T0316 1997 DU

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

THESE

présentée par

Christophe MULLER

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

l'Université Joseph Fourier - Grenoble I

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1990)

SPECIALITE : PHYSIQUE

TRANSITION ORDRE-DESORDRE ET CONDUCTIVITE ANIONIQUE DANS LES COMPOSES $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$, Me = Co, Fe

Soutenue le *12 juillet 1996* devant la Commission d'Examen :

D. RAOUX	*Président*
G. MAIRESSE	*Rapporteur*
B. MALAMAN	*Rapporteur*
A.J. DIANOUX	*Examinateur*
J. FOULETIER	*Examinateur*
J. VICAT	*Examinateur*
M. ANNE	*Examinateur*

Thèse préparée au sein du Laboratoire de Cristallographie
Centre National de la Recherche Scientifique - CNRS
BP 166X - F - 38042 Grenoble Cedex 09

Blegt

"Le grand Courage c'est encore de tenir les yeux ouverts sur la lumière comme sur la mort"

Albert CAMUS,
L'Envers et l'Endroit,
Amour de vivre

A mon Père,

"Je dois tout à mon père avant qu'à ma maîtresse :
Que je meure au combat, ou meure de tristesse,
Je rendrai mon sang pur comme je l'ai reçu"

Pierre CORNEILLE,
Le Cid,
Acte I, Scène 6

Je dédie ces quelques pages

A ma Mère,
A Karine,
A Caroline et Julien,
A Pépita, Pierre et Fabien

qui m'ont apporté affection, soutien et réconfort
tout au long de la rédaction de ce mémoire.

Le travail présenté dans ce mémoire a été conçu et réalisé au Laboratoire de Cristallographie du CNRS de Grenoble, dirigé par Mr Denis RAOUX. Je profite de l'occasion qui m'est donnée pour le remercier de m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire, et d'avoir accepter la Présidence de la Commission d'Examen.

Un Doctorat est avant tout une formation à la recherche et par la recherche, dont le principal guide est le Directeur de thèse. Cette lourde tâche a été assumée avec efficacité, rigueur et humanisme par Mr Michel ANNE. Jour après jour, il m'a transmis sa passion pour la recherche, et a toujours su m'écouter et respecter ma liberté d'initiative. Je lui adresse ici ma sincère et profonde reconnaissance. J'espère qu'il nous sera donné, dans l'avenir, l'occasion de travailler à nouveau ensemble.

Je remercie chaleureusement Mr Gaëtan MAIRESSE, Professeur à l'ENSC de Lille et membre du Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide de Villeneuve D'Ascq, pour m'avoir fait partager son expérience et son engouement pour les BIMEVOX. Je lui suis d'autant plus reconnaissant qu'il a aussi accepté d'être rapporteur de cette thèse.

J'adresse mes remerciements sincères à Mr Bernard MALAMAN, Professeur à l'Université Poincaré de Nancy et membre du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Vandœuvre-les-Nancy, qui a également été rapporteur de ce travail. J'aurai beaucoup de plaisir à poursuivre notre collaboration.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr Jacques FOULETIER, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble et membre du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de Saint-Martin d'Hères, pour son enthousiasme et son aide active tout au long de mon travail de thèse. Sa présence dans la Commission d'Examen m'honore particulièrement.

Je remercie, pour leur participation à la Commission d'Examen de cette thèse, Messieurs Albert José DIANOUX de l'Institut Laue-Langevin, et Jean VICAT Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble.

Pour leur participation directe ou indirecte à ce travail de thèse, je tiens à remercier tout particulièrement :

- ☞ *Jacques FOULETIER du Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces de Saint-Martin d'Hères ;*
- ☞ *Sylvie LAZURE, Gaëtan MAIRESSE, et Rose-Noëlle VANNIER du Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide de Villeneuve D'Ascq;*
- ☞ *Gérard LE CAER, Bernard MALAMAN et Richard WELTER du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de Vandœuvre-les-Nancy ;*
- ☞ *Michel FERRAND et Bachir OULADDIAF de l'ILL à Grenoble ;*
- ☞ *Michel BONNET et Eric RESSOUCHE du DRFMC/MDN du CEN de Grenoble ;*
- ☞ *Robert CORTES du LURE à Orsay ;*
- ☞ *Alain MICHALOWICZ du Laboratoire de Physique des Milieux Désordonnés de Créteil ;*

☞ *Daniel ABERDAM, Daniel CHATEIGNER, Jean-Louis HAZEMANN, Alain IBANEZ, Silke LIESERT, Yvonne SOLDO et Jean-Louis SOUBEYROUX du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble ;*

☞ *Patricia de RANGO et Robert TOURNIER du Laboratoire MATFORMAG de Grenoble.*

J'exprime ma profonde reconnaissance à Etienne PERNOT, mon brillant prédécesseur, qui a assuré le passage de flambeau. Avec beaucoup de patience, il m'a fait partager son expérience sur la problématique des matériaux étudiés.

De M^me^ Madeleine BACMANN, j'ai pu apprécier la disponibilité et la constante bonne humeur. Elle a été d'un grand soutien scientifique et moral tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie également M^r^ Pierre STROBEL et Frédéric LECRAS, membres de l'équipe "Conducteurs Ioniques" à laquelle j'ai appartenu.

Je pense ici aux enseignants tels que M^me^ Yvette LEFUR, et Messieurs Gaëtan PATRAT et André COLLOMB, dont l'aide et le soutien m'ont permis d'assurer mon service d'enseignement.

J'adresse mes remerciements les plus sincères aux techniciens, aux ingénieurs et aux secrétaires pour leur gentillesse et leurs qualités humaines. Je pense tout particulièrement à Maurice PERROUX, à Marie-France GORIUS et aux informaticiens qui m'ont "dépanné" bon nombre de fois.

Je tiens également à exprimer ma gratitude aux membres du conseil de Laboratoire qui m'ont entouré pendant deux ans. Je livre à votre esprit curieux une compil' non-exhaustive des principaux acteurs de ces conseils :

The Big Boss (quelle allURE !!) ; Classman, membre du duo de chic et de choc ; "Alessimone !!" ; Al Cappone ; J = L.S ou Couplage Spin-Orbite ; The green hedgehog (fidèle adhérant de la FRAPMOA) ou bien notre Pierre précieux : la strobelite ; "Toner is low" ou tonnerre de Brest ou encore coup de tonnerre ; le moustachu piézoélectrique qui fait des étincelles dès qu'on lui applique une contrainte (ne lui parlez pas de Vigipirate !!) membre du D.A.F.S. (Département pour l'Abolition de la Féodalité et de la Seigneurie), également surnommé le moustachuchoteur et "anomalous and dispersive" moustaches ; le technicien de la rondelle de saucisson ou le cyclo-touriste de l'E.S.R.F. ("le vélo c'est rigolo !") ; Barberousse, l'homme dont la barbe fait penser qu'il ne sait raser que les surfaces et dont l'incidence sur le labo est loin d'être rasante ; Bodou1-Savoua ; le fervent défenseur de l'O.N.L. (Office National pour la Langouste) et créateur du fameux composé 2A51NP-diméthyloxaloacetate dicyclopentadiène de benzoate perhydroanthracènes décarboxilés dextro-rotatory paracyclophane hydrolysé, qui est également la "masse"cotte des moments dipolaires ; Le Grand Magnet-tout ce qui bouge ou encore the magnetism master ; Miss and Mister Mac ; Ô mon grand Maître ; le monocristalentueux roi des quatre-cercles ; le thermocouple argoumel/geaymonel.

J'adresse un grand merci à tous les thésards ou ex-thésards du Laboratoire, qui ont fait régné une ambiance chaleureuse et dynamique pendant les années passées parmi eux.

Je tiens à remercier en particulier Aude, Fabienne, et Fred qui ont supporté mes sarcasmes et mes coups de folie pendant toutes ces années.

Enfin, je remercie sincèrement Messieurs PICHANT et JAUDON qui m'ont conseillé pour la mise en page de ce mémoire, et qui ont assuré, avec la plus grande efficacité, sa reproduction.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE 1

LES BIMEVOX : ETAT DE L'ART

Introduction - 3 -
Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 1 - 8 -

CHAPITRE 2

ELABORATION DES MATERIAUX

A. Diagrammes de phase - 11 -
B. Synthèse des échantillons polycristallins : mode opératoire - 13 -
C. Synthèse des monocristaux - 14 -
C.1. ✦ Choix de l'équipement - 14 -
C.2. ✦ Mode opératoire - 14 -
C.2.1. Composition du flux - 14 -
C.2.2. Recherche d'un profil thermique optimal - 15 -
C.2.3. Essais d'amélioration de la croissance cristalline - 16 -
C.3. ✦ Résultats des synthèses - 17 -
C.4. ✦ Conclusion - 19 -
Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 2 - 20 -

CHAPITRE 3

MAGNETISME ET VIBRATIONS DE RESEAU

A. Mesures magnétiques - 23 -

A.1. ✦ Principe des mesures - 23 -

A.2. ✦ Mesures sur les composés substitués - 23 -

A.2.1. Mesures sur des échantillons polycristallins non orientés - 24 -

A.2.2. Mise en évidence d'un ordre antiferromagnétique sur le composé BIFEVOX.20% - 25 -

A.2.3. Mesures sur des échantillons orientés de BICOVOX.15% - 26 -

B. Thermodiffractométrie des neutrons à basse température - 29 -

B.1. ✦ Méthodes expérimentales - 29 -

B.1.1. Conditions expérimentales - 29 -

B.1.2. Méthode d'affinement - 29 -

B.2. ✦ Vibrations et dilatation thermique - 30 -

B.2.1. Description qualitative des diagrammes de diffraction - 30 -

B.2.2. Evolution des paramètres de maille - 31 -

B.2.3. Evolution des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques - 34 -

C. Spectroscopie Mössbauer - 38 -

C.1. ✦ Principe - 38 -

C.1.1. Absorption résonnante des rayons γ - 38 -

C.1.2. Dispositif expérimental - 39 -

C.1.3. Les structures hyperfines - 40 -

C.2. ✦ Enrichissement des échantillons - 42 -

C.3. ✦ Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe - 42 -

C.3.1. Résultats expérimentaux - 42 -

C.3.2. Etat paramagnétique ($T > 20$ K) - 44 -

C.3.3. Etat magnétique ($T < 20$ K) - 49 -

C.4. ✦ Conclusion - 52 -

D. Synthèse - 53 -

Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 3 - 54 -

CHAPITRE 4

MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

A. Mesures par spectroscopie d'impédance - 59 -

A.1. ✦ Principe - 59 -

A.1.1. Schéma électrique équivalent - 59 -

A.1.2. Diagrammes d'impédance - 60 -

A.1.3. Domaine d'ionicité - 61 -

A.2. ✦ Description expérimentale - 62 -

B. Mesures de conductivité sur monocristaux - 64 -

B.1. ✦ Introduction - 64 -

B.2. ✦ Mesure de la conductivité parallèle - 65 -

B.2.1. Comparaison des conductivités selon la nature chimique du substituant - 65 -

B.2.2. Courbure de la conductivité - 67 -

B.2.3. Distribution cationique - 68 -

B.2.4. Anisotropie de la conductivité - 71 -

B.3. ✦ Conclusion - 71 -

C. Texturation de céramiques - 72 -

C.1. ✦ Préparation des échantillons - 72 -

C.1.1. Application d'un champ magnétique - 72 -

C.1.2. Application d'une pression uniaxiale - 72 -

C.1.3. Application d'un champ magnétique et d'une pression uniaxiale - 73 -

C.2. ✦ Analyse de texture - 73 -

C.2.1. Méthode expérimentale - 73 -

C.2.2. Objectifs des analyses de texture - 74 -

C.2.3. Analyse des différentes figures de pôle - 75 -

C.2.4. Conclusion - 78 -

C.3. ✦ Caractérisation électrique - 78 -

C.3.1. Diagrammes d'Arrhénius - 78 -

C.3.2. Diagrammes d'impédance - 81 -

C.4. ✦ Bilan et perspectives - 82 -

D. Détermination du nombre de transport électronique - 83 -

D.1. ✦ Evolution de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène - 83 -

D.2. ✦ Nombre de transport électronique - 85 -
D.3. ✦ Bilan et perspectives - 86 -
E. Synthèse - 87 -
Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 4 - 89 -

CHAPITRE 5

CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA TRANSITION DE PHASE $\gamma \leftrightarrow \gamma'$

A. La diffraction des rayons X et des neutrons sur poudres - 93 -
A.1. ✦ Que peut apporter la diffraction sur poudres ? - 93 -
A.1.1. Qu'est-ce qu'une poudre ? - 93 -
A.1.2. A quelles informations a-t-on accès à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction d'une poudre - 93 -
A.1.3. Conclusion - 102 -
A.2. ✦ Méthodes d'ajustement de profils - 102 -
A.2.1. Ajustement de profil total par contrainte de maille ("pattern matching") - 102 -
A.2.2. Affinement de structure par ajustement du profil total - 103 -
A.2.3. Affinement en mode séquentiel - 105 -
A.2.4. Ajustement individuel des profils expérimentaux - 106 -
B. Description cristallographique des phases γ et γ' - 107 -
B.1. ✦ La phase γ - 107 -
B.2. ✦ La phase γ' - 108 -
C. Caractérisation cristallographique de la phase γ' - 109 -
C.1. ✦ Effets de la vitesse de refroidissement sur la transition de phase $\gamma \rightarrow \gamma'$ pour le composé substitué au fer - 109 -
C.1.1. Méthodes expérimentales - 109 -
C.1.2. Mise en évidence de distorsions cristallographiques - 110 -
C.1.3. Effet sur l'établissement de l'ordre - 112 -
C.2. ✦ Confirmation des distorsions par diffraction des rayons X à très haute résolution - 114 -
C.2.1. Méthode expérimentale - 114 -
C.2.2. Méthode d'affinement - 115 -
C.2.3. Résultats des affinements - 116 -

C.3. ✦ Mise en évidence, par diffraction des neutrons, d'une modification du vecteur de propagation - 118 -
C.3.1. Refroidissement rapide (-20 K/h) - 118 -
C.3.2. Refroidissement lent (-3 K/h) - 119 -
C.4. ✦ Conclusion - 119 -
D. Thermodiffractométrie des neutrons à haute température - 121 -
D.1. ✦ Intérêts de la thermodiffractométrie - 121 -
D.2. ✦ Thermodiffractométrie sur le composé substitué au cobalt - 121 -
D.2.1. Méthodes expérimentales - 121 -
D.2.2. Analyse qualitative des diagrammes de diffraction - 123 -
D.2.3. Ajustement du profil total - 127 -
D.2.4. Ajustement individuel des réflexions - 134 -
D.3. ✦ Thermodiffractométrie sur le composé substitué au fer - 142 -
D.3.1. Méthodes expérimentales - 142 -
D.3.2. Analyse qualitative des diagrammes de diffraction - 143 -
D.3.3. Ajustement du profil total - 144 -
D.3.4. Ajustement individuel des réflexions - 146 -
E. Synthèse - 151 -
Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 5 - 154 -

CHAPITRE 6

DIFFRACTION DES NEUTRONS SUR MONOCRISTAL

A. Conditions expérimentales - 159 -
B. Affinement de la structure - 160 -
C. Discussion - 163 -
C.1. ✦ Résultats - 163 -
C.2. ✦ Environnement du bismuth - 164 -
C.3. ✦ Substitution du vanadium par le bismuth - 165 -
C.4. ✦ Stœchiométrie en oxygène - 166 -
C.5. ✦ Les chemins de diffusion - 166 -

D. Synthèse - 168 -
Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 6 - 170 -

CHAPITRE 7

ETUDES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X

A. La spectroscopie d'absorption X - 173 -

A.1. ✦ Un peu d'histoire... - 173 -

A.2. ✦ Principe - 173 -

A.3. ✦ Le XANES - 175 -

A.3.1. Détermination de la valence de l'ion absorbeur - 176 -

A.3.2. Détermination de la coordination et de la géométrie du site de l'atome absorbeur - 176 -

A.4. ✦ L'EXAFS - 177 -

A.4.1. Formulation mathématique de l'EXAFS - 177 -

A.4.2. Extraction du signal EXAFS - 180 -

A.4.3. Exploitation du signal EXAFS - 183 -

B. Considérations expérimentales - 187 -

B.1. ✦ Dispositif expérimental - 187 -

B.2. ✦ Les échantillons étudiés - 188 -

B.2.1. Recuit des échantillons - 188 -

B.2.2. Préparation des échantillons et procédure expérimentale - 188 -

C. Etude au seuil K du vanadium - 189 -

C.1. ✦ Etude des spectres XANES - 189 -

C.1.1. Conditions expérimentales - 189 -

C.1.2. Normalisation et dérivation des spectres XANES - 189 -

C.1.3. Résultats des traitements - 190 -

C.2. ✦ Etude des spectres EXAFS - 193 -

C.2.1. Visualisation des spectres et extraction des oscillations EXAFS - 193 -

C.2.2. Transformées de Fourier - 194 -

C.2.3. Transformées de Fourier inverses - 195 -

C.2.4. Simulation et affinement des modèles - 196 -

C.3. ✦ Conclusion - 202 -

D. Etude au seuil L_{III} du bismuth - 206 -

D.1. ✦ Etude des spectres XANES - 206 -

D.1.1. Visualisation des spectres - 206 -

D.1.2. Confirmation de la valence 3+ du bismuth - 206 -

D.2. ✦ Etude des spectres EXAFS - 208 -
D.2.1. Visualisation des spectres et extraction des oscillations EXAFS - 208 -
D.2.2. Transformées de Fourier - 209 -
D.2.3. Simulation - 210 -
D.3. ✦ Conclusion - 218 -
E. EXAFS au seuil K du fer - 219 -
E.1. ✦ Visualisation des spectres et extraction des oscillations EXAFS - 219 -
E.2. ✦ Ajustement des spectres filtrés - 220 -
E.2.1. Analyse de la référence - 220 -
E.2.2. Analyse du composé BIFEVOX.20% - 222 -
E.3. ✦ Conclusion et rapprochement avec les résultats de spectroscopie Mössbauer - 223 -
F. Synthèse - 224 -
Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 7 - 227 -

CHAPITRE 8

DIFFUSION QUASIELASTIQUE DES NEUTRONS

A. Aspects fondamentaux de la diffusion quasiélastique des neutrons - 231 -
A.1. ✦ Diffusion des neutrons - 231 -
A.2. ✦ Diffusion inélastique et quasiélastique - 233 -
A.3. ✦ Loi de diffusion incohérente - 233 -
A.3.1. Décomposition en mouvements indépendants - 233 -
A.3.2. Diffusion quasiélastique incohérente - 234 -
A.4. ✦ Loi de diffusion cohérente - 236 -
B. Diffusion à longue distance - 238 -
B.1. ✦ Méthodes expérimentales - 238 -
B.1.1. Description du spectromètre - 238 -
B.1.2. Préparation de l'échantillon - 239 -
B.1.3. Analyse des spectres - 239 -
B.2. ✦ Scan élastique - 240 -
B.3. ✦ Exploitation des spectres - 241 -
B.3.1. Description qualitative des spectres - 241 -
B.3.2. Extraction du signal quasiélastique - 242 -

C. Mouvements localisés - 243 -
C.1. ✦ Méthodes expérimentales - 243 -
C.1.1. Description du spectromètre - 243 -
C.1.2. Préparation de l'échantillon - 244 -
C.1.3. Analyse des spectres - 244 -
C.2. ✦ Expériences à $\lambda = 9$ Å - 244 -
C.3. ✦ Expériences à $\lambda = 5$ Å - 246 -
D. Détermination du facteur de structure statique de l'oxygène - 248 -
E. Modèles de diffusion et interprétation des résultats - 251 -
E.1. ✦ Loi de diffusion totale - 251 -
E.2. ✦ Diffusion à longue distance - 253 -
E.2.1. Loi de diffusion cohérente - 253 -
E.2.2. Comparaison avec les mesures de conductivité - 254 -
E.2.3. Détermination de la fréquence de saut correspondant à la diffusion à longue distance - 256 -
E.3. ✦ Mouvements localisés - 256 -
E.3.1. Loi de diffusion cohérente - 256 -
E.3.2. Ajustement du modèle - 257 -
E.3.3. Evolution du signal quasiélastique en fonction de la température - 258 -
F. Synthèse - 260 -
Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 8 - 262 -

SYNTHESE GENERALE

Synthèse générale - 267 -

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

Conclusions & perspectives - 273 -

א

CHAPITRE 1

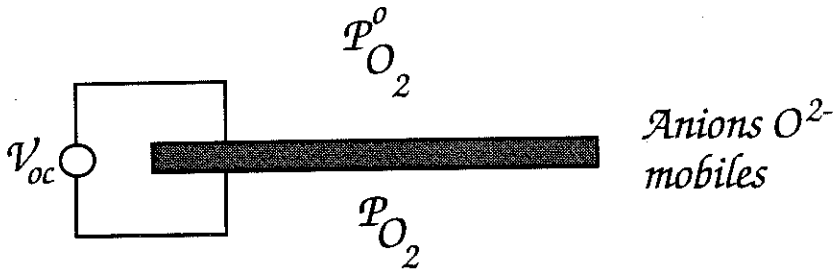
LES BIMEVOX : ETAT DE L'ART

"Les Sciences et les Arts ne sont que des observations sur la pratique : l'usage et la pratique ont précédé toutes les sciences et tous les arts ; mais les sciences et les arts ont ensuite perfectionné la pratique"

César CHESNEAU, Sieur DU MARSAIS

Dans le domaine des matériaux conducteurs ioniques présentant une forte conductivité par anions O^{2-} , les oxydes de zirconium et de bismuth stabilisés par des terres rares faisaient, jusqu'alors, figure de référence [1,2]. Compte tenu de leurs conditions d'utilisation difficiles (bonne conductivité à haute température), la recherche d'autres composés présentant des propriétés identiques, voire supérieures, s'est avérée être un enjeu technologique et économique important. Le champ d'application de tels matériaux est très large puisqu'ils sont utilisés notamment dans les piles à combustible, les capteurs à oxygène, et dans le pompage électrochimique de l'oxygène (figure 1.1) [3].

✏ *Capteur à oxygène* :



✏ *Pompe électrochimique à oxygène* :

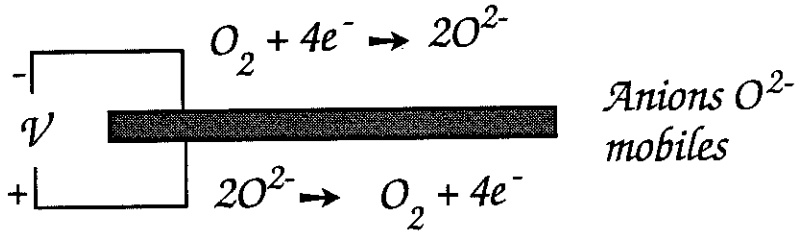


figure 1.1 : principes du capteur à oxygène, et de la pompe électrochimique à oxygène.

L'électrolyte, utilisé comme capteur à oxygène, sépare deux milieux de pressions partielles d'oxygène différentes, dont l'une est connue ($P^0_{O_2}$). La différence de potentiel chimique donne naissance à une force électromotrice (f.e.m.) V_{oc} aux bornes de l'électrolyte. La mesure de cette f.e.m. permet de calculer la pression partielle inconnue P_{O_2} à partir de la loi de *Nernst* [3] :

$$V_{oc} = t_0 \frac{RT}{4F} Ln(\frac{P_{O_2}}{P^o_{O_2}})$$

Lorsque l'électrolyte est utilisé pour le pompage électrochimique de l'oxygène, on applique une différence de potentiel V qui assure la migration des anions d'un milieu vers l'autre.

Parmi les composés susceptibles de concurrencer les oxydes de zirconium ou de bismuth, il y a le composé formulé $Bi_2VO_{5,5}\square_{0,5}$ synthétisé presque simultanément par A.A. Bush et coll., et F. Abraham et coll. [4,5]. Ce matériau possède une structure dérivant de celle de la phase d'Aurivillius Bi_2MoO_6, décrite comme un empilement, selon l'axe cristallographique $\vec{c}$, de feuillets Bi_2O_2 entre lesquels s'intercalent des couches d'octaèdres perovskite MoO_6 (figure 1.2). La substitution complète des cations Mo^{6+} par les ions V^{5+} conduit à ce nouveau matériau lacunaire en oxygène.

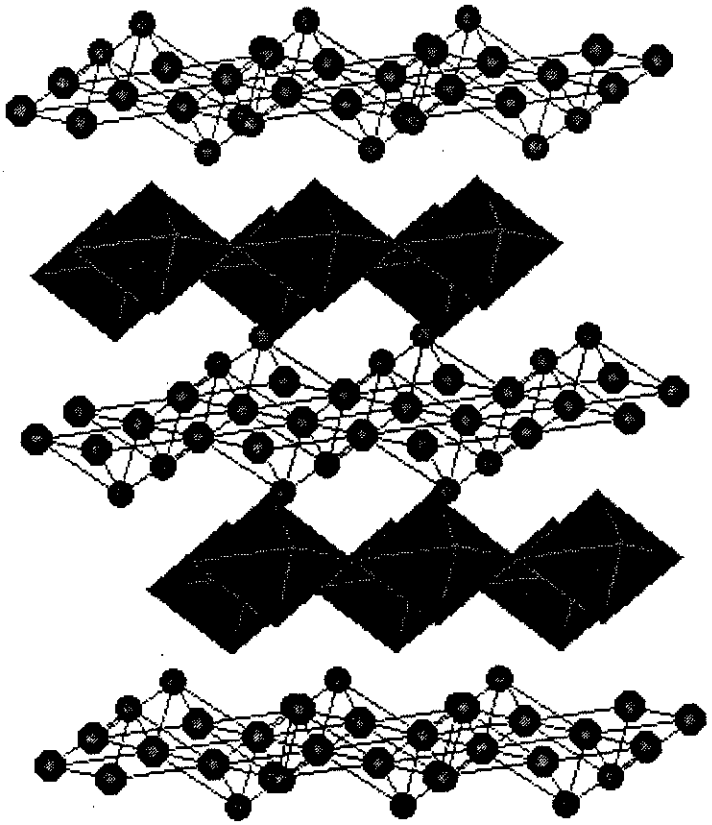


figure 1.2: structure bidimensionnelle du composé Bi_2MoO_6.

Le composé $Bi_4V_2O_{11}$ présente trois phases α, β et γ dans un domaine de température allant de 300 K à 1160 K. La phase γ haute température est la meilleure conductrice et présente une conductivité anionique de 0,1 $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ à 900 K, avec une énergie d'activation de 0,17 eV [5,6].

Une étude approfondie menée par E. Pernot et coll. a montré que la phase α basse température est de symétrie monoclinique et présente une surstructure imposant la multiplication par 6 du paramètre de maille a [7]. La phase β, elle, a une symétrie orthorhombique et présente une surstructure 2a, b, c. Enfin, la phase γ haute température est de symétrie quadratique et ne présente pas de surstructures.

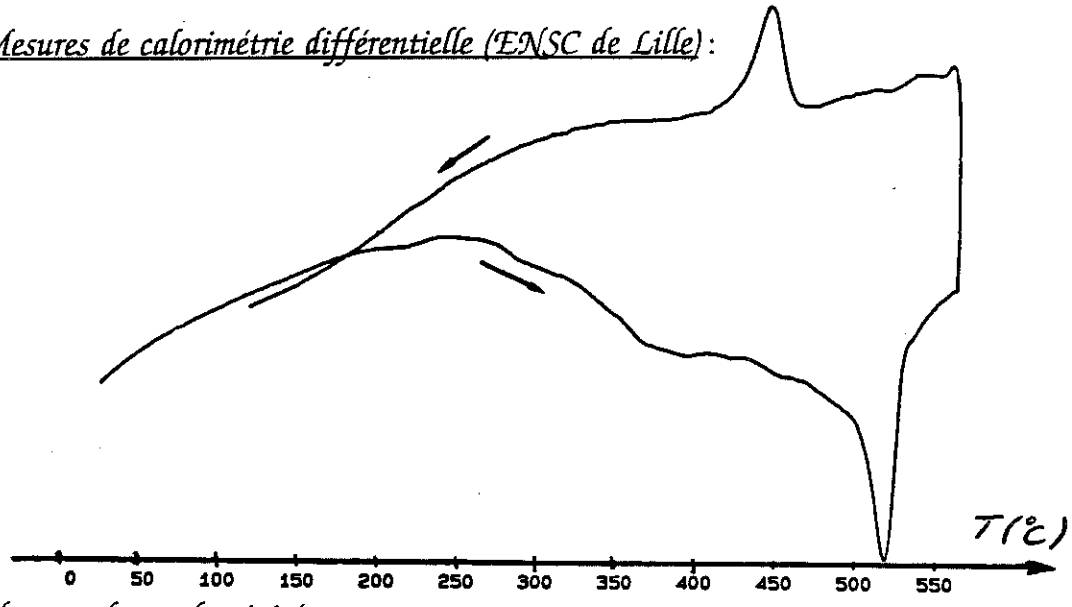
Comme dans les oxydes de zirconium et de bismuth, la substitution partielle des cations V^{5+} par des ions Me iso- ou aliovalents permet de stabiliser à température ambiante la phase γ très bonne conductrice [8,9]. On obtient ainsi une nouvelle famille de composés de formule $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$ appelés *BIMEVOX*, et où x représente le taux de substitution.

En relation avec la nature chimique de l'élément Me, la valeur du taux de substitution conditionne le domaine de stabilisation de la phase γ. Généralement, lorsque x est supérieur ou égal à 10%, on stabilise la phase γ quel que soit le cation substituant [8].

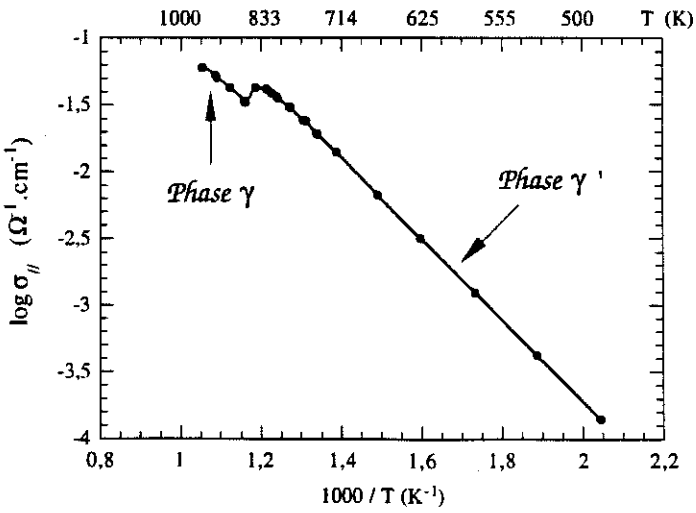
Dans ce travail, on s'est attaché à l'étude des composés substitués au cobalt et au fer, avec des taux de substitution compris entre 10% et 20% de façon à stabiliser la phase γ. Ces composés de formules $Bi_4(V_{0,85}Co_{0,15})_2O_{11-\delta}$ et $Bi_4(V_{0,8}Fe_{0,2})_2O_{11-\delta}$ sont nommés *BICOVOX.15%* et *BIFEVOX.20%*. La substitution du vanadium par des métaux de transition tels que le cobalt et le fer avait pour but de mettre en évidence un éventuel ordre magnétique en relation avec une distribution cristallographique ordonnée des cations substituants sur les sites du vanadium.

Ces composés présentent une transition vers 800 K entre la phase γ haute température et la phase plus basse température γ '. Cette transition est mise en évidence par des techniques expérimentales différentes :

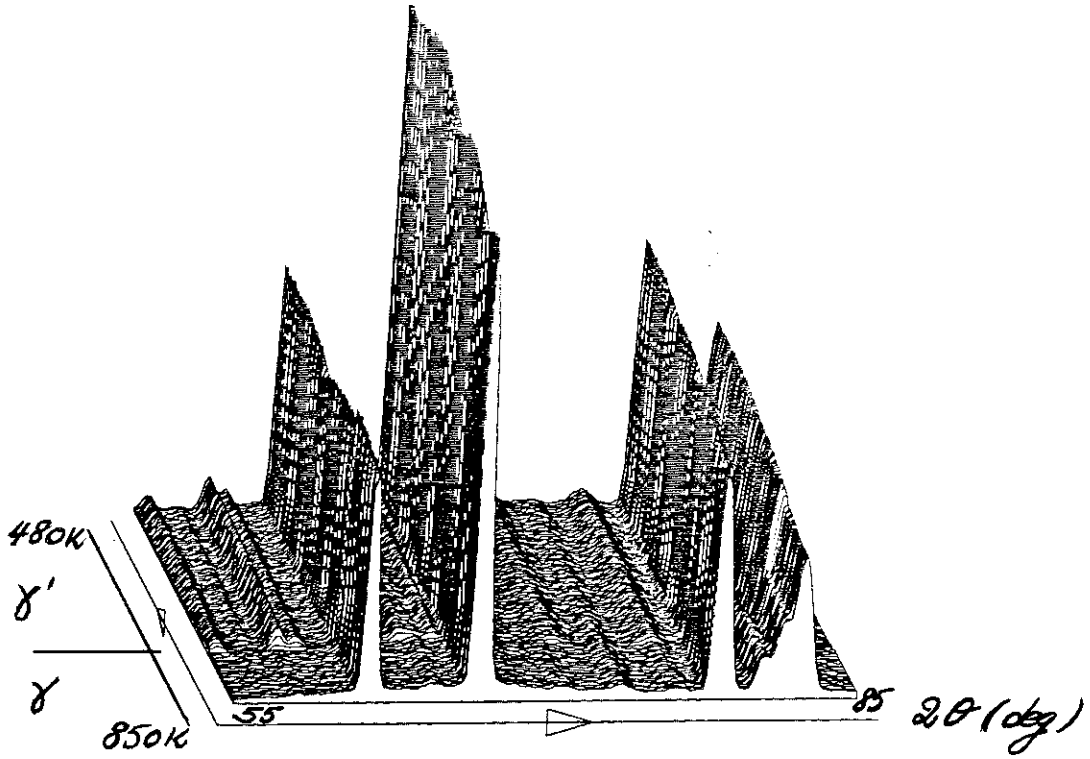
✏ *Mesures de calorimétrie différentielle (ENSC de Lille)* :



✏ *Mesures de conductivité* :



☞ *Thermodiffractométrie des neutrons à haute température* :



La phase γ est de symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$) et a pour paramètre de maille a = b ≈ 3,92 Å, et c ≈ 15,50 Å. La phase γ ' se distingue de la phase γ par la présence de modulations apparemment commensurables avec le réseau moyen et décrites par le vecteur de propagation $\vec{q} = {}^{1}/_{3}(m\vec{a}^{*} + n\vec{b}^{*})$ (figure 1.3).

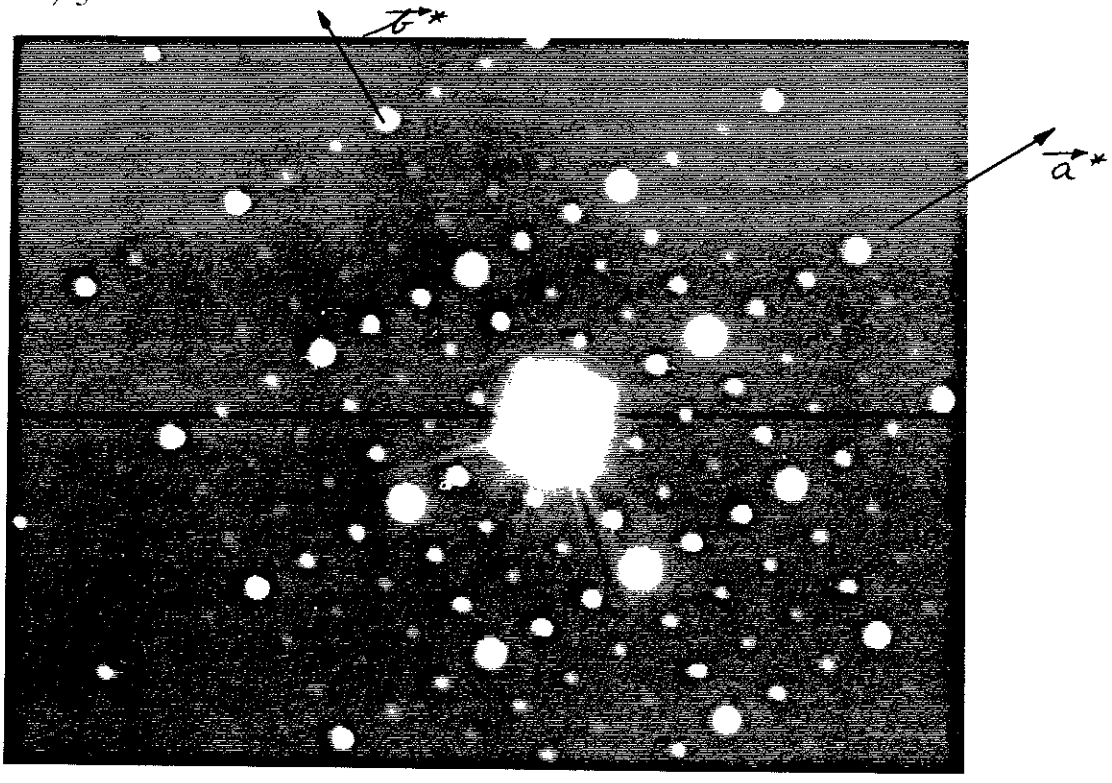


figure 1.3 : cliché de diffraction électronique (*ENSC de Lille*).

La non-linéarité des courbes de conductivité électrique en fonction de la température observée par E.Pernot et coll., a été interprétée comme étant due à l'existence de domaines ordonnés dans la phase γ ' [7,10]. Cette phase peut donc être considérée comme la superposition de *domaines ordonnés* dans lesquels s'établit un ordre entre les lacunes d'oxygène, et d'une matrice *désordonnée* de type phase γ.

En fait, la structure cristallographique de la phase γ ' est très dépendante de la vitesse de refroidissement au passage de la transition de phase γ ↔ γ '. Il était donc essentiel d'étudier cette transition entre la phase γ ' *ordonnée* et la phase γ *désordonnée*, et notamment sa relation avec l'évolution, en fonction de la température, des longueurs de cohérence des domaines ordonnés présents dans la phase γ '.

La structure partiellement désordonnée de ces matériaux est liée à la présence de lacunes d'oxygène et à la diffusion des anions O^{2-} dans le réseau cristallin. Dès lors, le principal problème est la localisation des atomes d'oxygène. La *diffraction des neutrons* est donc une technique intéressante puisque la longueur de diffusion cohérente de l'oxygène permet une détermination précise des densités nucléaires.

Une collecte des intensités de diffraction des neutrons sur monocristal a permis de mettre en évidence des *chemins de diffusion* de l'oxygène, et de donner des informations importantes sur la structure des composés.

La thermodiffractométrie des neutrons à haute température a été un moyen efficace de caractériser *in situ* la transition de phase. Cette étude a permis de suivre l'influence de la transition sur les caractéristiques cristallographiques du matériau.

Des études spectroscopiques telles que l'*EXAFS*, la spectroscopie *Mössbauer*, la *diffusion quasiélastique des neutrons*, la *spectroscopie d'impédance* ont été menées dans le but d'étudier la relation entre les propriétés de conductivité anionique et la présence des deux phases cristallographiques γ et γ '.

Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 1

[1] *Recents developments in perovskite-based oxide ion conductors.*
K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, Hans-Conrad zur Loye, Solid State Ionics, **82** (1995) 215.

[2] *Recents developments in oxide ion conductors : Aurivillius phases.*
K.R. Kendall, C. Navas, J.K. Thomas, Hans-Conrad zur Loye, Chem. Mater., **8** (1996) 642.

[3] *Oxide ion electrolytes.*
J.B. Goodenough, A. Manthiram, M. Paranthaman, Y.S. Zhen, Mat. Sci. and Eng., **B12** (1992) 357.

[4] *Crystals of the new phase $Bi_4V_2O_{11}$ in the Bi_2O_3-V_2O_5 system.*
A.A. Bush, Y.N. Venevtsev, Russ. J. Inorg. Chem., 31(5) (1986) 769.

[5] *Phase transitions and ionic conductivity in $Bi_4V_2O_{11}$ an oxide with a layered structure.*
F. Abraham, M.F. Debreuille-Gresse, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, **28/30** (1988) 529.

[6] *Thermal behaviour of $Bi_4V_2O_{11}$: X-ray diffraction and impedance spectroscopy studies.*
R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, Solid State Ionics, **78** (1995) 183.

[7] *Relations entre synthèse, structure et conductivité dans $Bi_4V_2O_{11}$ et ses substitués (Cu, Ni).*
E. Pernot, Thèse, Université J. Fourier de Grenoble I (1994).

[8] *Bismuth-based oxide conductors. Novel structural and electrical features.*
G. Mairesse, *Fast ion transport in solids*, édité par B. Scrosati, Kluver Acad. Publ., (1993) 271.

[9] *Nouvelles phases d'Aurivillius conductrices bidimensionnelles par ions oxydes.*
R.N. Vannier, Thèse, Université de Lille (1992).

[10] *Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $Bi_4V_2O_{11}$ compounds.*
E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, **70/71** (1994) 259.

CHAPITRE 2

ELABORATION DES MATERIAUX

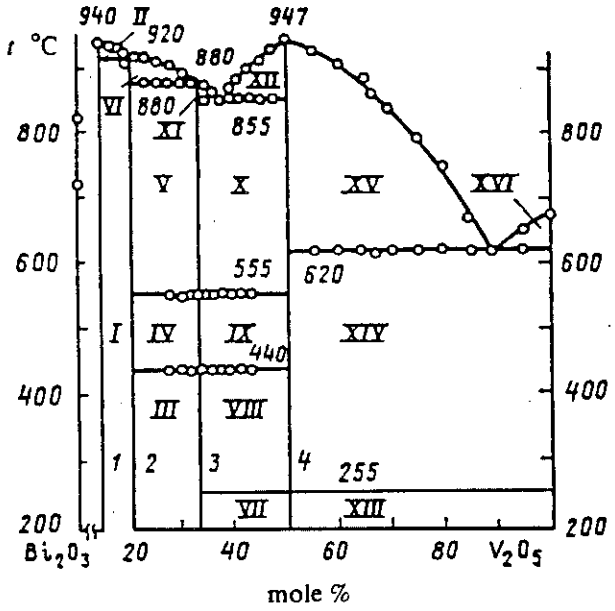
Ce chapitre a pour but de préciser les conditions expérimentales requises pour la synthèse d'échantillons polycristallins et de monocristaux. Les diverses expériences de caractérisation qui seront présentées dans ce mémoire ont nécessité des quantités importantes d'échantillons polycristallins et des monocristaux de grande taille.

"L'œuvre d'art, au même titre d'ailleurs que tel fragment de la vie humaine considérée dans sa signification la plus grave, me paraît dénuée de valeur si elle ne présente pas la dureté, la rigidité, la régularité, le lustre de toutes ses faces extérieures, intérieures, du cristal"

André BRETON

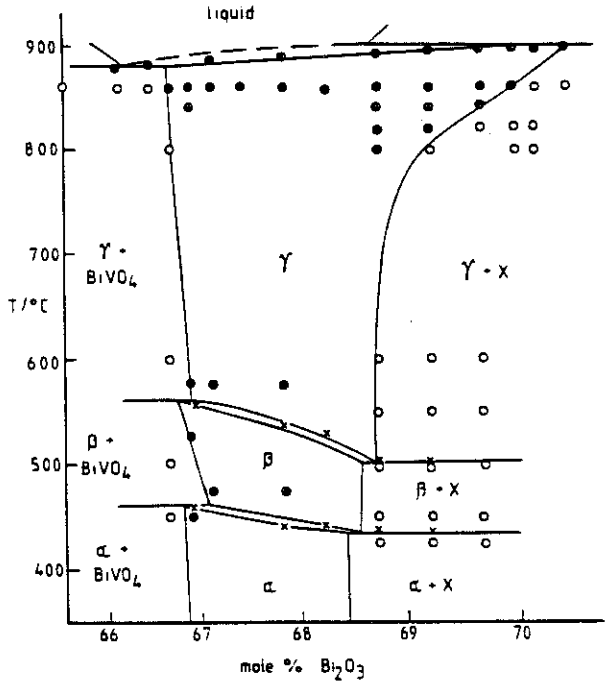
A. Diagrammes de phase

Les protocoles de synthèse des échantillons (mono- ou polycristallins) ont été définis à partir du diagramme de phase binaire Bi_2O_3-V_2O_5 établi pour la première fois en 1987 par Y.N. Blinovskov et coll. [1] (figure 2.1), et précisé récemment par C.K. Lee et coll. [2] (figure 2.2).



Equilibrium diagram of the Bi_2O_3–V_2O_5 system in in the range 14–100 mole % V_2O_5: *I*) $Bi_{12}V_2O_{23}$, 2) $Bi_8V_2O_{17}$, 3) $Bi_4V_2O_{11}$, 4) $BiVO_4$. *I*) $Bi_{12}V_2O_{23}$ + $Bi_8V_2O_{17}$; *II*) $Bi_{12}V_2O_{23}$ + *L*; *III*) $Bi_8V_2O_{17}$ + α-$Bi_4V_2O_{11}$; *IV*) $Bi_8V_2O_{17}$ + β-$Bi_4V_2O_{11}$; *V*) $Bi_8V_2O_{17}$ + γ-$Bi_4V_2O_{11}$; *VI*) $Bi_8V_2O_{17}$ + *L*; *VII*) α-$Bi_4V_2O_{11}$ + α-$BiVO_4$; *VIII*) α-$Bi_4V_2O_{11}$ + β-$BiVO_4$; *IX*) β-$Bi_4V_2O_{11}$ + β-$BiVO_4$; *X*) γ-$Bi_4V_2O_{11}$ + β-$BiVO_4$; *XI*) γ-$Bi_4V_2O_{11}$ + *L*; *XII*) β-$BiVO_4$ + *L*; *XIII*) α-$BiVO_4$ + V_2O_5; *XIV*) α-$BiVO_4$ + V_2O_5; *XV*) β-$BiVO_4$ + *L*; *XVI*) V_2O_5 + *L*.

figure 2.1 : diagramme de phase proposé par Y.N. Blinovskov et coll.



Stoichiometry–stability of $Bi_4V_2O_{11}$ solid solutions: (⊗) melting temperatures of pellets; (×) DTA transition temperatures on heating; (●) single phase and (○) multiphase samples, as shown by X-ray powder diffraction on quenched samples. The identity of phase X is not known.

figure 2.2 : diagramme de phase précisé par C.K. Lee et coll.

Ces diagrammes montrent que le domaine de stabilité de la phase "$Bi_4V_2O_{11}$" s'élargit vers des compositions plus riches en bismuth, et que le composé $Bi_4V_2O_{11}$ est en équilibre avec la phase liquide à 1150 K environ.

En toute rigueur, la synthèse des composés substitués de formule $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$ nécessiterait la connaissance des diagrammes de phase ternaires Bi_2O_3-V_2O_5-Me_xO_z, où Me = Co, et Fe, et la détermination des limites des phases thermodynamiquement stables [3,4].

B. Synthèse des échantillons polycristallins : mode opératoire

Les échantillons polycristallins ou *poudres* sont obtenus par réaction à l'*état solide* des oxydes de base Bi_2O_3 (Aldrich 99,9 % décarbonaté à 870 K pendant 6 heures) et V_2O_5 (Aldrich 99,6 %), mélangés aux oxydes CoO (99+ % Aldrich) ou Fe_2O_3 (Ventron 99,9 %) selon la réaction suivante :

$$2Bi_2O_3 + (1-x)V_2O_5 + \begin{cases} 2xCoO \\ xFe_2O_3 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} Bi_4(V_{1-x}Co_x)_2O_{11-\delta} \\ Bi_4(V_{1-x}Fe_x)_2O_{11-\delta} \end{cases}$$

où δ dépend de x et de la valence du cation substituant.

Le protocole de synthèse établi par G. Mairesse et coll. comporte plusieurs étapes [4,5] :

⇨ les oxydes en *proportions stœchiométriques* sont mélangés, broyés et portés successivement, sous air ambiant, à des températures de 800 K, 900 K et 1000K. Ces températures restent inférieures à la température de solidus de façon à obtenir une diffusion en *phase solide*.

⇨ après chaque traitement (12 heures environ), le mélange trempé à l'air, est *broyé* dans un mortier d'agate de façon à casser les grains formés, et à *ré-homogénéiser* la préparation. On évite ainsi la formation de phases parasites.

⇨ après le dernier palier, le composé est refroidi à *-20 K/h* jusqu'à la température ambiante.

La pureté des échantillons est contrôlée par diffraction des rayons X (chambre Guinier-De Wolf, radiation K_α du cuivre). Les clichés obtenus permettent de vérifier l'absence de phases parasites telles que $BiVO_4$ ou les oxydes de départ (dans la limite de 1% environ).

C. Synthèse des monocristaux

La méthode de synthèse utilisée dérive de la méthode des flux [6,7]. Elle consiste à mélanger les oxydes de base en proportions appropriées, à les porter au dessus du liquidus, et à appliquer un refroidissement lent.

Ce qui suit a pour but de préciser les conditions de croissance nécessaires à la synthèse de cristaux de grande taille et présentant un minimum de défauts.

C.1. ✦ Choix de l'équipement

La synthèse de monocristaux impose le choix de l'équipement nécessaire à la croissance cristalline [7,8] :

⇨ *Le choix du creuset* : les températures élevées de solidus et de liquidus (cf figure 2.1 & 2.2) des composés synthétisés, et la présence de bismuth dans le flux ont imposé le choix d'un creuset en or (température de fusion de 1336 K, et excellente inertie chimique). Le platine, dont le point de fusion est élevé (2042 K), n'a pu être utilisé car il est susceptible de former, en cas de réduction partielle de l'oxyde de bismuth en bismuth métallique, un eutectique à basse température.

⇨ *Le choix du four* : le four employé est un four à moufles de géométrie rectangulaire, présentant une taille compatible avec le creuset, possédant une bonne isolation thermique, et donnant un accès facile au creuset. De plus, son environnement en matériaux réfractaires augmentant l'inertie thermique a permis d'obtenir une bonne stabilité de la température au niveau du creuset.

⇨ *Le choix du système de régulation thermique* : un contrôle précis de la température est essentiel à une croissance stable. Le système de régulation choisi est le système *CERBERE* (Licence CNRS Cristallographie) assurant une régulation au dixième de degré, et permettant des cycles de montée-descente reproductibles (respect des pentes et des températures de consigne).

C.2. ✦ Mode opératoire

C.2.1. Composition du flux

Les oxydes de base Bi_2O_3 (Ventron 99,8 %), V_2O_5 (Aldrich 99,6 %), et CoO (Aldrich) ou Fe_2O_3 (Ventron 99,9 %) ont été mélangés en respect avec la formule $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$. Le taux de substitution x était fixé à 0,15 pour le composé au cobalt, et à 0,20 pour le composé au fer.

Les diagrammes de phase présentés dans les figures 2.1 et 2.2 ont été utilisés en admettant que, aux taux de substitution considérés ici, l'addition de l'oxyde Me_xO_z perturbe peu les équilibres de phase au voisinage de la fusion.

Conformément au diagramme de phase ternaire Bi_2O_3-V_2O_5-CoO établi par S. Lazure et coll. et définissant le domaine de stabilité de la phase γ ', la synthèse de monocristaux à partir d'oxydes mélangés en *proportions stœchiométriques* conduit à une phase plus riche en bismuth [4].

C.2.2. Recherche d'un profil thermique optimal

Le profil thermique proposé est inspiré de la technique à température oscillante appliquée pour une des premières fois aux supraconducteurs à haute température critique $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [9]. Les objectifs principaux de ce profil sont de *minimiser* la nucléation multiple et de *favoriser* la croissance des germes les plus gros (la situation idéale étant la croissance d'un germe unique) par l'application d'oscillations thermiques [10,11].

Le profil thermique décrit dans la figure 2.3 présente trois températures importantes :

- ☞ T_{max} représentant la limite supérieure de la température appliquée (T_{max} = 1230 K)
- ☞ T_ℓ la température du liquidus ($T_\ell \approx 1180$ K $\pm$ 3 K).
- ☞ T_{min} représentant la limite inférieure de refroidissement (T_{min} = 1150 K).

Ce profil, dont la durée moyenne est de 8 jours, comprend plusieurs parties :

➪ *Portion AB* : stabilisation pendant 12 heures à la température T_{max} située à 50 K au dessus de T_ℓ. Cette étape a pour but d'assurer une parfaite *liquéfaction* du bain. Ceci est très important dans la mesure où d'éventuelles particules non dissoutes peuvent faire office de *centres de nucléation* lors de la cristallisation.

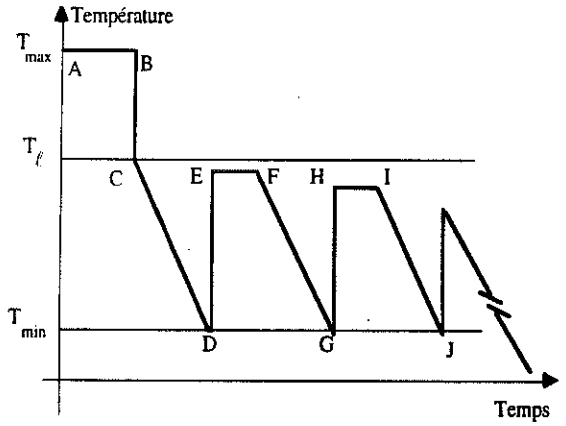


figure 2.3 : cycle thermique optimisé.

➪ *Portion BC* : descente rapide jusqu'à T_ℓ (- 20 K/h).

➪ *Portion CD* : descente *lente*, de l'ordre de -1 à -2 K/h, jusqu'à T_{min}. Lorsque le mélange est refroidi, plusieurs germes de la phase solide en équilibre avec le liquide à $T_{min} < T < T_\ell$ prennent naissance, et la vitesse lente de descente tend à *limiter* la nucléation multiple.

➪ *Portion DE* : remontée rapide ($\approx$ +50 K/h) jusqu'à la température du palier $T_p = T_\ell$ - 1 K.

⇨ *Portion EF* : le bain est maintenu à 1 K en dessous de T_ℓ pendant environ 2 heures, de façon à redissoudre les petits germes formés lors du premier refroidissement.

⇨ *Portion FG* : nouveau refroidissement lent jusqu'à T_{min} visant à poursuivre la croissance des gros germes déjà formés.

⇨ *Portion GH* : remontée rapide jusqu'à $T_p = T_\ell - 2$ K.

⇨ *Portion HI* : nouvelle stabilisation à $T_\ell - 2$ K, pendant 2 heures.

La suite du traitement thermique consiste à poursuivre les oscillations jusqu'à ce que $T_p = T_{min}$. Une fois ce point atteint, on procède à un refroidissement lent de -2 K/h jusqu'à 1070 K. Compte tenu de la transition de phase $\gamma \rightarrow \gamma'$ présente dans nos composés, une vitesse de -2 à -3 K/h environ a été appliquée au passage de cette transition. Les effets d'un tel refroidissement seront étudiés ultérieurement. Une fois cette transition dépassée, le bain est refroidi à *-20 K/h* jusqu'à la température ambiante. Ce dernier refroidissement évite les chocs thermiques.

C.2.3. Essais d'amélioration de la croissance cristalline

C.2.3.1. Profil de température en dents de scie

Les oscillations en température décrites sur la figure 2.3 ont été remplacées par un profil en "*dents de scie*". En effet, le système de régulation *CERBERE* utilisé, possède une commande *BOUCLE* très utile pour simplifier l'écriture des programmes décrivant des profils de température à caractère répétitif, et notamment pour réaliser une descente en "*dents de scie*" (figure 2.4).

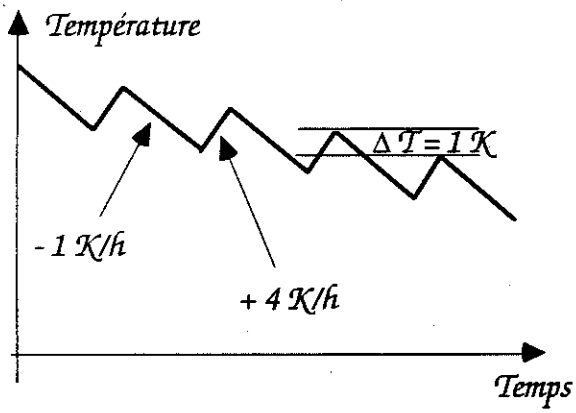


figure 2.4 : profil de température en "*dents de scie*".

Le cycle peut se résumer à une trentaine d'oscillations entre 1180 K et 1150 K, avec des pentes de *-1 K/h* et *+4 K/h* respectivement pour le refroidissement et le chauffage. A nouveau, le refroidissement lent favorise la germination, et le réchauffement assure une redissolution des germes les plus petits.

C.2.3.2. Méthode du creuset basculant

Il existe une méthode appelée "*tilting crucible method*" [7,10], dont le principe est schématisé sur la figure 2.5, qui permet de favoriser la croissance cristalline d'un germe. Lorsque la

phase est fondue, le creuset est basculé de façon à immerger le germe, puis refroidi lentement jusqu'à une température inférieure au liquidus. Le refroidissement lent se poursuit jusqu'à cristallisation d'une quantité appréciable de matière, après quoi le creuset est à nouveau basculé afin de *dégager* le cristal du reste du flux.

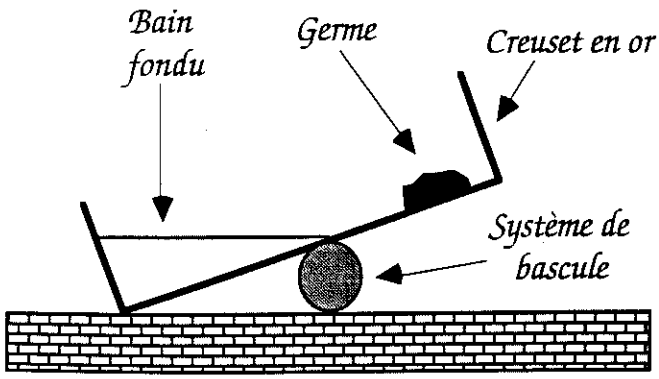


figure 2.5 : principe de la méthode du *creuset basculant*.

On s'est proposé d'adapter cette méthode au cas de nos synthèses. En fait, dans nos conditions de travail, un cristal synthétisé lors du premier refroidissement faisait office de germe. Par cette méthode, on voulait optimiser la croissance du *germe* par des apports successifs de matière. Le *basculement* du creuset s'opérait à chaque retour à la température T_{min} indiquée sur la figure 2.3.

C.2.3.3. Problème du gradient de température

Les gradients de température sont très difficilement maîtrisables à l'intérieur du four [7]. Afin d'éviter une *cristallisation aléatoire* liée aux fluctuations de température au niveau du creuset, une extrémité d'un fil de platine a été placée sur le fond extérieur du creuset, alors que son autre extrémité était amenée à l'extérieur du four. Le point *froid* ainsi crée sur le fond du creuset permet d'imposer un gradient thermique et de forcer la cristallisation sur ce point précis. Il est à noter que le phénomène de *convection,* permettant le transport de matière vers les zones de cristallisation, est directement lié au gradient thermique appliqué. La convection sera d'autant plus importante que le gradient de température sera grand.

C.3. ✦ Résultats des synthèses

Les cristaux obtenus par nos méthodes de synthèse se présentent sous forme de plaquettes dont les faces les plus larges sont parallèles au plan cristallographique $(\vec{a}, \vec{b})$. La grande valeur du paramètre c (environ 15 Å) relativement aux paramètres a et b, ainsi que la structure en feuillets expliquent l'anisotropie de croissance cristalline observée.

Le profil de température en *dents de scie* combiné à l'application d'un point froid sur le fond du creuset a permis d'augmenter très nettement l'épaisseur des monocristaux. La dimension moyenne des cristaux est de l'ordre du millimètre cube. La méthode du *creuset basculant* n'a pas permis d'améliorer la qualité des cristaux.

La séparation des monocristaux a été faite mécaniquement par torsions successives du creuset.

Comme l'attestent les photographies obtenues en microscopie électronique à balayage (figure 2.6), l'état de surface des cristaux est bon.

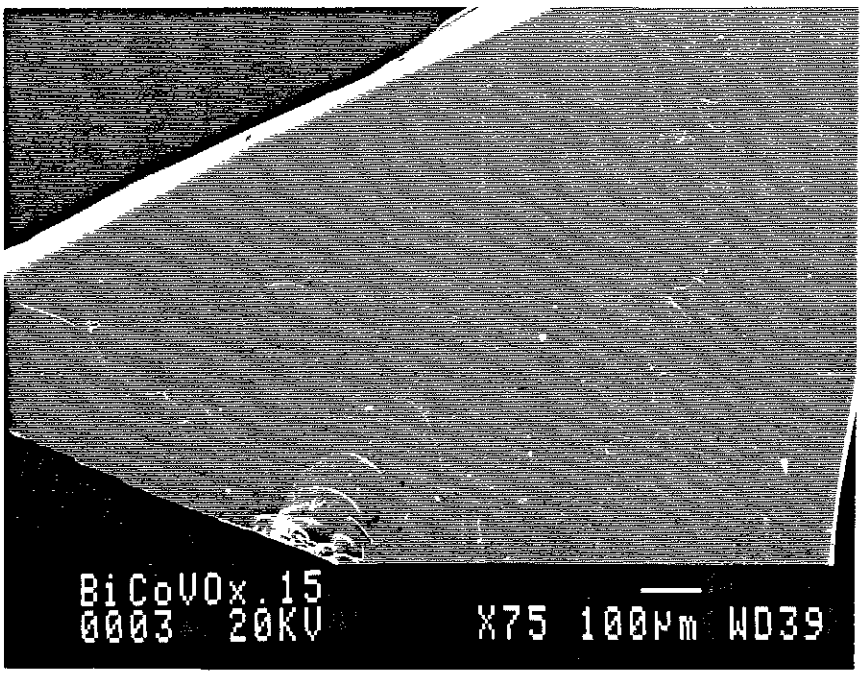


figure 2.6 : photographie d'un cristal (microscopie électronique à balayage).

La composition des monocristaux a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (*JEOL, JSM 840A*) équipé d'un module de microanalyse *KEVEX* par dispersion d'énergie (*EDX*).

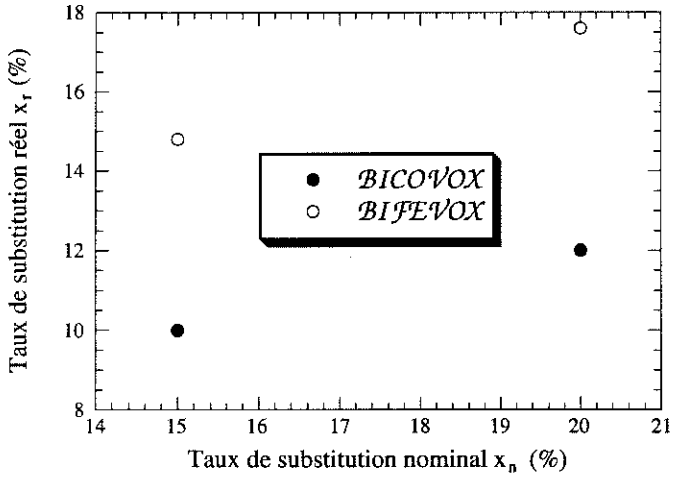


figure 2.7 : étalonnage des substitutions.

Une analyse avec étalons ($Bi_4V_2O_{11}$, $SrFe_{12}O_{19}$, et cobalt métallique) a permis de déterminer les taux de *substitution molaires réels* (noté x_r). La figure 2.7 présente l'écart entre le *taux de substitution nominal* (noté x_n) et le taux de substitution réel pour les deux composés *BICOVOX* et *BIFEVOX*.

La substitution du vanadium par le fer est aisée puisque les taux x_n et x_r sont très proches. Par contre, le cobalt se substitue plus difficilement au vanadium puisque pour x_n = 15%, on a $x_r \approx 10\%$ et de même, pour x_n = 20%, on a seulement $x_r \approx 12\%$. L'équilibre des phases au dessus du liquidus entraîne des différences de substitution entre le cobalt et le fer. On retrouve ainsi le comportement déjà observé lors des substitutions du vanadium par le cuivre ou le nickel [6].

Par *convention*, dans la suite de ce mémoire, les substitutions indiquées pour les monocristaux seront les *substitutions nominales*, en accord avec la formule générale $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$.

C.4. ✦ Conclusion

Dans ce travail d'élaboration, nous avons essayé d'optimiser les conditions de croissance cristalline définies dans leurs grandes lignes par P. Strobel et coll. en 1993 [12].

Le bilan général des améliorations apportées est positif, puisqu'elles ont permis la synthèse de monocristaux de plus grande taille. Cependant, des méthodes de croissance nécessitant un dispositif expérimental plus évolué pourraient être envisagées, et notamment des méthodes favorisant la croissance d'un *germe unique* (méthode de Bridgman, méthode de Czcholkralski...).

Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 2

[1] *The Bi_2O_3-V_2O_5 system.*
Y.N. Blinovskov, A.A. Fotiev, Russ. J. Inorg. Chem., **32** (1987) 145.

[2] *Stoichiometry and stability of bismuth vanadate, $Bi_4V_2O_{11}$, solid solutions.*
C.K. Lee, D.C. Sinclair, A.R. West, Solid State Ionics, **62** (1993) 193.

[3] *Phase diagrams and stoichiometries of the solid electrolytes, $Bi_4V_2O_{11}$: M, M = Co, Cu, Zn, Ca, Sr.*
C.K. Lee, G.S Lim, A.R. West, J. Mater. Chem., **4**(9) (1994) 1441.

[4] *BICOVOX family of oxide anion conductors : chemical, electrical and structural studies.*
S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne, P. Strobel, J. Mater. Chem., **5**(9) (1995) 1395.

[5] *Nouvelles phases d'Aurivillius conductrices bidimensionnelles par ions oxydes.*
R.N. Vannier, Thèse, Université de Lille (1992).

[6] *Relations entre synthèse, structure et conductivité dans $Bi_4V_2O_{11}$ et ses substitués (Cu, Ni).*
E. Pernot, Thèse, Université J. Fourier Grenoble I (1994).

[7] *Crystal growth.*
édité par Brian R. Pamplin, University of Bath, Pergamon Press.

[8] *Crystal growth : a tutorial approach.*
édité par W. Bardsley, D.T.J. Hurle, J.B. Mullin, North Holland Publishing Company.

[9] *Growth of large and untwinned single crystal of YBCO.*
C.T. Lin, W. Zhou, W.Y. Liang, E. Schönherr, H. Bender, Physica C, **195** (1992) 291.

[10] *Crystal growth from high-temperature solutions.*
édité par D. Elwell, H.J. Scheel, Academic Press.

[11] *Growth of single crystal materials from high temperature solutions.*
E. Pollert, M. Nevriva, S. Durcok, Prog. Crystal Growth and Charact., **22** (1991) 143.

[12] *Synthesis and properties of single crystals of substituted $Bi_4V_2O_{11}$ ionic conductors.*
P. Strobel, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, J. Fouletier, T. Iharada, G. Mairesse, F. Abraham, Proc. Symp. Solid State Ionics, Strasbourg, 1991, eds. M. Balanski, T. Takahashi and H.L. Tuller, North-Holland, Amsterdam, (1992) 387.

CHAPITRE 3

MAGNETISME ET VIBRATIONS DE RESEAU

Le fer et le cobalt étant des métaux de transition susceptibles de porter un moment magnétique, la *caractérisation de l'état magnétique* des composés permet (i) de mettre en évidence un éventuel ordre magnétique lié à un ordre structural des atomes de fer ou de cobalt dans le matériau, (ii) de déterminer la valeur de leur moment magnétique, et (iii) de définir leur état de valence.

D'autre part, la *thermodiffractométrie des neutrons* à basse température a permis de suivre l'évolution des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques, et de caractériser ainsi le comportement du matériau à basse température. Ces résultats ont été complétés et confirmés par spectroscopie *Mössbauer.*

"Une expérience bien faite est toujours positive"

Gaston BACHELARD

A. Mesures magnétiques

A.1. ✦ Principe des mesures

La méthode d'*extraction axiale* (figure 3.1) consiste à placer un échantillon (monocristallin ou polycristallin) dans un calorimètre C à circulation d'hélium gazeux permettant un balayage en température de 4,2 K à la température ambiante [1]. L'échantillon E est soumis à un champ magnétique homogène $\vec{H}_m$ créé par un solénoïde S, et placé au centre d'une petite bobine de détection B_1. Le champ magnétique $\vec{H}_m$ est créé par une bobine supraconductrice permettant une variation de champ de 0 à 8 T.

L'échantillon est ensuite déplacé verticalement au centre d'une deuxième petite bobine B_2, identique à B_1, mais bobinée en sens inverse de façon à ce que B_1 et B_2 soient reliées en série-opposition. L'ensemble des deux bobines est connecté à un voltmètre-intégrateur numérique V.

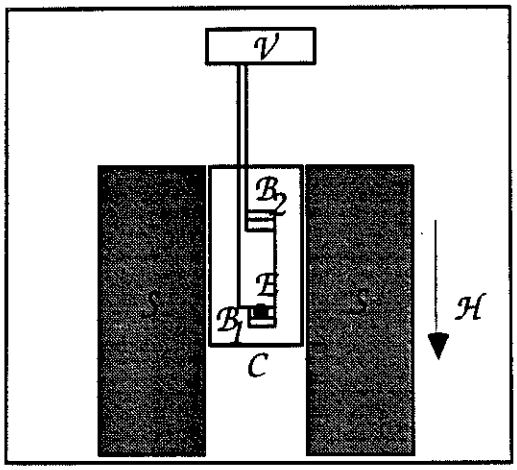


figure 3.1 : montage expérimental de la méthode d'extraction axiale.

La variation de flux créée par le déplacement de l'échantillon induit une force électromotrice $e = - d\phi / dt$. L'intégration de cette f.e.m. durant le temps d'extraction permet d'avoir la variation de flux totale proportionnelle au moment magnétique $\vec{M}$ porté par l'échantillon.

A.2. ✦ Mesures sur les composés substitués

Les mesures magnétiques ont été effectuées, dans un premier temps, sur des échantillons polycristallins non orientés. Le cobalt conférant au matériau des propriétés magnétiques singulières, des mesures ont été effectuées sur des échantillons orientés sous champ magnétique.

A.2.1. Mesures sur des échantillons polycristallins non orientés

Des mesures d'aimantation ont été menées sur des échantillons polycristallins de *BICOVOX.15%* et de *BIFEVOX.20%* non orientés. Les courbes présentées sur la figure 3.2 donnent l'évolution de l'aimantation $\vec{M}$ en fonction du champ extérieur appliqué $\vec{H}_m$ pour différentes températures.

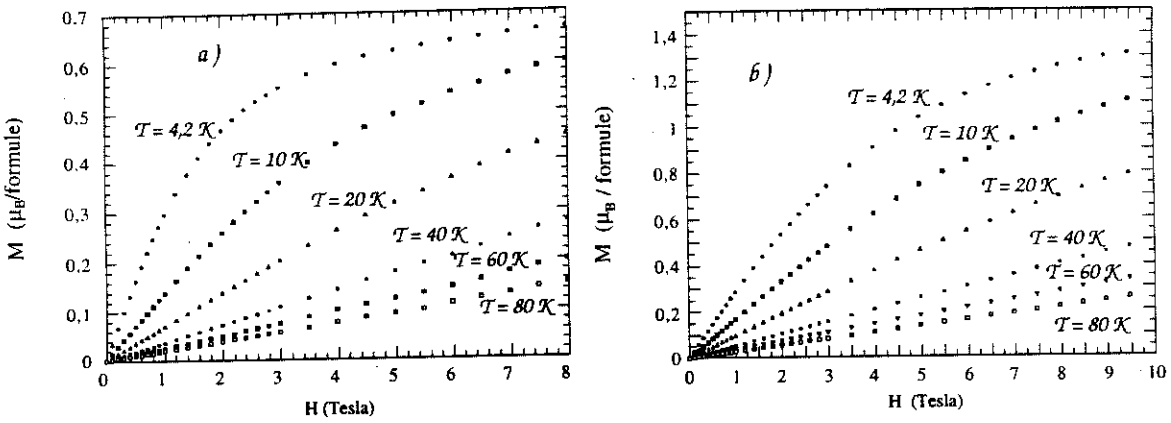


figure 3.2 : courbes d'aimantation pour les composés
a) BICOVOX.15% et *b) BIFEVOX.20%*.

L'allure des isothermes est caractéristique de l'état *paramagnétique*, et suit une fonction de Brillouin [2].

Si le champ créé par l'aimantation est très faible devant le champ extérieur appliqué (conditions du paramagnétisme), la pente à l'origine est proportionnelle à la susceptibilité magnétique χ. L'évolution de $1/\chi$ en fonction de T, vérifie la loi de Curie : $1/\chi = T / C$. La constante de Curie C, ramenée à l'atome portant le moment magnétique, donne le moment magnétique effectif μ_{eff} porté par l'atome considéré [2]. La valeur de μ_{eff} caractérise l'état électronique de l'atome.

La figure 3.3 montre l'évolution de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température, pour les deux composés substitués.

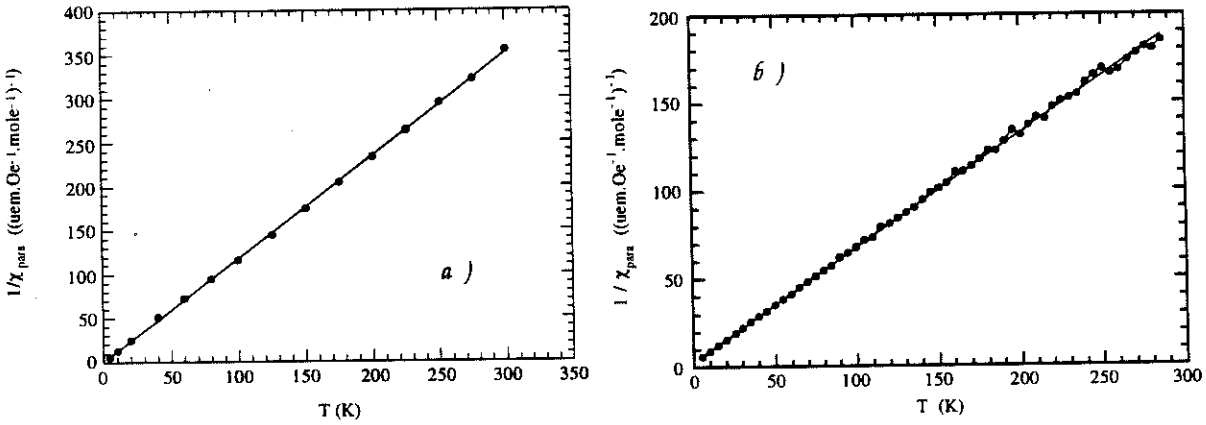


figure 3.3 : évolution de $1/\chi$ en fonction de T pour les composés
a) BICOVOX.15%, et *b) BIFEVOX.20%*.

Cet état paramagnétique peut s'expliquer par la forte dilution des atomes de cobalt et de fer dans les deux matériaux, empêchant ainsi des interactions magnétiques à longue distance, et donc l'établissement d'un *ordre magnétique*. De plus, le désordre de substitution des atomes de cobalt et de fer sur les sites cristallographiques du vanadium peut aussi expliquer l'absence d'ordre magnétique.

La constante de Curie C_{Curie} a été reliée au moment magnétique effectif porté par les atomes de cobalt et de fer, dans l'*hypothèse* où le vanadium a un degré d'oxydation *5+*, c'est-à-dire qu'il ne possède pas d'électrons célibataires susceptibles de contribuer au moment magnétique global mesuré.

La tableau 3.1 donne la valeur des moments magnétiques effectifs mesurés.

	BICOVOX.15%	*BIFEVOX.20%*
C_{Curie} *moléculaire*	*0,86*	*1,56*
Moment effectif μ_{eff}	*4,8* μ_B *par atome de cobalt*	*5,6* μ_B *par atome de fer*
Valence du cation	*2+ ou 3+*	*3+*

tableau 3.1 : constantes de Curie et moments magnétiques effectifs obtenus pour les deux composés substitués.

Le moment effectif calculé par atome de cobalt est égal à 4,8 μ_B, et peut s'interpréter de deux manières différentes :

- soit comme celui d'un cation Co^{2+} avec un *moment orbital partiellement bloqué* ;
- soit comme celui d'un cation Co^{3+} dans un état de *haut spin*, avec un *moment orbital bloqué*. La valeur *théorique* est 4,9 μ_B [2].

Pour le fer, le moment effectif déterminé, égal à 5,6 μ_B, est proche de celui calculé pour un cation Fe^{3+} dans un état haut spin. La valeur théorique est 5,9 μ_B (moment orbital nul), et les valeurs expérimentales observées sont comprises, en général, entre 5,2 μ_B et 5,9 μ_B [2]. On peut donc considérer que le fer possède l'état de valence *3+*.

A.2.2. Mise en évidence d'un ordre antiferromagnétique sur le composé BIFEVOX.20%

Des mesures d'aimantation ont été effectuées entre 4 K et 25 K sur le *BIFEVOX.20%*. Comme le présente la figure 3.4 pour T = 4,2 K, les isothermes d'aimantation présentent une variation linéaire en fonction du champ magnétique appliqué.

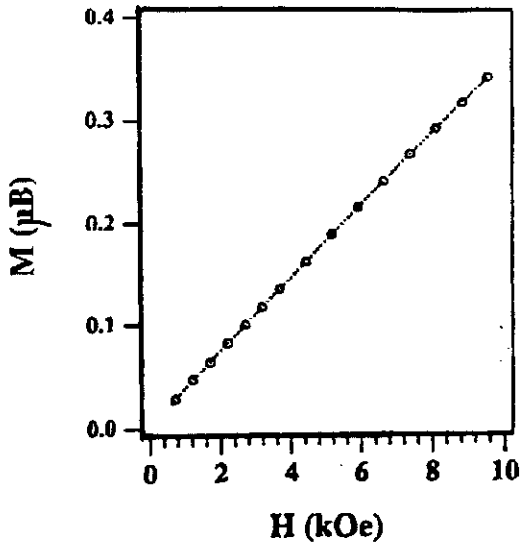


figure 3.4 : mesure d'aimantation à 4,2 K sur le composé *BIFEVOX.20%.*

La courbe présentée sur la figure 3.5, représentant l'évolution de la susceptibilité entre 4 K et 60 K met en évidence une transition antiferromagnétique vers $T_N \approx 15$ K.

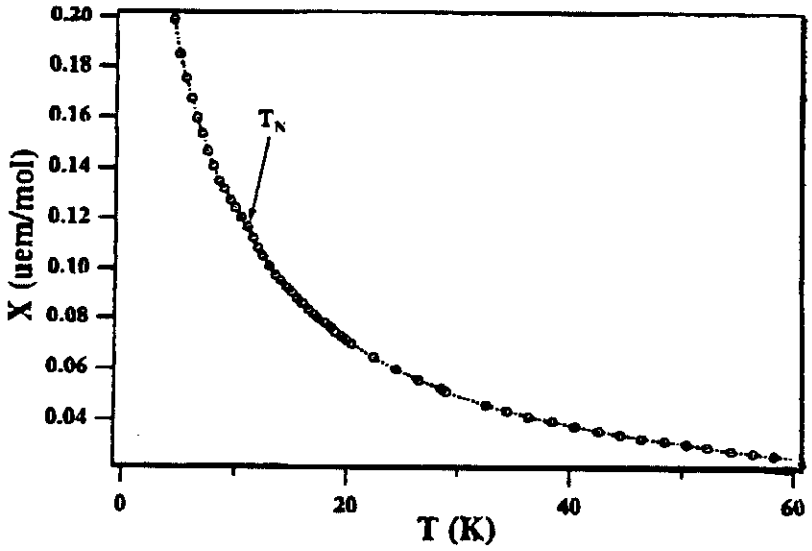


figure 3.5 : évolution de χ en fonction de T pour le composé *BIFEVOX.20%.*

Cet ordre antiferromagnétique sera étudié plus précisément par spectroscopie Mössbauer dans le paragraphe *C* de ce chapitre.

A.2.3. Mesures sur des échantillons orientés de BICOVOX.15%

Un mélange d'échantillon polycristallin de $Bi_4(V_{0,85}Co_{0,15})_2O_{11-\delta}$ et de colle *araldite*, a été versé dans un tube en plastique cylindrique placé, à température ambiante, dans un champ magnétique $\vec{H}_a$ de 7 T créé par une bobine supraconductrice [3]. La direction de $\vec{H}_a$ était *parallèle* à l'axe du cylindre.

L'échantillon cylindrique orienté a été coupé perpendiculairement à son axe de révolution, et caractérisé sur un diffractomètre *D5000*. Le plan de l'échantillon était placé parallèlement au plan de diffraction.

La figure 3.6 compare les diagrammes de diffraction obtenus sur l'échantillon orienté et sur une poudre non orientée.

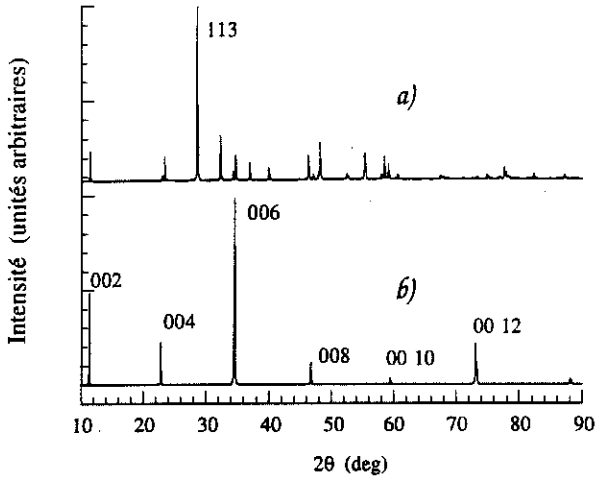


figure 3.6 : diagrammes de diffraction obtenus *a)* sur une poudre non orientée, et *b)* sur l'échantillon orienté sous champ magnétique.

Le diagramme de diffraction obtenu sur l'échantillon orienté présente une forte orientation préférentielle, où seules les réflexions (00ℓ) subsistent. Les plans (00ℓ) sont donc parallèles au plan de l'échantillon, c'est-à-dire *perpendiculaires* à la direction du champ magnétique appliqué $\vec{H}_a$.

Des mesures d'aimantation ont été menées en plaçant le champ de mesure $\vec{H}_m$ parallèlement puis perpendiculairement à la direction du champ magnétique appliqué $\vec{H}_a$ (et l'axe du cylindre). La figure 3.7 présente les résultats de ces deux mesures.

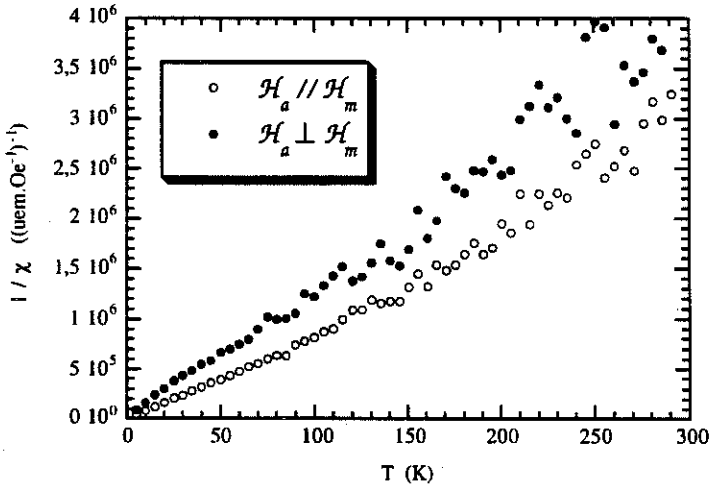


figure 3.7 : mesures d'aimantation effectuées avec $\vec{H}_m$ *parallèle à* $\vec{H}_a$, et $\vec{H}_m$ *perpendiculaire à* $\vec{H}_a$.

Ces mesures révèlent une anisotropie de la susceptibilité paramagnétique, la susceptibilité étant plus importante lorsque $\vec{H}_m$ est parallèle à $\vec{H}_a$. Ce comportement paramagnétique anisotrope peut être relié à l'existence d'un moment orbital important donnant lieu à un fort couplage spin-orbite. Cette observation apporte un élément de réponse supplémentaire quant à la valence du cobalt. En accord avec le moment magnétique effectif $\mu_{eff} = 4{,}8\ \mu_B$, seule la configuration d'un ion Co^{2+} est valable, puisque la configuration de l'ion Co^{3+} nécessite un moment orbital bloqué.

Les mesures magnétiques associées à la diffraction ont permis de mettre en évidence une susceptibilité paramagnétique anisotrope, plus importante selon l'axe $\vec{c}$ que dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. Cette anisotropie induit un alignement des axes $\vec{c}$ des cristallites avec la direction du champ appliqué $\vec{H}_a$ (figure 3.8).

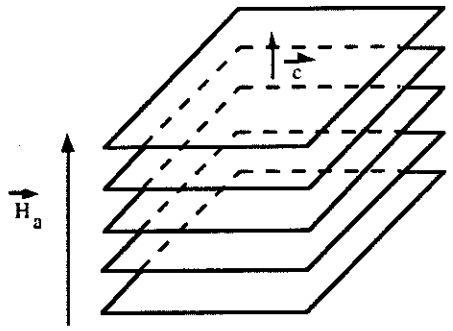


figure 3.8 : alignement des axes $\vec{c}$ avec la direction du champ magnétique appliqué.

Un autre échantillon polycristallin de $Bi_4(V_{0,85}Co_{0,15})_2O_{11-\delta}$ mélangé à de l'araldite, a été orienté sous un champ magnétique de *0,25 T*. Le diagramme de diffraction enregistré présentait encore une forte orientation préférentielle, où les réflexions les plus intenses étaient toujours les réflexions (00ℓ). Il semble donc que même un champ magnétique faible induise un alignement des axes $\vec{c}$ des cristallites avec la direction du champ appliqué. Seule une analyse de texture pourrait donner précisément le degré d'orientation obtenu respectivement pour un champ magnétique de 7 T et de 0,25 T.

Des tests d'orientation ont été menés sur des composés où les ions V^{5+} étaient partiellement remplacés par d'autres cations de métaux de transition tels que Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, et Fe^{3+}, avec des taux de substitution équivalents. Ces tests ont été effectués avec un champ magnétique de 0,25 T.

Les diagrammes de diffraction résultant n'ont montré aucune orientation préférentielle, et seul le composé *BICOVOX.15%* semble présenter un comportement magnétique particulier.

L'anisotropie structurale associée au paramagnétisme anisotrope des cations *cobalt* semblent être deux conditions nécessaires à l'orientation des cristallites dans un champ magnétique. En l'absence de champ, les ions cobalt sont magnétiquement désordonnés. L'application d'un champ magnétique donne naissance à une anisotropie du moment magnétique, plus important selon l'axe $\vec{c}$ que dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

B. Thermodiffractométrie des neutrons à basse température

Les matériaux constitués de métaux de transition ou de terres rares peuvent présenter, à basse température, un ordre magnétique. Compte tenu de la forte interaction des spins de leurs électrons *célibataires* avec le moment magnétique du neutron, la thermodiffractométrie neutronique à basse température est une technique bien adaptée pour la mise en évidence d'un ordre magnétique [4].

B.1. ✦ Méthodes expérimentales

Des informations complémentaires sur la diffraction sur poudre seront données dans le paragraphe *A* du chapitre *5*.

B.1.1. Conditions expérimentales

Deux échantillons polycristallins de *BICOVOX.15%* et de *BIFEVOX.20%* ont été étudiés par diffraction des neutrons à basse température. Les échantillons, issus directement de la synthèse, avaient subi un refroidissement de *-20 K/h* depuis 1000 K.

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur le diffractomètre *DN5* à Silöe (CEN de Grenoble) configuré pour des mesures en transmission (géométrie Debye-Scherrer). Le faisceau monochromatique est collimaté sur l'échantillon placé dans un tube de vanadium. Un multidétecteur (en position fixe) composé de 800 cellules couvre un domaine angulaire de 80° en 2θ.

Les conditions expérimentales étaient :

- *longueur d'onde* : λ = 2,494 Å.
- *domaine angulaire* : 2θ ∈ [4° ; 83,9°].
- *pas angulaire* : 0,1° en 2θ.
- *durée d'acquisition* : 2 minutes par diagramme.
- *domaine de température* : 1,6 K → 300 K.

B.1.2. Méthode d'affinement

La difficulté de détermination d'un modèle structural complet ajustant à la fois les réflexions de la maille moyenne et des réflexions satellites, a imposé une description séparée des deux types de réflexions.

L'intensité des réflexions de la maille moyenne a été contrainte par le modèle structural décrit dans la maille a = b ≈ 3,9 Å, et c = 15,5 Å, dans le groupe d'espace *I4/mmm*. Ce modèle a permis de suivre l'évolution, avec la température, des paramètres de maille, et des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques.

Les échantillons n'ayant pas subi de refroidissement lent préalable (cf chapitre 5), les réflexions satellites ont été générées dans le groupe d'espace *Cmmm* dans la maille triple a = b ≈ 16,5 Å et c ≈ 15,5 Å, et ont été traitées par ajustement de profil total avec contrainte de maille. A nouveau, compte tenu de la faible résolution instrumentale du diffractomètre, les paramètres de maille *a* et *b* ont été pris égaux.

Des relations de contrainte ont été imposées entre les deux descriptions.

Ces affinements ont été effectués à l'aide du programme *FULLPROF* en mode séquentiel (cf chapitre 5).

B.2. ✦ *Vibrations et dilatation thermique*

B.2.1. Description qualitative des diagrammes de diffraction

La figure 3.9 présente le thermodiffractogramme de l'échantillon polycristallin de *BICOVOX.15%* obtenu de 1,6 K à 250 K.

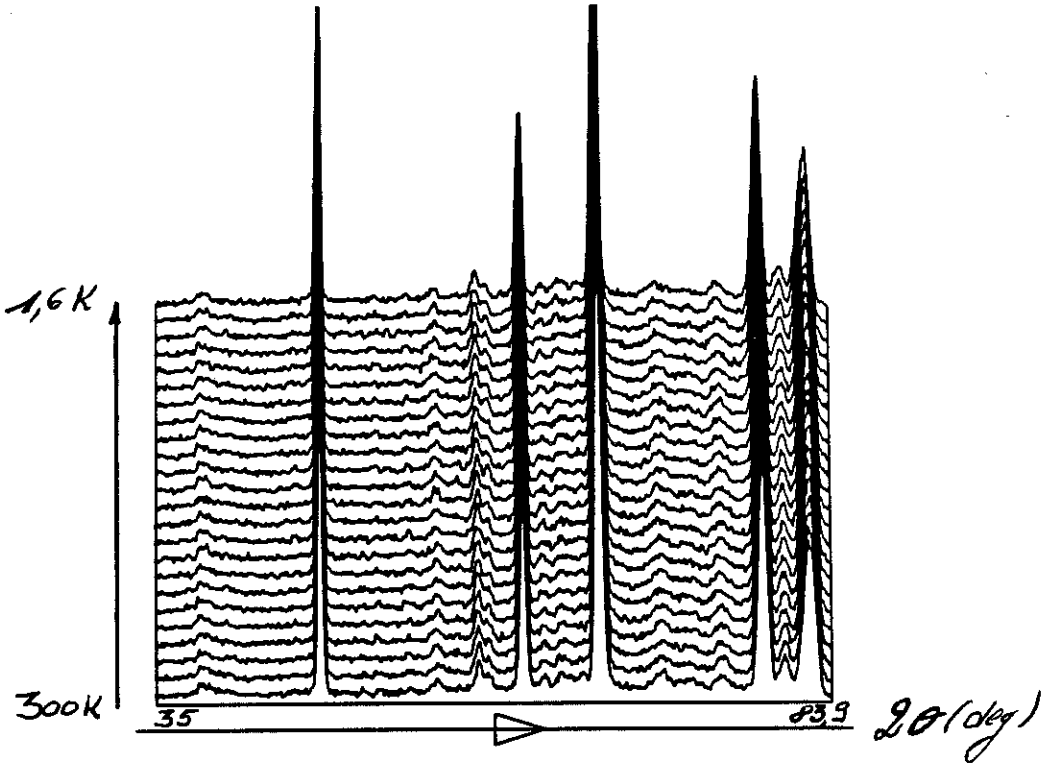


figure 3.9 : thermodiffractogramme du composé *BICOVOX.15%*.

L'évolution des diagrammes de diffraction avec la température ne révèle pas l'établissement d'un ordre magnétique. En effet, les intensités des réflexions des diagrammes ne présentent pas d'évolution anormale avec la température, montrant ainsi qu'aucun ordre ferromagnétique ne s'établit

à basse température. De plus, aucune réflexion supplémentaire n'étant observée, on peut éliminer la possibilité d'un ordre magnétique autre que ferromagnétique (antiferromagnétique par exemple).

Par conséquent, la thermodiffractométrie de neutrons à basse température corrobore les résultats des mesures magnétiques, et confirme l'état *paramagnétique* du composé *BICOVOX.15%*.

En revanche, la statistique médiocre des diagrammes ne permet pas de mettre en évidence la faible transition *antiferromagnétique* apparaissant en dessous de 15 K sur le composé *BIFEVOX.20%*. Des expériences précises complémentaires pourraient être effectuées entre 25 K et 1,6 K de façon à confirmer, par diffraction des neutrons, la transition magnétique.

B.2.2. Evolution des paramètres de maille

B.2.2.1. Dilatation de la maille

Un traitement séquentiel des données de diffraction a permis de suivre l'évolution des paramètres de maille *a* et *c*, de 1,6 K à 300 K (figure 3.10).

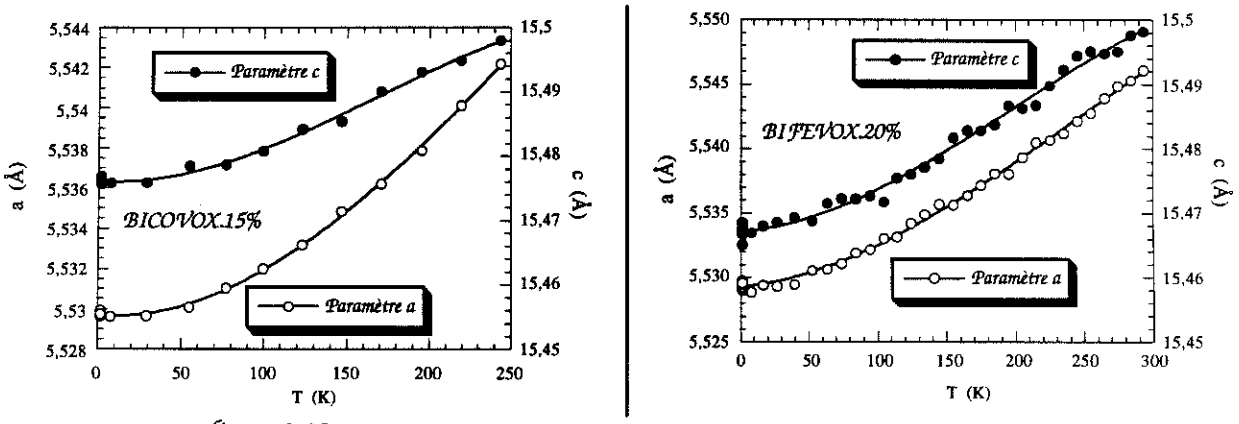


figure 3.10: évolution des paramètres de maille *a* et *c* pour les deux composés.

Les paramètres de maille des deux composés évoluent de manière régulière de 1,6 K à 300 K. A la précision des mesures, aucune discontinuité particulière n'apparaît pouvant traduire l'établissement d'un ordre magnétique.

Comme le montre la figure 3.11, le volume évolue également de façon régulière.

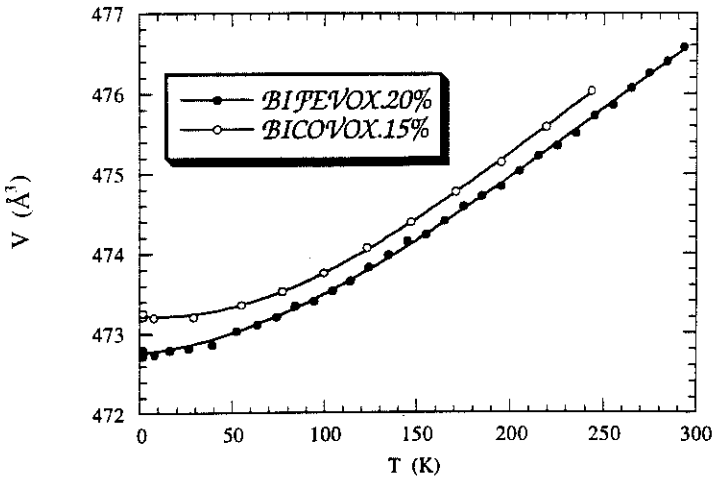


figure 3.11 : évolution du volume pour les deux composés.

La variation de volume $\frac{V - V_0}{V_0}$ représentée en fonction de la température présente une évolution linéaire au dessus de 150 K environ. V_0 est le volume à 0 K. La relation $\frac{V - V_0}{V_0} = \chi_{th} . T$ permet de calculer le coefficient de dilatation thermique χ_{th} [5].

Le tableau 3.2 donne les valeurs obtenues pour les deux composés.

	BICOVOX.15%	*BIFEVOX.20%*
χ_{th} (K^{-1})	$3{,}45.10^{-5}$	$3{,}58.10^{-5}$

tableau 3.2 : coefficients de dilatation thermique.

B.2.2.2. Modèle de Debye-Grüneisen

La dilatation thermique est une manifestation de l'anharmonicité des vibrations du réseau cristallin. Une augmentation de la température est accompagnée de contraintes élastiques, c'est-à-dire d'une modification des distances interatomiques et des fréquences des phonons.

L'approximation harmonique ne permet pas la dilatation thermique et rend les constantes élastiques indépendantes de la température.

En revanche, le modèle de Debye-Grüneisen permet de décrire, dans une approximation quasi-harmonique, la contribution des vibrations du réseau à la dilatation thermique de la maille, et de déterminer la température de Debye associée [5,6].

Dans le cas d'un système de symétrie cubique, le paramètre de maille *a* vérifie la loi de Debye suivante :

$$a(T) = a_0\left\{1 + A.T.\Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right)\right\}$$

où $\Phi(\theta_D/T)$ est la fonction intégrale de Debye, A est une grandeur proportionnelle au coefficient de compressibilité et à la constante de Grüneisen, et a_0 le paramètre de maille à 0 K.

Lorsque θ_D / T est inférieur à 10, l'expression ci-dessus peut être réécrite sous la forme [6] :

$$a(T) = a_0\left\{1 + A\frac{\left(3953{,}63.T^5 - 800{,}61.\theta_D.T^4 + 85{,}08.\theta_D^2.T^3 - 4{,}43.\theta_D^3.T^2 + 0{,}09.\theta_D^4.T\right)}{\left(3953{,}63.T^4 + 682{,}00.\theta_D.T^3 + 143{,}16.\theta_D^2.T^2 + 15{,}12.\theta_D^3.T + \theta_D^4\right)}\right\}$$

Ce modèle a été ajusté à l'évolution expérimentale des paramètres de maille *a* des deux composés substitués, en affinant par moindres carrés les paramètres a_0, A et θ_D (tableau 3.3).

	BICOVOX.15%	*BIFEVOX.20%*
a_0 (Å)	*5,5297*	*5,5294*
A (10^{-5} K^{-1})	*1,56*	*1,34*
θ_D (K)	*330*	*214*

tableau 3.3 : paramètres affinés à partir du modèle de Debye-Grüneisen.

La figure 3.12 présente le résultat des ajustements.

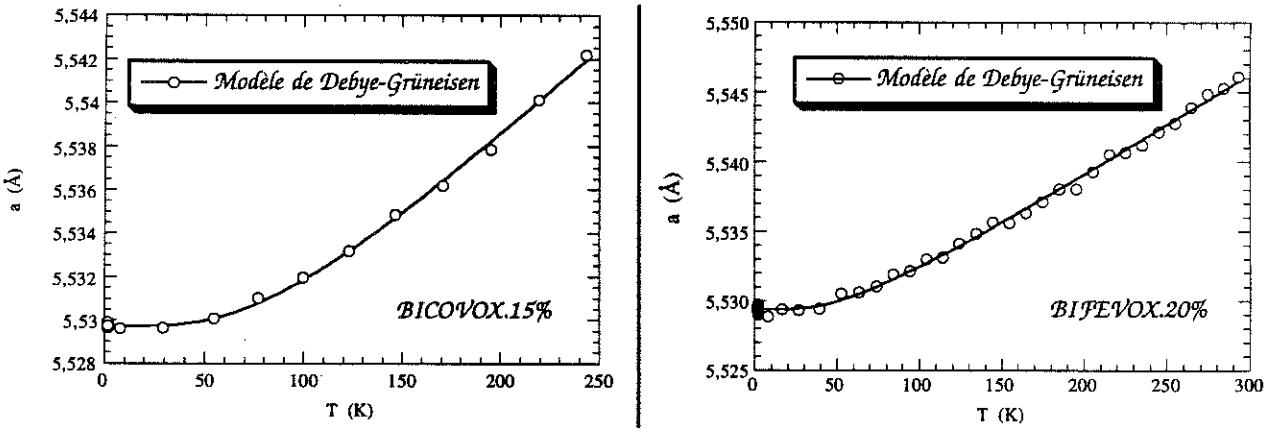


figure 3.12 : ajustement du modèle de Debye-Grüneisen.

L'accord entre le modèle et les données expérimentales est très bon. Le modèle établi dans le cas d'une symétrie cubique semble donc décrire convenablement la dilatation thermique du paramètre *a* des deux matériaux.

B.2.3. Evolution des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques

A partir du modèle structural de la maille moyenne, l'évolution des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques a été suivie en fonction de la température. Un seul paramètre a pris en compte les déplacements de tous les atomes de la structure (pour plus de détails, voir paragraphe *D.2.3.* chapitre *5*).

La figure 3.13 présente les évolutions obtenues pour les deux composés.

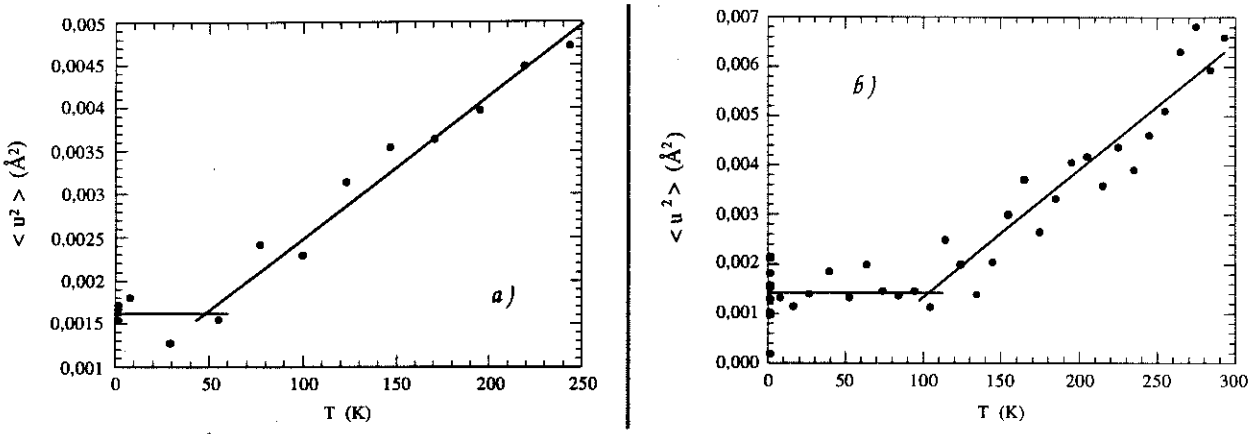


figure 3.13 : évolution des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques pour les composés *a) BICOVOX.15%*, et *b) BIFEVOX.20%*.

Les deux évolutions présentent une cassure à basse température, en dessous de laquelle les déplacements quadratiques moyens sont constants (≈ 0,0015 Å^2). Au-dessus, l'évolution est linéaire.

Afin de décrire cette évolution, deux modèles *simples* ont été testés : le modèle de Debye, et le modèle d'Einstein.

B.2.3.1. Modèle de Debye

L'approximation de Debye permet de prédire, de façon plus ou moins satisfaisante, l'ordre de grandeur des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques. Pour un cristal monoatomique cubique, le terme $\langle u^2 \rangle$ peut être décrit à partir de la distribution des fréquences de Debye [5,7] :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{m k_B \theta_D^2}\left[\Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right) + \frac{\theta_D}{4.T}\right]$$

où $\Phi(\theta_D/T)$ est la fonction intégrale de Debye

et m la masse de l'atome dont le terme $\langle u^2 \rangle$ décrit les vibrations.

Ce modèle introduit une coupure à la fréquence ν_D à laquelle correspond une température caractéristique θ_D.

La fonction intégrale de Debye $\Phi(\theta_D/T)$ peut être approximée d'une façon analogue à celle utilisée pour le modèle de Debye-Grüneisen [6]. Lorsque θ_D / T est inférieur à 10, l'intégrale de Debye peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi\left(\frac{\theta_D}{T}\right)=\frac{\left(3953,63-800,61.\left(\frac{\theta_D}{T}\right)+85,08.\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2-4,43.\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3+0,09.\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^4\right)}{\left(3953,63+682,00.\left(\frac{\theta_D}{T}\right)+143,16.\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^2+15,12.\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3+\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^4\right)}$$

Cette expression a été ajustée sur la courbe expérimentale en affinant la température de Debye θ_D (figure 3.14).

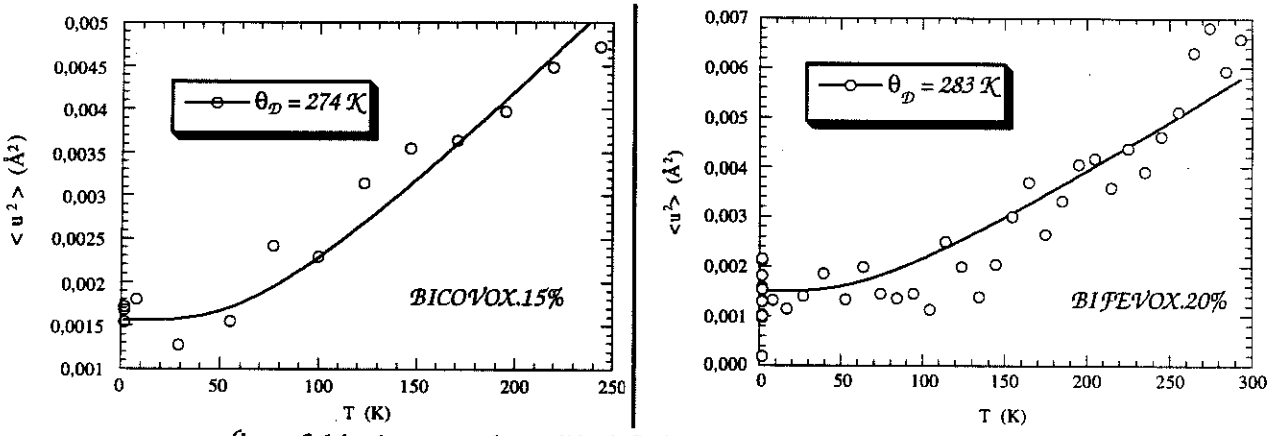


figure 3.14 : ajustement du modèle de Debye sur les données expérimentales.

Pour les affinements, la masse m était égale à 84 x $1,67.10^{-27}$ kg. Le terme $\langle u^2 \rangle$ décrivant les déplacements quadratiques de *tous les atomes* de la maille, la masse m est une *masse moyenne* sur tous les atomes, pondérée par les *longueurs de Fermi* des différents atomes.

	BICOVOX.15%	*BIFEVOX.20%*
θ_D (K)	274	283

tableau 3.4 : températures de Debye pour les deux composés.

L'accord entre le modèle et les données expérimentales est correct. Il semble donc que le modèle de Debye décrive convenablement les vibrations atomiques.

Pour le composé *BICOVOX.15%*, les températures obtenues sont proches de celles affinées à partir du modèle de Debye-Grüneisen.

Le modèle de Debye suppose la validité de l'approximation harmonique, et décrit le cristal comme un solide élastique. Le paramètre θ_D, correspondant à la fréquence de coupure ν_D, peut s'interpréter alors comme la température limite au dessus de laquelle on ne peut plus considérer des vibrations harmoniques.

B.2.3.2. Modèle d'Einstein

Le modèle d'Einstein impose à chaque atome de se trouver dans un puits de potentiel non perturbé par les mouvements des atomes voisins. Par conséquent, dans un *solide d'Einstein*, les atomes oscillent de façon indépendante autour de leur position d'équilibre [5,7].

Dans ce modèle, l'évolution des déplacements quadratiques moyens est donnée par la relation [9] :

$$< u^2 >= \left(\frac{1}{2} + \frac{\exp\left(-\theta_E / T\right)}{1-\exp\left(-\theta_E / T\right)} \right) \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 m k_B \theta_E}$$

Cette expression a été ajustée sur la courbe expérimentale en affinant la température d'Einstein θ_E (figure 3.15), la masse moyenne m valant 84 x 1,67.10^{-27} kg.

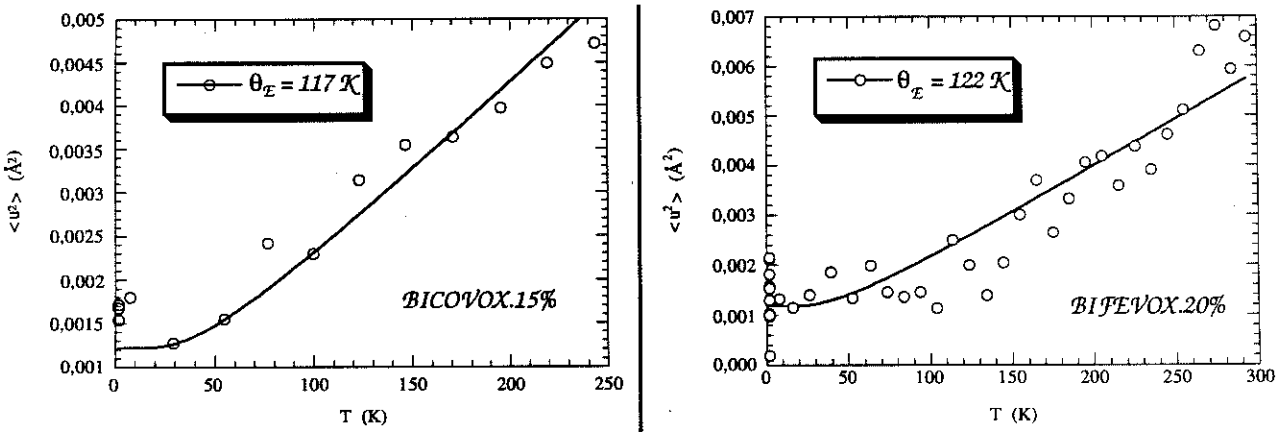


figure 3.15 : ajustement du modèle d'Einstein sur les données expérimentales.

Le modèle d'Einstein donne une représentation de l'évolution expérimentale. Les températures d'Einstein sont données dans le tableau 3.5.

	BICOVOX.15%	*BIFEVOX.20%*
θ_E (K)	117	122

tableau 3.5 : détermination des températures d'Einstein.

Les températures obtenues pour les deux matériaux sont de l'ordre de 120 K. Si l'on considère que la température d'Einstein θ_E correspond à une température limite au-delà de laquelle on ne peut plus considérer l'*indépendance* des vibrations atomiques, ces deux températures peuvent indiquer le point de *déblocage* de la diffusion de l'oxygène, qui entraîne une modification des interactions interatomiques.

B.2.3.3. Conclusion

Le modèle de Debye a donné une température caractéristique θ_D de l'ordre de 280 K. Au dessus de cette température, les vibrations ne peuvent plus être considérées comme *harmoniques.*

Le modèle d'Einstein a donné une température caractéristique θ_E de l'ordre de 120 K. Au-delà de cette température, les vibrations atomiques ne sont plus *indépendantes.*

De façon *synthétique,* ces deux modèles traduisent une *anomalie* des vibrations atomiques au dessus d'une température moyenne de *200 K*environ. Cette anomalie pourrait être liée au *dégel* de la diffusion des ions O^{2-}, qui perturbent la structure cristallographique des composés.

En dessous de 200 K, chaque atome oscille de façon indépendante dans son puits de potentiel harmonique. Dès cette température franchie, l'oxygène commence à diffuser et crée localement des perturbations qui se traduisent par des vibrations atomiques plus importantes.

C. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique permettant un accès *sélectif* à l'environnement des isotopes Mössbauer. Dans ce travail, on ne s'intéressera qu'à la spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe (en transmission) [9,10]. On étudiera l'état de valence et les environnements des cations de fer dans les composés *BIFEVOX.5%* et *BIFEVOX.20%*.

C.1. ✦ Principe

C.1.1. Absorption résonnante des rayons γ

L'effet *Mössbauer* découvert en 1958, est une méthode expérimentale basée sur l'absorption résonnante des rayons γ. Cet effet ne se manifeste que dans l'état solide, et pour des photons γ de basse énergie (entre 10 et 100 keV).

L'absorption résonnante, résultant du *recouvrement* en énergie des raies d'émission et d'absorption, se heurte au problème de l'énergie de recul E_r du noyau. Si $h\nu_0$ est l'énergie correspondant à une transition, le photon émis possède une énergie $h\nu_0 - E_r$, et le photon absorbé une énergie $h\nu_0 + E_r$ (figure 3.16).

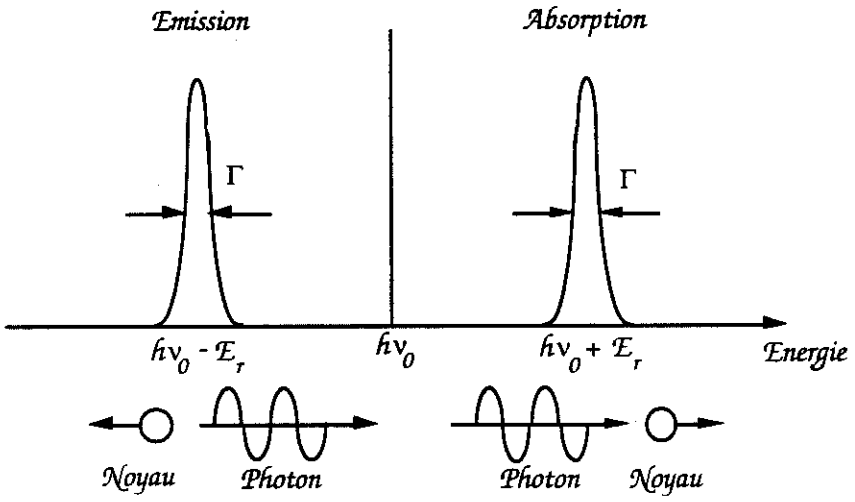


figure 3.16 : principe de l'absorption résonnante.

Si l'énergie de recul du noyau est supérieure à la largeur naturelle Γ de la raie (Γ est inversement proportionnelle à la durée de vie τ du niveau excité), il n'y a pas d'absorption résonnante.

Dans l'état solide, la quantité de mouvement du photon est soit communiquée au solide sans déformation, soit donne naissance à une onde élastique. En général, les deux processus coexistent et permettent une absorption résonnante.

C.1.2. Dispositif expérimental

La source est constituée d'isotopes ^{57}Co dilués dans une matrice, permettant la transition Mössbauer du ^{57}Fe.

Les photons γ proviennent de la désexcitation des noyaux de ^{57}Fe, par transition du spin nucléaire de 3/2 → 1/2. L'énergie des photons γ émis est $E_0 = h\nu_0 = 14{,}4$ keV.

Le balayage en énergie est obtenu par effet Doppler sur la source, qui se déplace avec un mouvement alternatif, à accélération constante. La fréquence ν des photons envoyés vers l'absorbeur est donnée par la relation :

$$\nu = \nu_0\left(1+\frac{v}{c}\right)$$

où c est la vitesse de la lumière.

La vitesse de la source v est exprimée en mm/s. Une vitesse de 1 mm/s correspond à un décalage en énergie de $4{,}8.10^{-11}$ keV autour de la transition du ^{57}Fe à 14,4 keV.

La figure 3.17 présente le montage expérimental d'un spectromètre Mössbauer.

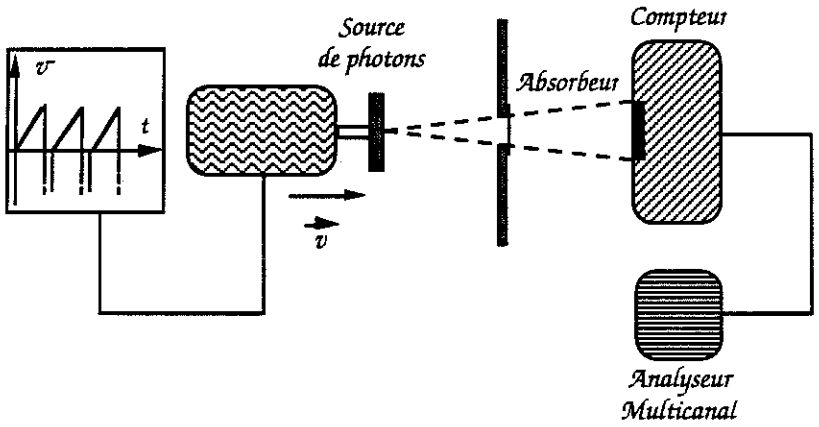


figure 3.17 : montage expérimental d'un spectromètre Mössbauer (en transmission).

Les photons γ sont envoyés sur l'échantillon (= *absorbeur*) devant contenir des noyaux de ^{57}Fe. Les photons transmis sont collectés dans un détecteur placé dans le prolongement de l'échantillon. Un analyseur multicanal en aval du détecteur permet de *trier* les photons en fonction de leur énergie. Cette énergie est directement reliée à la vitesse de la source.

Le spectre final donne le coefficient de transmission de l'échantillon en fonction de la vitesse de la source.

C.1.3. Les structures hyperfines

C.1.3.1. Les interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques entre le noyau et ses proches voisins créent deux phénomènes liés à :

- la forme du noyau : *l'éclatement quadrupolaire* Δ ;
- la taille du noyau : le *déplacement isomérique* δ.

Lorsque le noyau se trouve dans un site centrosymétrique (cubique par exemple), il n'y a pas de gradient de champ électrique, et on obtient le spectre Mössbauer à une raie représenté sur la figure 3.18 *a*. L'écart à la centrosymétrie entraîne l'apparition d'un gradient de champ électrique provenant d'une part de la contribution des électrons des couches incomplètes, et d'autre part de la distribution assymétrique des charges au voisinage. Ce gradient de champ lève alors la dégénérescence du niveau excité : c'est l'éclatement *quadrupolaire*. On obtient alors un spectre à deux raies, tel qu'il est représenté sur la figure 3.18 *b*.

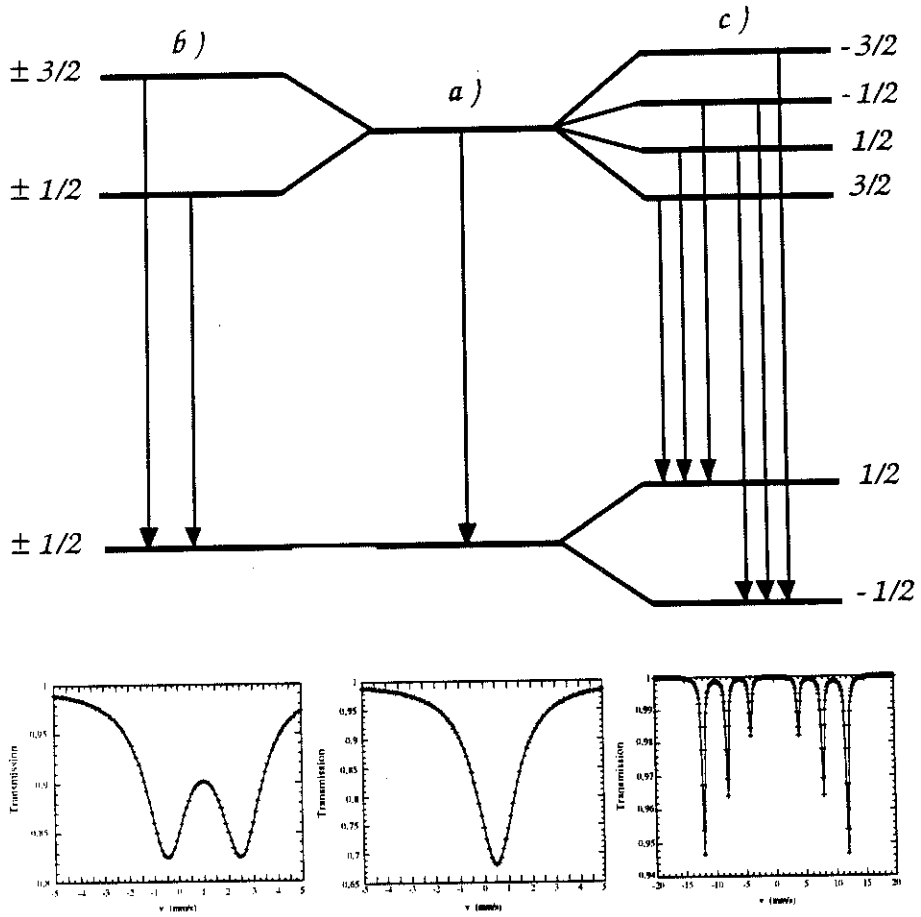


figure 3.18 : levées de dégénérescence des niveaux et spectres Mössbauer correspondants.

Le déplacement isomérique trouve son origine dans la taille finie du noyau. En fait, δ est proportionnel à ΔR/R, où ΔR est la différence des rayons du noyau dans l'état excité et dans l'état fondamental, et à la densité de charge électronique ρ(0) au voisinage du noyau. Expérimentalement, le déplacement isomérique correspond à la différence d'énergie du photon entre la source et le noyau.

La grandeur δ dépend :

- ⇨ de l'état d'oxydation du cation (δ diminue lorsque le degré d'oxydation augmente) ;
- ⇨ du nombre de coordination (δ diminue lorsque le nombre de coordination diminue);
- ⇨ de la nature des liaisons chimiques mises en jeu (électronégativité des ligands, nature des atomes environnants).

Le tableau 3.6, extrait de l'article de F. Ménil, donne les valeurs caractéristiques des déplacements isomériques pour différents types d'environnements et pour des valences variables du fer [11].

oxidation state / coordination	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{4+}	Fe^{5+}	Fe^{6+}
(FeF_6) octahedron	1.36 (1.36 for FeF_2)	0.45 (0.48 for FeF_3)			
(FeO_8) cube	1.28				
(FeO_6) octahedron	1.14	0.37 (0.36 for α-Fe_2O_3)	−0.02	−0.41	
(FeO_5) trigonal bipyramid	1.07	0.27			
(FeO_4) tetrahedron	0.94	0.20			−0.91
(FeO_4) square plane	0.75				

tableau 3.6 : valeurs caractéristiques des déplacements isomériques.

Comme le montre la figure 3.19, le déplacement du centre du spectre par rapport à v = 0 mm/s donne le déplacement isomérique δ, et l'éclatement quadrupolaire Δ représente l'écart entre les raies du doublet.

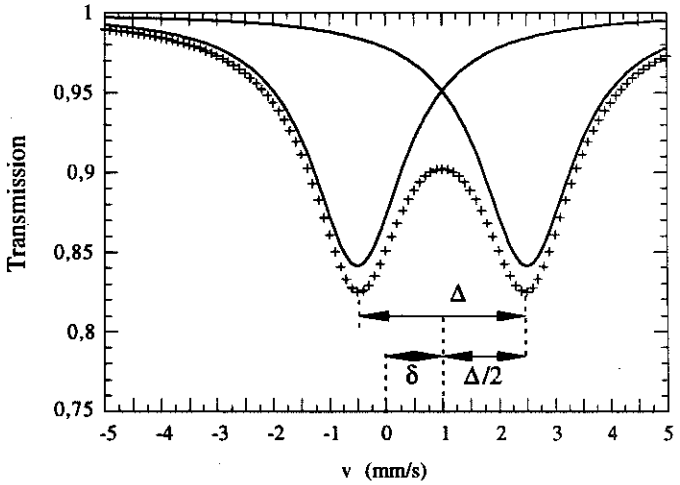


figure 3.19 : extraction du déplacement isomérique δ et de l'éclatement quadrupolaire Δ à partir d'un spectre Mössbauer expérimental.

C.1.3.2. Les interactions magnétiques

Dans les matériaux magnétiques, il existe, autour du noyau, un champ magnétique intense. Ce champ magnétique, appelé *champ hyperfin*, provoque un effet *Zeeman nucléaire* qui lève la dégénérescence du niveau fondamental et des niveaux excités. Il apparaît alors un spectre Mössbauer à six raies ou *sextuplet* (figure 3.18 *c*).

C.2. ✦ Enrichissement des échantillons

Deux échantillons de $Bi_4(V_{1-x}Fe_x)_2O_{11-\delta}$, avec x = 5% et 20%, ont été étudiés par spectroscopie Mössbauer. Le fer naturel ne contenant que 2,2 % de ^{57}Fe, et compte tenu des faibles proportions de fer dans les échantillons, un enrichissement en ^{57}Fe a été effectué.

Pour le composé substitué à 5%, l'oxyde $^{56}Fe_2O_3$ a été remplacé en totalité par de l'oxyde $^{57}Fe_2O_3$. Pour les échantillons substitués à 20%, l'enrichissement n'a été que de 30%. Le protocole de synthèse suivi par G. Mairesse et coll. était identique à celui décrit dans le chapitre *2* (refroidissement à -20 K/h depuis 1020 K).

Dans le travail qui va suivre, trois échantillons ont été étudiés : (i) un échantillon de *BIFEVOX.5%* issu de la synthèse (le terme *synthèse* apparaîtra en légende dans les spectres) ; (ii) un échantillon de *BIFEVOX.20%* issu de la synthèse (le terme *synthèse* apparaîtra en légende dans les spectres) ; (iii) un échantillon de *BIFEVOX.20%* porté à 970 K pendant 10 heures, puis refroidi à *-3 K/h* au passage de la transition de phase $\gamma \rightarrow \gamma'$ (le terme *recuit lent* apparaîtra en légende dans les spectres). Comme cela sera détaillé dans le chapitre 5, le refroidissement influence l'état d'ordre du matériau en phase γ'.

C.3. ✦ Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

C.3.1. Résultats expérimentaux

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés entre 3,7 K et 300 K (figure 3.20). Deux grandes familles de spectres sont observées selon la température de mesure :

- des spectres constitués essentiellement d'un doublet paramagnétique, au dessus de *20 K*;
- des spectres caractérisés par la présence de sites magnétiques additionnels, au dessous de 10 K environ, en accord avec la transition magnétique mise en évidence par mesures de susceptibilité (paragraphe *A.2.3.* de ce chapitre)

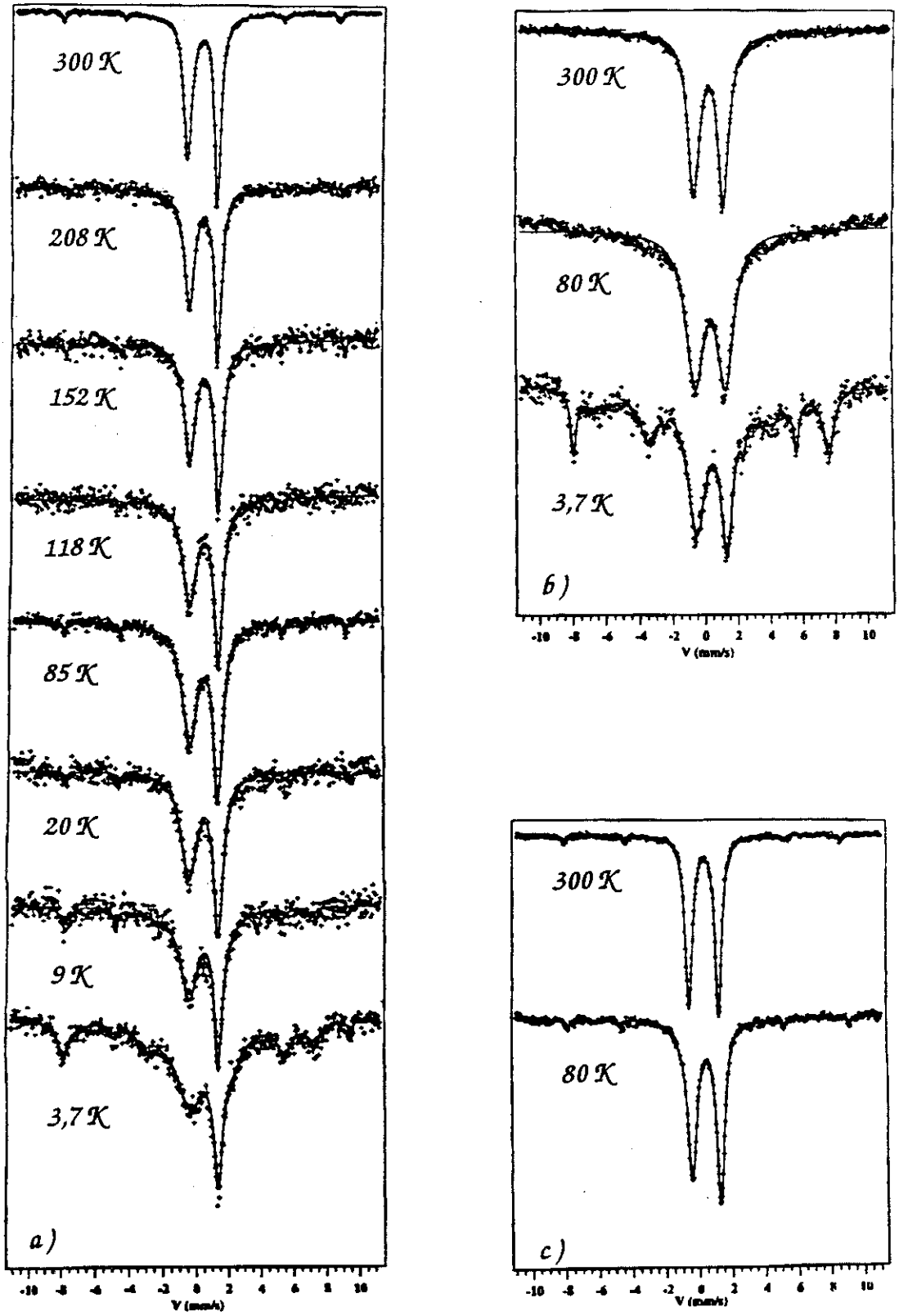


figure 3.20 : spectres Mössbauer enregistrés entre 3,7 K et 300 K,
a) sur le composé *BIFEVOX.20% recuit lentement*, *b*) sur le composé *BIFEVOX.5% synthèse*,
et c) sur le composé *BIFEVOX.20% synthèse*.

Pour les échantillons *BIFEVOX.20%*, on note la présence d'un faible sextuplet de raies, très visible sur les spectres à 300 K, dont le champ hyperfin varie entre 540 et 520 kG quand la température augmente de 4 K à 300 K. En accord avec les données de la littérature, ces valeurs sont caractéristiques de l'hématite Fe_2O_3. L'ajustement des spectres montre qu'environ 5% du fer ^{57}Fe total se trouve sous la forme de Fe_2O_3 dans tous les composés *BIFEVOX.20%*. En revanche, le composé *BIFEVOX.5%* ne présente aucune trace de Fe_2O_3.

On retrouve ainsi les problèmes de substitution rencontrés dans la synthèse des monocristaux décrite dans le chapitre *2*.

C.3.2. Etat paramagnétique (T > 20 K)

Au dessus de 20 K, la caractéristique principale des spectres est la présence d'un doublet quadrupolaire à raies élargies plus ou moins disymétriques selon (figure 3.20) :

- la valeur de x ;
- le type de recuit ;
- la température d'enregistrement des spectres.

Dans tous les cas, l'éclatement quadrupolaire Δ est de l'ordre de 1,8 $mm.s^{-1}$. Le déplacement isomérique δ, de l'ordre de 0,4 $mm.s^{-1}$ (par rapport au fer α à la température ambiante), est caractéristique de l'ion Fe^{3+}, en accord avec les conditions de synthèse et les mesures magnétiques (tableaux 3.6 et 3.7). Le déplacement isomérique et l'éclatement quadrupolaire sont proches des valeurs obtenues par O. Joubert et coll. [12,13] sur un échantillon de $Bi_4(V_{0,75}Fe_{0,25})_2O_{10,5}$ *non enrichi* (tableau 3.7).

Echantillon	*Substitution*	*Température*	δ *(mm.s^{-1})*	Δ *(mm.s^{-1})*	Γ_1 *(mm.s^{-1})*	Γ_2 *(mm.s^{-1})*
"Synthèse"	*5%*	*300 K*	*0,28*	*1,78*	*0,86*	*0,80*
"Synthèse"	*5%*	*80 K*	*0,36*	*1,84*	*1,33*	*1,24*
"Recuit lent"	*20%*	*300 K*	*0,36*	*1,83*	*0,64*	*0,46*
"Recuit lent"	*20%*	*208 K*	*0,41*	*1,79*	*0,78*	*0,53*
"Recuit lent"	*20%*	*152 K*	*0,46*	*1,81*	*0,86*	*0,59*
"Recuit lent"	*20%*	*118 K*	*0,48*	*1,77*	*1,02*	*0,64*
"Recuit lent"	*20%*	*85 K*	*0,46*	*1,73*	*1,08*	*0,69*
"Recuit lent"	*20%*	*20K*	*0,50*	*1,78*	*1,15*	*0,69*
"Synthèse"	*20%*	*300 K*	*0,35*	*1,79*	*0,52*	*0,48*
"Synthèse"	*20%*	*80 K*	*0,46*	*1,71*	*0,71*	*0,60*
Joubert & coll.	*25%*	*300 K*	*0,36*	*1,68*	*0,54*	*0,54*

tableau 3.7: déplacements isomériques δ et éclatements quadrupolaires Δ obtenus pour les différents échantillons.

C.3.2.1. Echantillons de BIFEVOX.20% et de BIFEVOX.5%

Les spectres ont tout d'abord été ajustés par deux lorentziennes (figure 3.21). La raie n°1 (resp. 2), de largeur à mi-hauteur Γ_1 (resp. Γ_2), est la raie du doublet dont le sommet est placé à une vitesse négative (resp. positive).

Cependant, il faut, dans un premier temps, tenter de trouver l'origine des élargissements observés ainsi que les causes de leur variation avec la température. On note, en particulier que la disymétrie est plus marquée pour l'échantillon *BIFEVOX.20%* recuit lentement que pour les échantillons issus de la synthèse. Par conséquent, le type de recuit appliqué aux échantillons semble modifier les spectres Mössbauer.

Une source classique de disymétrie des raies d'un doublet quadrupolaire est l'effet *Goldanskii-Karyagin* lié à l'anisotropie du facteur de Lamb-Mössbauer [14]. V.I. Goldanskii et coll. ont cependant montré que la disymétrie qui en résulte augmente lorsque la température augmente. Cet effet ne permet donc pas d'expliquer les variations observées dans notre cas.

Deux types de phénomènes peuvent expliquer l'évolution thermique de nos spectres :

- ⇨ une distribution d'éclatement quadrupolaire liée à une distribution d'environnements des atomes de fer (ordre local autour de chaque cation Fe^{3+}) ;
- ⇨ des phénomènes de relaxation dont les temps caractéristiques seraient de l'ordre de 10^{-8} s [15].

Il est fort probable que ces deux effets coexistent.

Les aires relatives des deux composantes du doublet sont sensiblement égales. Les largeurs à mi-hauteur, déjà importantes à 300 K, augmentent encore lorsque la température diminue. Ces élargissements élevés montrent ainsi qu'un ajustement par des lorentziennes n'est qu'approximatif et que les spectres doivent être ajustés par d'autres méthodes.

De façon rigoureuse, pour ajuster les spectres Mössbauer observés, il serait nécessaire de disposer d'un modèle de relaxation à partir duquel serait calculée la forme du spectre.

En l'absence de tels modèles, une alternative consiste à ajuster les spectres à l'aide de distributions d'éclatements quadrupolaires $P(\Delta)$. De plus, les formes des raies ($\Gamma_1 > \Gamma_2$) imposent de relier le déplacement isomérique δ à l'éclatement quadrupolaire Δ. Pour satisfaire à cette condition, nous avons choisi la relation linéaire suivante :

$$\Delta = a.\delta + b$$

Γ_1 étant supérieure à Γ_2, la pente a est négative. Cette relation permet de rendre compte des spectres de façon satisfaisante (Figure 3.21).

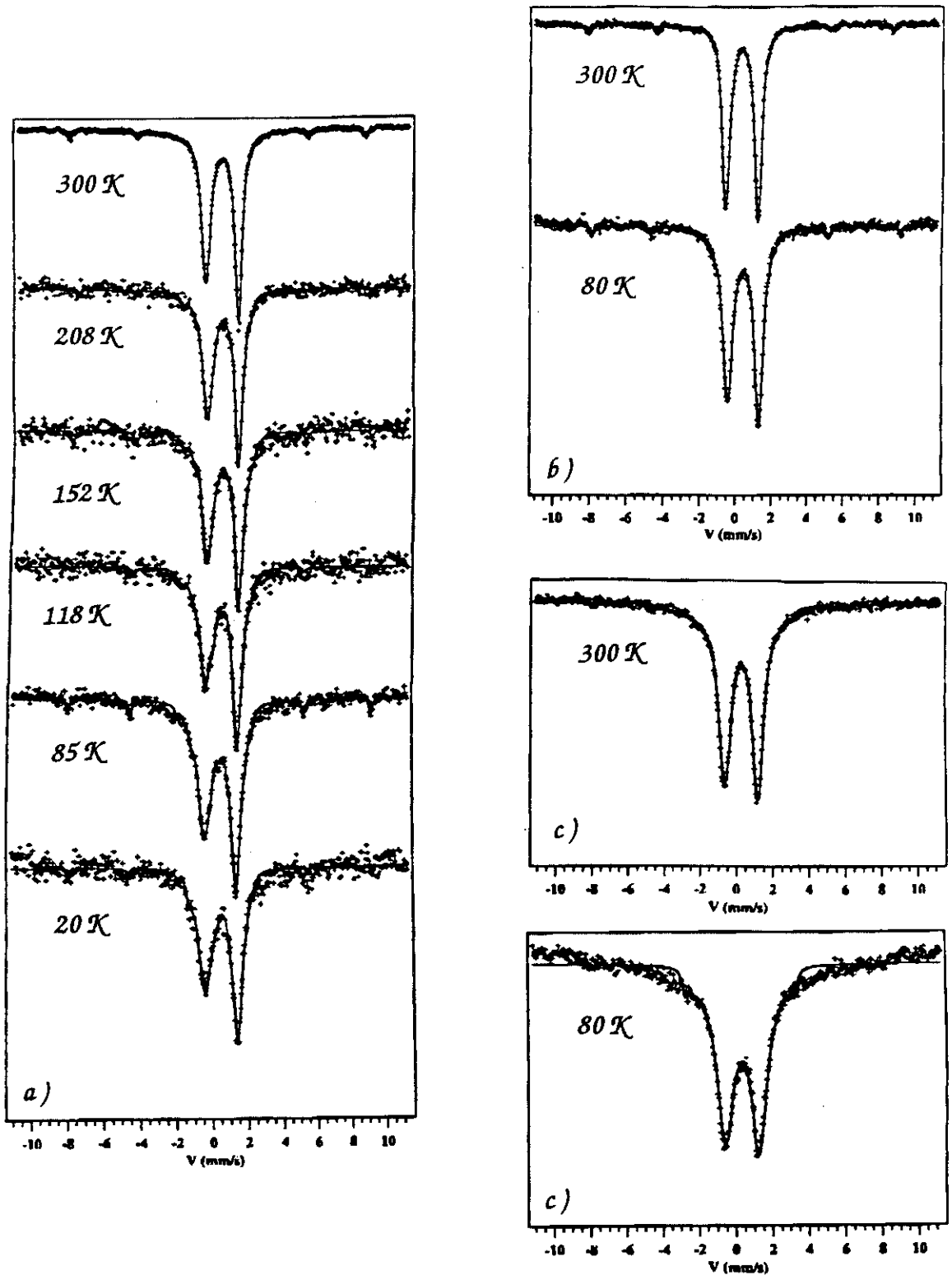


figure 3.21 : spectres enregistrés entre 20 K et 300 K, et ajustés par une distribution d'éclatements quadrupolaires Δ : *a*) sur le composé *BIFEVOX.20% recuit lentement*, *b*) sur le composé *BIFEVOX.20% synthèse*, et *c*) sur le composé *BIFEVOX.5% synthèse*.

Cependant, la validité de cette relation n'est assurée que dans l'intervalle [0,8 ; 2,5 $mm.s^{-1}$], dans lequel se trouve l'essentiel de la distribution de Δ. Nous n'interpréterons donc pas les parties de la distribution situées en dehors de cet intervalle (figure 3.22).

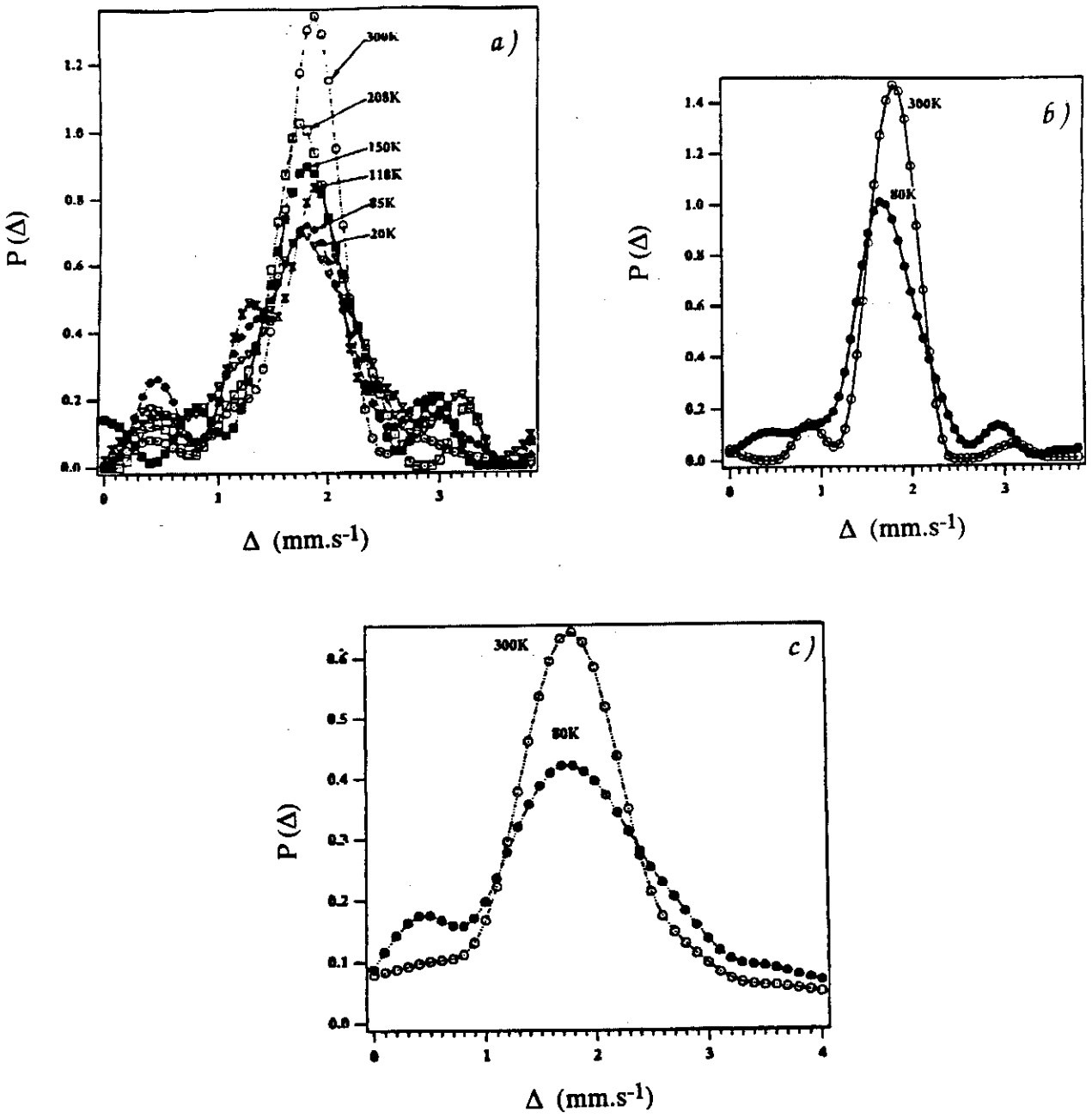


figure 3.22 : distribution d'éclatements quadrupolaires pour plusieurs températures :
a) sur le composé *BIFEVOX.20% recuit lentement*, *b*) sur le composé *BIFEVOX.20% synthèse*,
et *c*) sur le composé *BIFEVOX.5% synthèse*.

Les distributions P(Δ) permettent de calculer une valeur moyenne <Δ> et un écart type σ(Δ) de l'éclatement quadrupolaire Δ. Le tableau 3.8 regroupe les résultats obtenus.

Echantillon	*Substitution*	*T (K)*	*<Δ> (mm.s^{-1})*	*σ(Δ) (mm.s^{-1})*
"synthèse"	*5%*	*300*	*1,77*	*0,41*
"synthèse"	*5%*	*80*	*1,75*	*0,66*
"recuit lent"	*20%*	*300*	*1,84*	*0,58*
"recuit lent"	*20%*	*208*	*1,84*	*0,71*
"recuit lent"	*20%*	*152*	*1,89*	*0,81*
"recuit lent"	*20%*	*118*	*1,86*	*0,80*
"recuit lent"	*20%*	*80*	*1,82*	*0,82*
"recuit lent"	*20%*	*20*	*1,85*	*0,81*
"synthèse"	*20%*	*300*	*2,00*	*1,14*
"synthèse"	*20%*	*80*	*2,25*	*1,40*

tableau 3.8 : valeur moyenne et écart type de la distribution d'éclatements quadrupolaires.

L'étude thermique la plus complète, effectuée sur l'échantillon *BIFEVOX.20%* recuit lentement, montre que les distributions évoluent peu entre 20 K et environ 150 K, mais beaucoup plus entre 150 et 300 K (Figure 3.22 *a*).

Ce résultat est confirmé par l'évolution thermique de σ(Δ) qui montre clairement que la distribution s'élargit lorsque la température diminue. Cette évolution est donnée dans la figure 3.23.

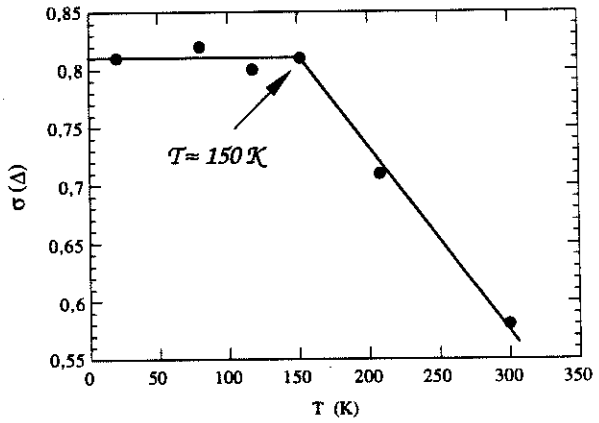


figure 3.23 : évolution de l'écart type de la distribution d'éclatements quadrupolaires obtenue sur l'échantillon *BIFEVOX.20%* recuit lentement.

Pour des températures inférieures à 120 K, les distributions présentent une structure à deux composantes : un éclatement quadrupolaire moyen de 1,2 - 1,3 mm.s^{-1} pour l'une et de 1,8 mm.s^{-1} pour l'autre (figure 3.22). Ces résultats suggèrent qu'en dessous de 120 K environ, la forme des spectres n'est pas liée à un phénomène de relaxation, mais plutôt à une distribution d'environnements du fer avec deux familles principales. Les variations de déplacement isomérique observées (tableau

3.8) peuvent s'expliquer par une diminution du nombre N d'atomes d'oxygène du polyèdre de coordination des atomes de fer. En effet, comme le montre l'étude de F. Ménil, dans la plupart des oxydes de fer, le déplacement isomérique δ décroît de manière régulière de 0,5 $mm.s^{-1}$ à environ 0,1 $mm.s^{-1}$ lorsque N décroît de 6 à 4 [11]. Ce domaine de variation est parfaitement compatible avec nos observations.

En revanche, pour des températures supérieures à 150 K, les distributions s'affinent. Cette évolution ne peut plus s'expliquer par une distribution d'environnements statique considérée à plus basse température. L'affinement des raies et la disymétrie moins marquée du doublet quadrupolaire peuvent alors s'interpréter par un phénomène de relaxation dont la fréquence caractéristique est compatible avec la fenêtre Mössbauer du ^{57}Fe , i.e. 10^8 Hz [15]. Comme on le verra dans le chapitre *8* traitant de la diffusion quasiélastique des neutrons, on peut estimer à 10^8 Hz la fréquence de saut des anions O^{2-} d'un site à un autre, à température ambiante. Ces sauts peuvent être à l'origine du phénomène de relaxation observé. Dans ces conditions, les atomes de fer voient des environnements moyennés par les sauts des atomes d'oxygène. Lorsque la température augmente, la fréquence de saut augmente et les environnements deviennent de plus en plus semblables.

Cette relaxation provoque un rétrécissement des raies par le mouvement dit "*motional narrowing*". Des spectres enregistrés à des températures supérieures à 300 K devraient permettre de renforcer ces conclusions.

C.3.2.2. Bilan

En accord avec les mesures magnétiques, dans tous les échantillons les ions fer sont des cations Fe^{3+} dans un état de *haut spin*.

L'éclatement quadrupolaire caractéristique de l'ordre de 1,8 $mm.s^{-1}$ est élevé pour ce type de cations. Il traduit l'existence d'*environnements très déformés*.

En accord avec l'évolution des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques discutée dans le paragraphe *B.2.3.* de ce chapitre, il semble qu'en dessous de 120 K les mouvements des anions O^{2-} soient gelés donnant lieu à une distribution d'environnements. En revanche, au dessus de 120 K, les mouvements ne sont plus figés, et on observe un phénomène de relaxation dont la fréquence caractéristique est en accord avec la fenêtre Mössbauer.

Comme cela sera développé dans le chapitre *5*, le refroidissement au passage de la transition $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ a une influence sur la taille des domaines ordonnés présents dans la phase γ'. Il semble donc que la proportion d'ordre dans le matériau modifie les environnements des cations Fe^{3+}.

C.3.3. Etat magnétique (T < 20 K)

A 3,7 K, les spectres des échantillons *BIFEVOX.20%* recuit lentement et *BIFEVOX.5%* présentent un sextuplet du à un effet Zeeman nucléaire lié à l'existence de sites magnétiques. Ce

sextuplet diffère de celui de l'impureté Fe_2O_3, et se voit nettement sur le spectre du composé *BIFEVOX.5%* qui ne contient pas d'hématite (figure 3.24).

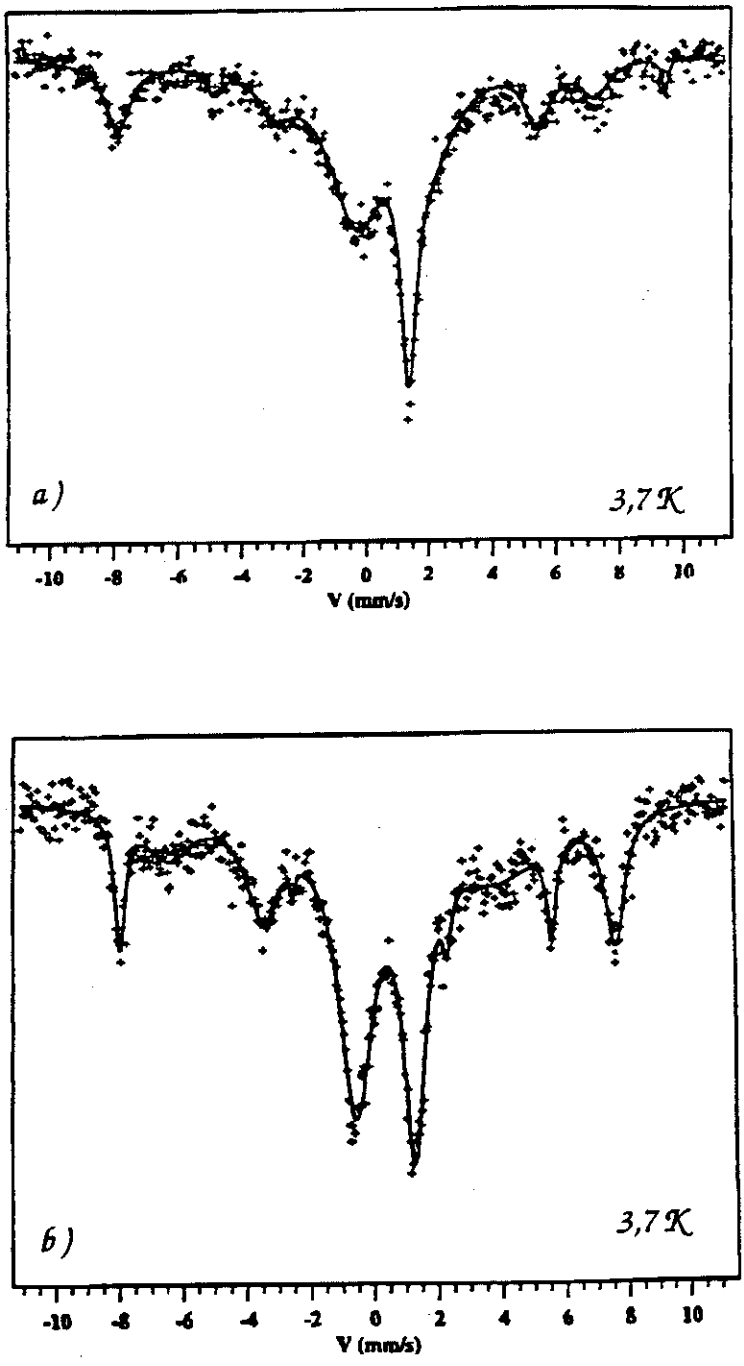


figure 3.24 : spectres enregistrés à 3,7 K sur *a*) l'échantillon de *BIFEVOX.20%* recuit lentement, et *b*) *BIFEVOX.5%*.

L'observation de ce sextuplet confirme la transition antiferromagnétique mise en évidence précédemment par les mesures de susceptibilité magnétique.

Pour les deux échantillons, les ajustements ont conduit à un site magnétique principal représentant environ 30% des atomes de fer. Les paramètres hyperfins sont indiqués dans le tableau 3.9.

χ	$\mathcal{H}$ (kG)	2ε (mm.s^{-1})	δ (mm.s^{-1})
5%	470	-1,6	0,47
20%	485	-1,3	0,47

tableau 3.9 : paramètres hyperfins des sextuplets magnétiques.

Le champ hyperfin et le déplacement isomérique observés sont sensiblement identiques dans les deux composés, et sont caractéristiques de cations Fe^{3+} dans un état haut spin.

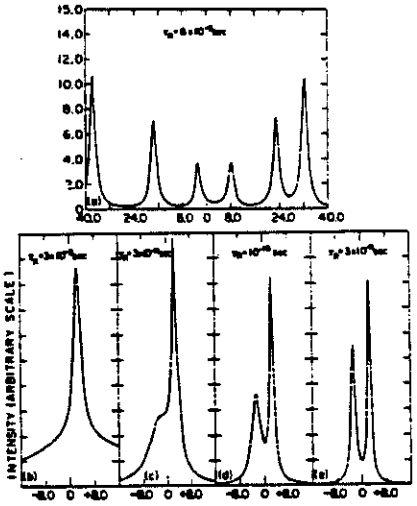
L'éclatement quadrupolaire 2ε est négatif et proche, en valeur absolue, des valeurs caractéristiques de Δ mesurées au dessus de 20 K.

L'existence d'un ordre *antiferromagnétique* ne peut s'expliquer que par l'existence d'amas d'atomes de fer, dont la taille est supérieure à 100 Å de façon à permettre la détection par mesures magnétiques et par spectroscopie Mössbauer.

D'autre part, le doublet central devient encore plus disymétrique pour l'échantillon de *BIFEVOX.20%*, alors qu'il demeure similaire à celui observé au dessus de 15 K pour le composé *BIFEVOX.5%*.

L'élargissement de la raie n°1 du doublet coïncide avec l'apparition d'une mise en ordre antiferromagnétique d'une certaine fraction des atomes de fer. Il est donc raisonnable de l'attribuer à un phénomène de *relaxation magnétique*.

Le modèle stochastique de M. Blume [15,16], qui suppose que les noyaux du ^{57}Fe voient un champ magnétique fluctuant ($\pm \mathcal{H}$) le long de l'axe Oz du tenseur de gradient de champ électrique à une fréquence $1/\tau_R$, permet d'expliquer de telles disymétries (figure 3.25).



Line shapes for an Fe^{57} nucleus in a fluctuating magnetic field and a fixed electric field gradient, for different values of the electronic relaxation time τ_R. The vertical scale differs from one curve to another.

figure 3.25 : modèle de M. Blume [15].

Appliqué au spectre de l'échantillon de *BIFEVOX.20%*, ce modèle permet aussi de conclure à un éclatement quadrupolaire négatif comme nous l'observons pour le sextuplet précédemment défini. La faible qualité du spectre enregistré sur l'échantillon de *BIFEVOX.20%* ne permet pas de savoir si tous les atomes de fer *non ordonnés* participent à cette relaxation. En revanche, le doublet étant peu disymétrique sur l'échantillon de *BIFEVOX.5%*, il est clair que les atomes de fer *non ordonnés* magnétiquement ne voient pas une telle relaxation.

L'hypothèse la plus vraisemblable est une relaxation de type superparamagnétique ou superantiferromagnétique d'amas de fer de taille insuffisante pour que l'aimantation se bloque à 3,7 K (< 50 Å). Des expériences complémentaires sous champ appliqué faible et/ou à température plus basse (≥ 1 K) devraient permettre de confirmer ces conclusions par l'observation de sextuplets magnétiques supplémentaires.

C.4. ✦ Conclusion

L'ensemble de cette étude permet une approche plus fine de la *distribution cationique* et de *l'ordre* dans les échantillons de *BIFEVOX*. La spectroscopie Mössbauer a montré :

⇨ que la limite de *substitution* du fer est un peu inférieure à 20%. Ceci est lié à la présence du sextuplet caractéristique de l'hématite Fe_2O_3 ;

⇨ que l'éclatement quadrupolaire Δ était élevé pour des cations Fe^{3+} dans un état haut spin. Ceci traduit l'existence d'environnements en oxygène très déformés. C'est à notre connaissance, la valeur de Δ *la plus élevée* rencontrée à l'heure actuelle pour des cations Fe^{3+} dans un état haut spin dans un oxyde ;

⇨ qu'une mise en *ordre magnétique* s'établissait en dessous de 15 K pour des atomes de fer (environ 30%) appartenant à des amas de taille supérieure à 100 Å. Ceci a confirmé et précisé les mesures de susceptibilité ;

⇨ qu'une *relaxation magnétique* apparaissait en dessous de 15 K pour des atomes de fer appartenant à des amas trop petits pour s'ordonner (< 50 Å) ;

⇨ qu'un rétrécissement des raies Mössbauer lié au mouvement des atomes d'oxygène apparaissait pour des températures supérieures à 150 K (*motional narrowing*). Ce phénomène est lié aux sauts des atomes d'oxygène avec des fréquences du même ordre de grandeur que la fréquence Mössbauer ;

⇨ qu'une *distribution d'environnements* des cations fer sensible à la température de recuit était visible entre 150 K et 20 K.

Le comportement du fer dans ces matériaux apparaît donc à la fois original et complexe. Il serait maintenant nécessaire de confirmer tous ces résultats sur des échantillons exempt de toute impureté. Un enrichissement en ^{57}Fe de 100% serait également souhaitable pour minimiser les temps de mesures, en particulier aux très basses températures et aux températures supérieures à l'ambiante (stabilité).

D. Synthèse

Les méthodes expérimentales développées dans ce chapitre ont permis de caractériser l'*état magnétique* des composés substitués au cobalt ou au fer :

➪ *Composé BICOVOX.15%* : quelle que soit la température, ce matériau présente un état *paramagnétique*, dans lequel les atomes de cobalt portent un moment magnétique effectif caractéristique d'un cation Co^{2+} dont le moment orbital est partiellement bloqué. L'application d'un champ magnétique met en évidence une forte anisotropie du moment magnétique de ces cations, plus important selon l'axe $\vec{c}$ que dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. L'anisotropie structurale associée à l'anisotropie du moment magnétique permet au matériau de s'orienter sous l'effet d'un champ magnétique.

➪ *Composé BIFEVOX.20%* : les mesures de susceptibilité magnétique et la spectroscopie Mössbauer ont montré que, pour des températures supérieures à 15 K, le matériau présente un état *paramagnétique*, dans lequel les ions fer portent un moment magnétique effectif caractéristique d'un cation Fe^{3+} dans un état haut spin.

En dessous de 15 K apparaît une mise en ordre *antiferromagnétique* des ions fer appartenant à des amas de taille supérieure à 100 Å. Cet état magnétique a été détecté par des mesures de susceptibilité magnétique très précises et par spectroscopie Mössbauer.

D'autre part, la thermodiffractométrie des neutrons à basse température a permis de mettre en évidence, dans les deux composés, une évolution thermique singulière des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques. L'ajustement de cette évolution par les modèles de *Debye* et d'*Einstein* traduit une *anomalie* des vibrations atomiques au-dessus d'une température moyenne de *200 K* environ. Cette anomalie pourrait être liée au *dégel* des mouvements des anions O^{2-}, qui perturbent la structure cristallographique des composés. Le phénomène de relaxation observé par spectroscopie Mössbauer au-dessus de 150 K corrobore parfaitement cette interprétation.

Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 3

[1] *Théorie du magnétisme.*
Cours de R. Pauthenet.

[2] *Phénomènes magnétiques et structure.*
édité par A. Michel, Masson & C^ie Editeurs (1966).

[3] *A study of the use of a magnetic field to control the microstructure of the high-temperature superconducting oxide $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.*
M.R. Lees, D. Bourgault, P. de Rango, P. Lelay, A. Sulpice, R. Tournier, Philosophical Magazine B, **65**(6) (1992) 1395.

[4] *Chemical crystallography with neutrons.*
J. Rodriguez-Carvajal, J. Pannetier, Cours de diffusion des neutrons, Blanes (1988).

[5] *Thermal vibrations in crystallography.*
édité par B.T.M. Willis, A.W. Pryor, Cambridge University Press (1975).

[6] *Adaptation de la diffraction des rayons X par des poudres à l'étude des transitions de phases structurales entre 3 K et 470K : application à l'étude des corrélations entre propriétés électroniques et structurales dans le composé organique $(TMTSF)_2ClO_4$.*
P. Fertey, Thèse, Université J. Fourier de Grenoble (1995).

[7] *Lattice vibrations.*
édité par B. Donovan, J.F. Angress, Chapman and Hall ltd (1971).

[8] *Diffusion of hydrogen in the α-phase of Pd-H studied by small energy transfer neutron scattering.*
K. Sköld, G. Nelin, J. Phys. Chem. Solids, **28** (1967) 2369.

[9] *L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique.*
C. Janot, Masson & C^ie (1972).

[10] *Liaison chimique et spectroscopie.*
M. Chabanel, P. Gressier, Ellipses (1991).

[11] *Systematic trends of the ^{57}Fe Mössbauer isomer shifts in (FeO_n) and (FeF_n) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X (→ Fe) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge).*
F. Ménil, J. Phys. Chem. Solids, **46**(7) (1985) 763.

[12] *Contribution à l'étude de quelques phases d'Aurivillius : $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-\delta}$ ($M = Sb^V$, Nb^V, Fe^{III}, Cr^{III}). Cristallochimie, transition de phase et conductivité ionique.*
O. Joubert, Thèse, Université de Nantes (1993).

[13] *Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series : $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-x}$ ($M = Cr^{III}$, Fe^{III}).*
O. Joubert, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics, **83** (1996) 199.

[14] *On the difference in two peaks of quadrupole splitting in Mössbauer spectra.*
V.I. Goldanskii, E.F. Makarov, V.V. Khrapov, Phys. Lett., **3**(7) (1963) 344.

[15] *Magnetic relaxation and asymmetric quadrupole doublets in the Mössbauer effect.*
M. Blume, Phys. Rev. Lett., **14**(4) (1965) 96.

[16] *Shapes of Mössbauer spectra in the rapid-relaxation limit.*
A.M. Afanas'ev, V.D. Gorobchenko, Sov. Phys. JETP, **39**(4) (1974) 690.

CHAPITRE 4

MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les *BIMEVOX* apparaissent comme des matériaux intéressants pour leurs bonnes propriétés de conduction par ions O^{2-}, à des températures moyennes. Dans ce chapitre, l'accent sera mis sur l'*anisotropie* de la conductivité observée sur monocristaux et sur des céramiques frittées, orientées sous *champ magnétique* et/ou sous *pression uniaxiale*.

D'autre part, la variation de la conductivité avec la pression partielle d'oxygène a été suivie afin de mettre en évidence une *conductivité électronique* de type *n* ou *p* selon la nature chimique du cation substituant.

"Le plus grand Phénomène de la Nature,
le plus merveilleux, est le Mouvement"
Pierre MOREAU de MAUPERTUIS

A. Mesures par spectroscopie d'impédance

A.1. ✦ Principe

A.1.1. Schéma électrique équivalent

Le principe de cette méthode est la mesure de la réponse d'un échantillon à l'application d'une *tension alternative* de fréquence *variable*.

L'échantillon entre ses deux électrodes peut être représenté très schématiquement par un circuit électrique composé d'une résistance R et d'une capacité C montées en parallèle (figure 4.1 *a*). G est un générateur de tension alternative de pulsation ω variable [1].

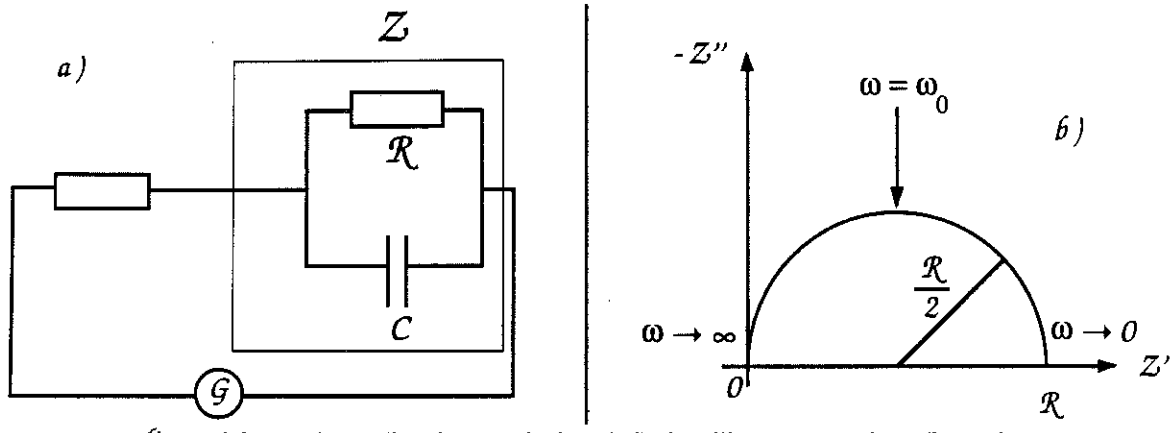


figure 4.1 : *a*) schéma électrique équivalent de l'échantillon entre ses deux électrodes, *b*) diagramme d'impédance correspondant.

R est la résistance intrinsèque du matériau, et C représente la capacité équivalente du matériau, se comportant comme un diélectrique. En appliquant les règles de somme des impédances, on montre que l'impédance équivalente Z se met sous la forme :

$$Z = \frac{R}{1+(\tau\omega)^2} - j\frac{R\tau\omega}{1+(\tau\omega)^2} = Z' - jZ''$$

$\tau = RC$ est la constante de temps du système.

En éliminant $\omega\tau$ entre les parties réelle et imaginaire de Z, on montre que Z' et Z'' vérifient l'équation suivante :

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$

La courbe -Z'' en fonction de Z' (paramétrée par ω), dans le plan complexe (plan de Nyquist), représente un arc de cercle centré en (0, R / 2) et de rayon R / 2 (figure 4.1 *b*). Lorsque $\omega \to 0$, Z est

égal à R, et lorsque $\omega \to \infty$, Z tend vers 0. Le maximum d'amplitude de Z'' est atteint à la résonance lorsque $\omega = \omega_0 = 1/RC$, où ω_0 est une fréquence caractéristique du système. Ce maximum permet ainsi de déterminer la capacité équivalente C.

A.1.2. Diagrammes d'impédance

Selon le matériau étudié, les diagrammes d'impédance ont des allures différentes (figure 4.2) [1,2].

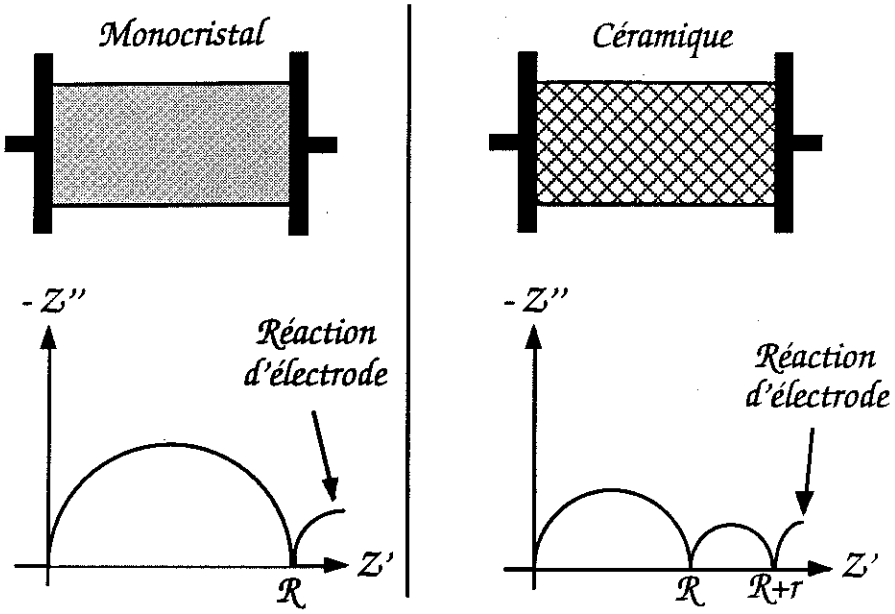


figure 4.2 : diagrammes d'impédance obtenus sur un monocristal et sur un échantillon polycristallin fritté.

La mesure sur un monocristal donne un diagramme d'impédance ne présentant qu'un seul arc de cercle caractéristique de ses propriétés électriques volumiques. L'intersection de l'arc de cercle avec l'axe des réels donne la valeur de sa résistance R.

Pour une céramique frittée, il peut apparaître un arc de cercle supplémentaire, lié à la microstructure et aux propriétés *intergranulaires* de l'échantillon, telles que la porosité, la présence de joints de grains, la ségrégation d'une deuxième phase.... La résistance $\mathcal{R}$ représente donc la résistance *intragranulaire*, et r une résistance de blocage liée à la microstructure de la céramique.

Pour les deux types d'échantillon, on observe, aux basses fréquences, une autre portion de cercle caractéristique des propriétés d'interface entre le matériau et les électrodes. La forme du diagramme pour ces basses fréquences est très dépendante du type d'électrodes utilisé.

De façon générale, les diagrammes d'impédance dépendent :

- de la température et de la pression partielle d'oxygène ;
- de la nature, de la taille et de la microstructure de l'échantillon ;
- de la nature des électrodes.

A.1.3. Domaine d'ionicité

On définit, pour les conducteurs ioniques, un nombre de transport ionique t_0 égal au rapport de la conductivité ionique et de la conductivité totale. Pour les bons conducteurs ioniques, t_0 est proche de 1.

Pour les conducteurs à ions oxygène, une méthode de détermination du nombre de transport consiste à mesurer la variation de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène Po_2 [1,2]. Cette variation est donnée schématiquement sur le diagramme d'ionicité représenté sur la figure 4.3.

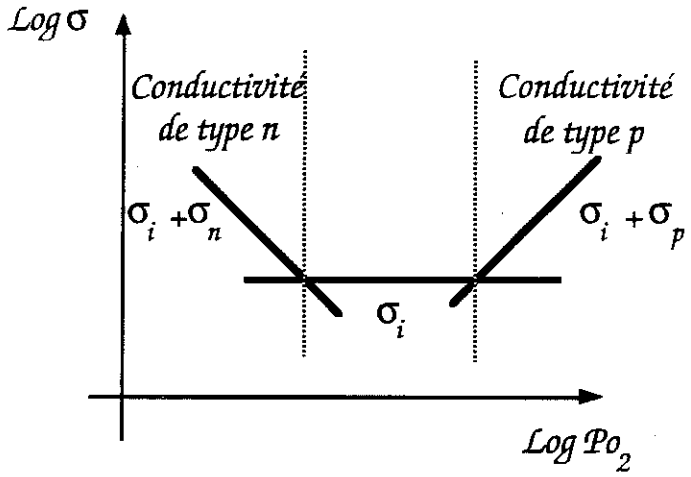


figure 4.3 : diagramme d'ionicité.

Dans le domaine central, la conductivité est purement ionique. Pour les gammes extrêmes de pression partielle d'oxygène, la conductivité électrique totale augmente : à la conductivité ionique s'ajoute la conductivité par électrons libres (*type n*) aux faibles pressions et la conductivité par trous d'électrons (*type p*) aux fortes pressions.

L'allure du diagramme d'ionicité évolue avec la température puisque les conductivités ioniques et électroniques, proportionnelles à la concentration et à la mobilité des porteurs de charge, varient de manière différente.

Pour un matériau donné, on peut ainsi définir, à une température fixée, un domaine d'*ionicité* correspondant au domaine de pression partielle d'oxygène pour lequel t_0 est supérieur à 0,99 par exemple. Ce domaine d'ionicité, fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température, peut être visualisé sur un diagramme à trois dimensions dit *diagramme de Patterson* [1] (figure 4.4).

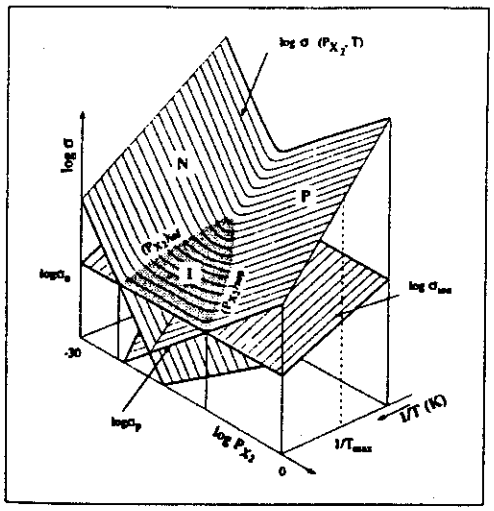


figure 4.4 : diagramme de Patterson.

A.2. ✦ Description expérimentale

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées par spectroscopie d'impédance sur des monocristaux et des céramiques frittées. Les échantillons étaient placés sur un support conçu au *L.E.P.M.I.* (Grenoble) et décrit dans la figure 4.5.

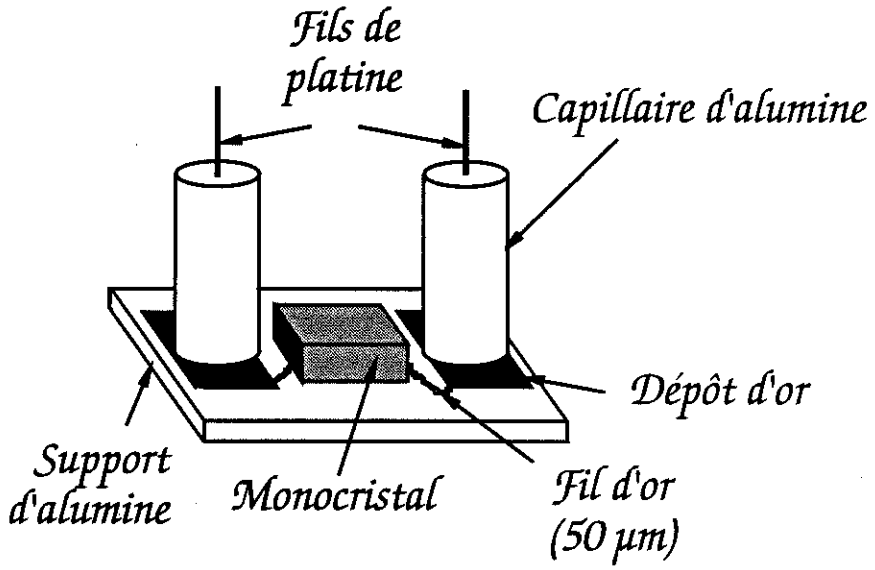


figure 4.5 : dispositif expérimental utilisé pour les mesures de conductivité.

Un impédancemètre *Hewlett-Packard* (HP 4192 A) a été utilisé dans une gamme de fréquences allant de 5 Hz à 13 MHz et en imposant une tension de 50 mV. La cellule de mesure placée dans un four étanche, a permis des mesures de 300 K à 1000 K, sous air ou sous atmosphère contrôlée.

La résistance du matériau déduite du diagramme d'impédance (obtenu dans des conditions de température et de pression bien définies), permet de calculer la conductivité électrique totale à partir de la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S}$$

où ℓ est l'épaisseur de l'échantillon et S sa section.

Le faciès des monocristaux (cf chapitre 2) permettant le repérage de l'axe cristallographique $\vec{c}$, les mesures ont été effectuées parallèlement (conductivité notée $\sigma_{//}$) et perpendiculairement (conductivité notée $\sigma_{\perp}$) au plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

B. Mesures de conductivité sur monocristaux

B.1. ✦ Introduction

Il existe un certain nombre d'électrolytes solides conducteurs par anions O^{2-} remarquables par leurs bonnes propriétés de conductivité. Les plus connus sont les oxydes de zirconium ZrO_2 et de bismuth Bi_2O_3 qui présentent une forte conductivité à haute température [3]. La substitution partielle du zirconium et du bismuth par des terres rares telles que l'yttrium ou l'erbium permet de stabiliser à température ambiante la phase haute température. La figure 4.6 compare les conductivités de la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ), de l'oxyde Bi_2O_3 stabilisé à l'erbium (Bi_2O_3-Er_2O_3), du composé $Bi_4V_2O_{11}$ et de sa phase stabilisée au cuivre $Bi_4(V_{0,9}Cu_{0,1})_2O_{11-\delta}$ (*BICUVOX.10%*).

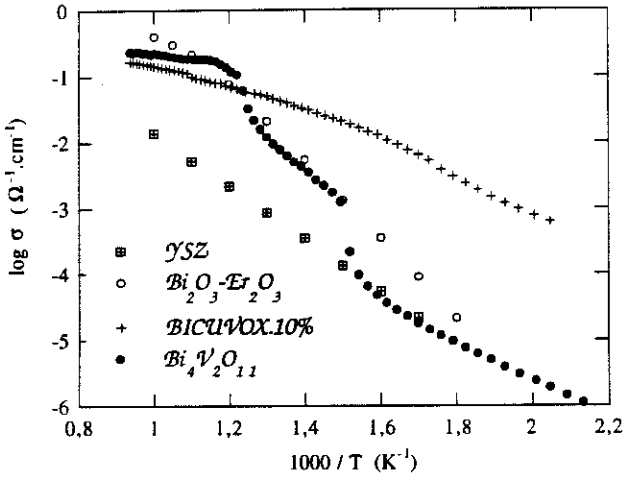


figure 4.6 : diagramme d'Arrhénius pour différents composés.

Dans le composé *BICUVOX.10%*, la substitution de 10% de vanadium par du cuivre permet de stabiliser une phase pseudomorphe de la phase γ du composé $Bi_4V_2O_{11}$ [3]. Par rapport aux matériaux de référence, le composé substitué au cuivre présente la meilleure conductivité à *température ordinaire*.

Il faut préciser que la zircone stabilisée à l'yttrium est un conducteur ionique extrinsèque puisque les lacunes d'oxygène sont liées à la substitution partielle du zirconium par de l'yttrium. En revanche, l'oxyde de bismuth Bi_2O_3 est un conducteur ionique intrinsèque qui possède une structure naturellement lacunaire en oxygène.

Des études antérieures menées par plusieurs équipes ont montré que la conductivité dans les *BIMEVOX* dépendait du taux de substitution et de la nature chimique du cation substituant (figure 4.7) [3-8].

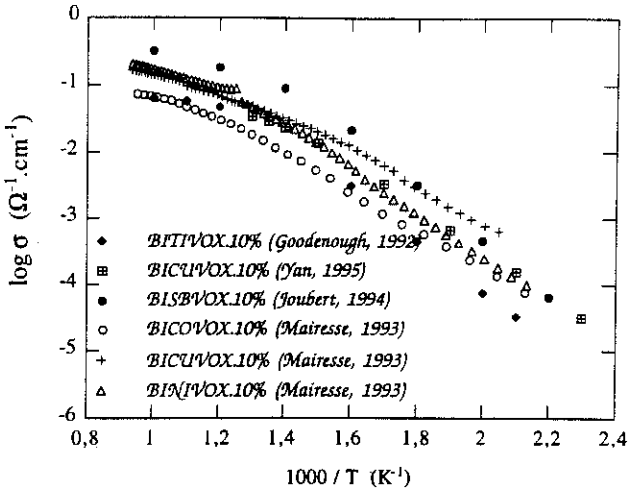


figure 4.7 : diagrammes d'Arrhénius de différents composés substitués.

Dans l'étude qui va suivre, le vanadium sera substitué par du cobalt ou du fer avec des taux de substitution nominaux de 15% et 20%.

Le chapitre *2* a décrit les protocoles de synthèse utilisés pour l'élaboration des monocristaux. La mesure des compositions par microanalyse X a montré que les taux de substitution réels étaient différents des taux de substitution nominaux (tableau 4.1).

	BICOVOX		*BIFEVOX*	
Substitution nominale	*15%*	*20%*	*15%*	*20%*
Substitution réelle	*≈ 10%*	*≈ 12%*	*≈ 15%*	*≈ 18%*

tableau 4.1 : rappel des taux de substitution réels pour les différents composés.

Par *convention*, dans la suite, les substitutions indiquées pour les monocristaux seront les substitutions *nominales*, en accord avec la formule générale : $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$.

La plupart des études menées sur la conductivité ionique des *BIMEVOX* ont porté sur des céramiques frittées. Peu d'équipes dans le monde ont effectué des mesures sur monocristaux [9-12].

Pour les monocristaux substitués à 15% et 20%, les mesures ont été effectuées parallèlement et/ou perpendiculairement aux couches (Bi_2O_2).

B.2. ✦ *Mesure de la conductivité parallèle*

B.2.1. Comparaison des conductivités selon la nature chimique du substituant

La figure 4.8 présente les conductivités parallèles mesurées sur les différents composés substitués.

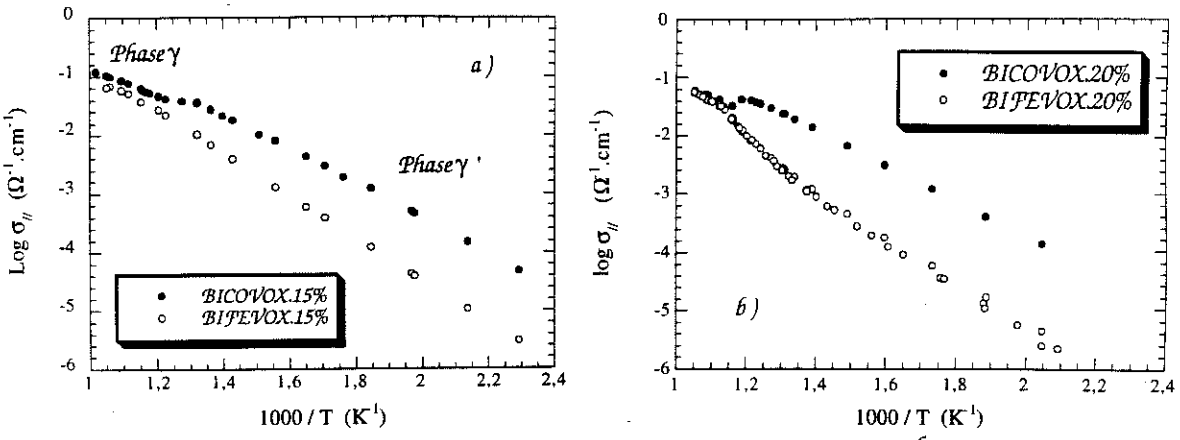


figure 4.8 : conductivités parallèles pour des substitutions *a*) de 15%, et *b*) de 20%.

Ces courbes de conductivité ne suivent pas une loi d'Arrhénius sur tout le domaine en température. Une discontinuité apparaît vers 800 K, signalant la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$.

La forme de cette transition diffère selon le type de substitution : pour le composé au fer, elle apparaît par un changement de pente, alors que pour le composé au cobalt, il s'agit d'une discontinuité très nette. Des comportements similaires ont déjà été observés respectivement sur les composés substitués au nickel et au cuivre [9].

Le tableau 4.2 donne les énergies d'activation des différents composés. Les énergies d'activation en phase γ' ne tiennent pas compte de la courbure pouvant apparaître.

	BICOVOX.15%	*BIFEVOX.15%*	*BICOVOX.20%*	*BIFEVOX.20%*
E_a en phase γ (eV)	*0,45*	*0,48*	*0,50*	*0,62*
E_a en phase γ ' (eV)	*0,58*	*0,72*	*0,60*	*0,77*

tableau 4.2 : énergies d'activation des différents composés.

En phase γ, toutes les conductivités mesurées sont très proches, montrant que dans cette phase *désordonnée*, le type et le taux de substitution ont peu d'importance. Les énergies d'activation associées sont faibles (tableau 4.2).

En revanche, en phase γ', la différence est très nette : toutes les courbes se séparent une fois la transition franchie. Le type de cation substituant a donc une forte influence sur les propriétés électriques macroscopiques des composés. La substitution partielle du vanadium par le fer entraîne une diminution de la conductivité une fois la transition franchie, alors que la substitution par le cobalt est plus favorable à la conductivité.

B.2.2. Courbure de la conductivité

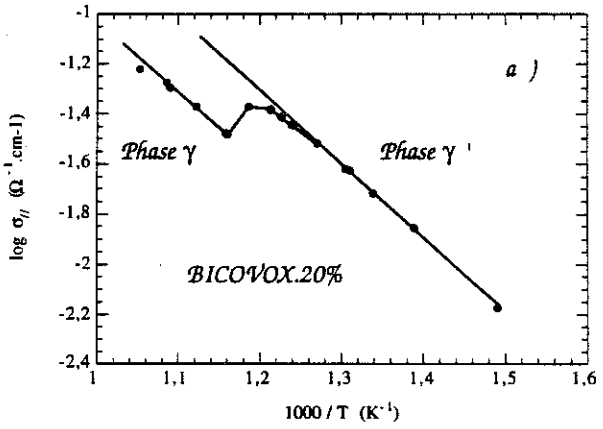
Le composé *BICOVOX.15%* présente, en phase γ ', une légère courbure déjà observée dans les alumines β et β" [13,14] et dans les composés $Bi_4V_2O_{11}$ substitués au cuivre [9,10]. Cette évolution particulière a déjà été interprétée en termes de coexistence de domaines ordonnés et d'une matrice désordonnée de type phase γ [9,10]. Il semble s'effectuer un changement de pente continu correspondant à une variation d'énergie d'activation en fonction de la température.

Dans ces domaines, les anions O^{2-} sont ordonnés, c'est-à-dire qu'ils se trouvent dans un état énergétiquement stable. Il en résulte une conductivité plus faible à l'intérieur de ces domaines et une énergie d'activation plus grande.

La courbure peut donc s'interpréter en terme d'évolution des domaines ordonnés en fonction de la température. Cependant, la relativement faible courbure laisse penser que cette diminution est très progressive. En revanche, à l'approche de la transition, ces domaines disparaissent subitement, créant ainsi une discontinuité importante très visible dans le cas des composés *BICOVOX.15%* et *BICOVOX.20%*. Afin de mettre en évidence la forte discontinuité apparaissant à la transition de phase, les conductivités des composés *BICOVOX.15%* et *BICOVOX.20%* (figure 4.6) ont été normalisées (figure 4.9). Cette normalisation donne un paramètre d'ordre S_{cond} défini par le rapport suivant :

$$S_{cond} = \frac{(\log\sigma) - (\log\sigma)_{\gamma}}{(\log\sigma)_{\gamma'} - (\log\sigma)_{\gamma}}$$

Les logarithmes des conductivités des phases γ et γ ' ont été ajustées par des droites.



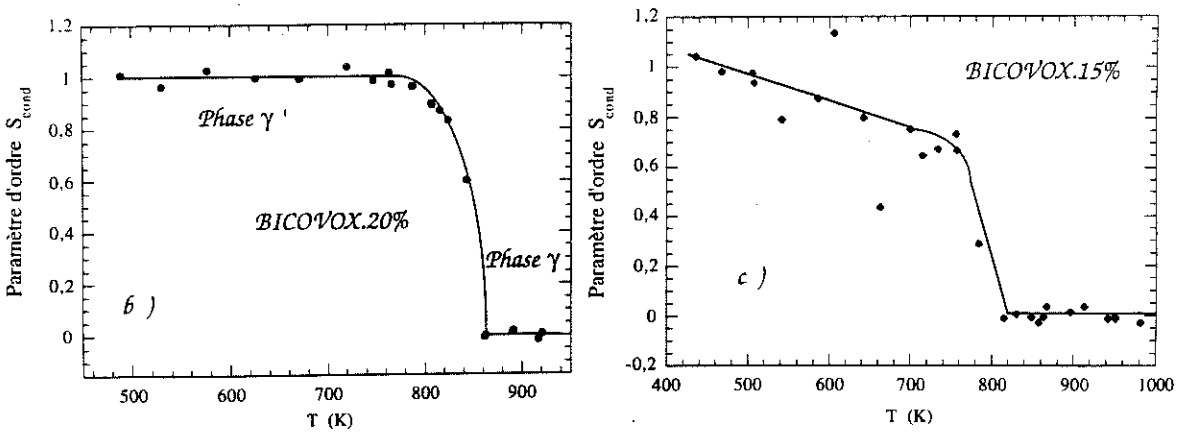


figure 4.9 : *a*) transition de phase γ ↔ γ ', *b*) et *c*) paramètres d'ordre S_{cond}.

Cette normalisation permet de constater le caractère abrupt de la transition. On met en évidence un comportement du type *transition du premier ordre*, tel qu'il sera également observé sur le paramètre d'ordre S du chapitre 5. La forte décroissance à l'approche de la transition confirme l'évolution brutale des domaines ordonnés.

Pour le composé *BICOVOX.15%*, la décroissance du paramètre d'ordre S_{cond} en phase γ ' est en relation avec la courbure de la conductivité observée précédemment. Elle indique qu'en phase γ ' l'état d'ordre évolue avec la température, mais que cette variation est faible. On peut donc penser que les domaines ont des dimensions qui diminuent progressivement lorsque la température augmente. Cependant, la variation la plus importante se produit toujours à la transition.

B.2.3. Distribution cationique

Plusieurs mesures successives ont été menées sur le composé *BICOVOX.20%*. Chaque courbe présentée sur la figure 4.10 a été obtenue à partir d'une série de montée-descente en température. Entre chacune d'elles, la température maximale a été progressivement augmentée.

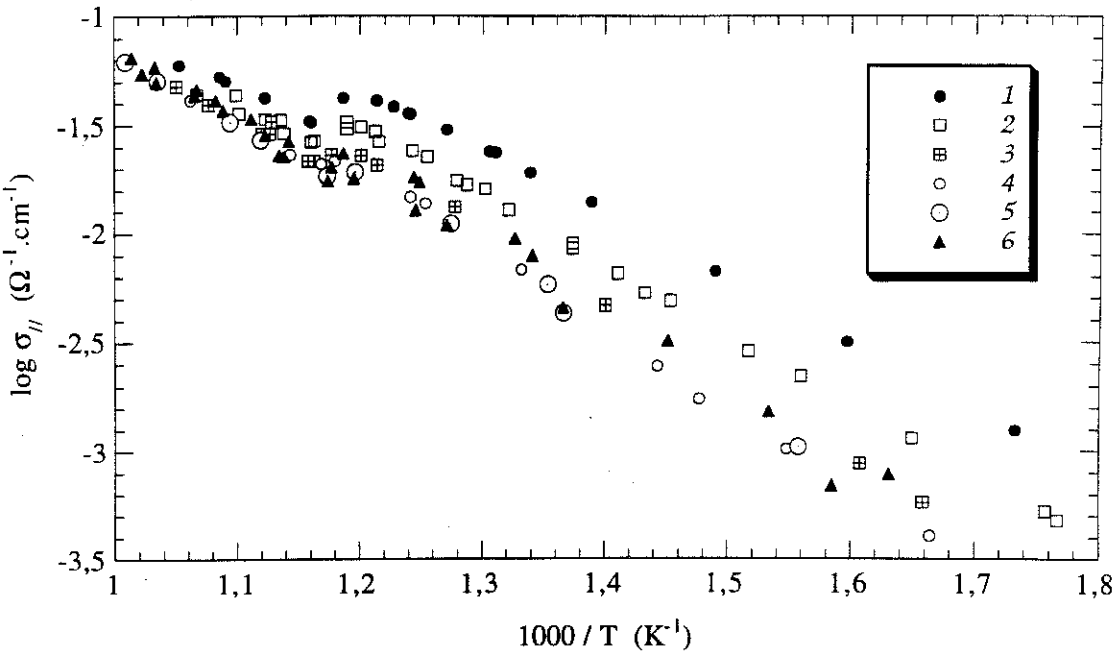


figure 4.10 : conductivité du composé *BICOVOX.20%*.

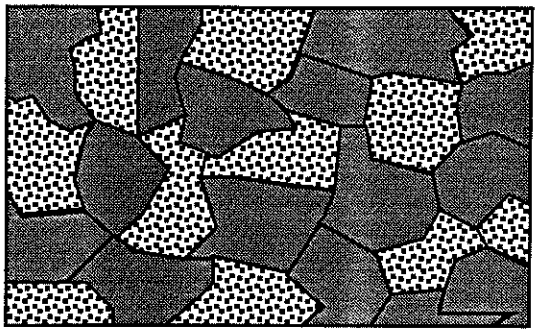
Sur la première courbe, la transition de phase $\gamma \rightarrow \gamma'$ est très marquée. Au cours des cycles successifs, la conductivité en phase γ' diminue progressivement et la transition de phase est de moins en moins visible. En revanche, la conductivité en phase γ n'évolue pratiquement pas au cours du temps.

Une explication possible serait liée à une modification de la distribution des cations Co^{2+} sur les sites du vanadium. Dans la description des structures cristallographiques, on considère toujours une distribution cationique *statistique*. Comme cela a été suggéré par la spectroscopie Mössbauer (cf chapitre *3*), il est possible qu'une *nanoagrégation* des cations Co^{2+} se produise [6].

Comme le suggèrent J.B. Goodenough et coll., la substitution partielle du vanadium par d'autres cation iso- ou aliovalents permet d'empêcher l'ordre à longue distance des lacunes d'oxygène [5]. On peut donc considérer que les microdomaines, où se forme un ordre des lacunes d'oxygène, se développent en dehors des *amas* (*clusters*) de cations, qui présentent un désordre de type phase γ.

Sur la courbe *1* de la figure 4.10, les cations Co^{2+} sont rassemblés en petits amas, autour desquels l'oxygène peut s'ordonner, et donner naissance à des domaines ordonnés de grande taille (figure 4.11 *a*).

a)



Cluster des cations => phase γ

Domaines ordonnés
(= ordre des lacunes)

b)

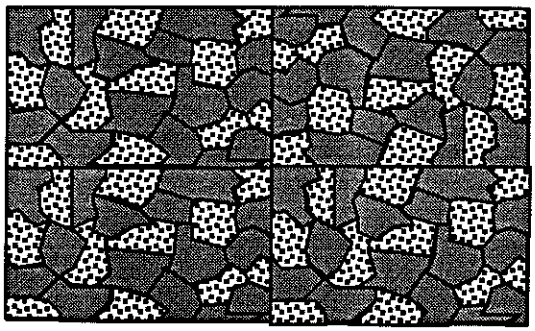


figure 4.11 : schéma décrivant l'évolution des domaines.

Au cours des cycles successifs, la distribution cationique s'homogénéise au sein du matériau, les agrégats se disloquent, et la distribution spatiale des cations est plus grande. Les domaines ordonnés ont alors des longueurs de cohérence plus faibles (figure 4.11 *b*).

Toujours en relation avec la distribution cationique, la transition ordre-désordre $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ apparaît nettement lorsque le matériau en phase γ' est bien ordonné, c'est-à-dire lorsqu'il présente des domaines de grande taille. Par conséquent, plus la distribution cationique est homogène, plus les domaines sont petits, et moins la transition ordre-désordre est nette.

De plus, la conductivité en phase γ' diminue au cours des différents cycles. Dans la phase γ' coexistent des domaines ordonnés dans une matrice désordonnée de type phase γ. La conductivité macroscopique mesurée dépend de l'*organisation* de ces domaines au sein de la matrice très bonne conductrice. Il est donc fort possible que la présence des domaines modifie les chemins de conduction. Plus les domaines sont nombreux, plus les anions ont des difficultés à diffuser dans le matériau.

Un comportement analogue a été observé sur des matériaux composites, tels que zircone stabilisée-alumine, où, pour un même taux d'alumine, la conductivité diminuait lorsque la taille des grains d'alumine diminuait [15].

B.2.4. Anisotropie de la conductivité

La figure 4.12 compare les conductivités électriques parallèles et perpendiculaires obtenues pour les deux composés substitués à 15%.

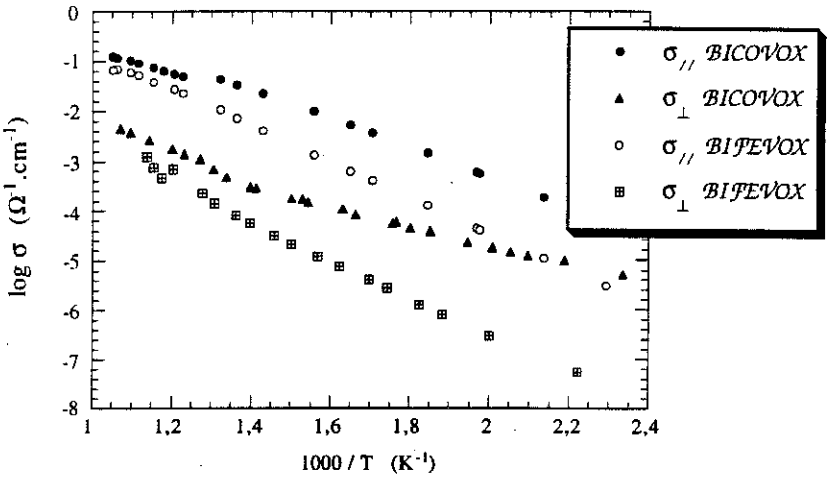


figure 4.12 : comparaison des conductivités parallèle et perpendiculaire des composés substitués à 15%.

Parallèlement aux couches (Bi_2O_2), la conductivité électrique est 10 à 100 fois plus importante que selon l'axe $\vec{c}$. Ces mesures confirment la bidimensionalité de la conductivité déjà observée par E. Pernot, R.N. Vannier et P. Kurek [9-12].

La rigidité des couches $(Bi_2O_2)^{2+}$ ne permet pas un passage aisé des anions O^{2-} au travers de ces couches. En relation avec le chapitre *6*, il est clair que les lacunes sont concentrées préférentiellement dans les couches de type pérovskite [9,16]. L'absence de lacunes dans les couches $(Bi_2O_2)^{2+}$ empêche ainsi la diffusion des anions O^{2-} le long de l'axe $\vec{c}$.

L'alternance selon l'axe $\vec{c}$, de sous-réseaux rigides formés par les feuillets (Bi_2O_2), et de sous-réseaux d'anions délocalisés formés par les couches de type pérovskite $(VO_{3,5}\square_{0,5})$, explique cette *conductivité anisotrope*.

B.3. ✦ *Conclusion*

La structure bidimensionnelle confère aux *BIMEVOX* une conductivité ionique anisotrope, plus importante parallèlement au plan $(\vec{a}, \vec{b})$ que selon l'axe $\vec{c}$.

La conductivité parallèle en phase γ' est très corrélée à l'état microstructural du matériau. Il est possible que le désordre de substitution, lié à la répartition des cations Me sur les sites du vanadium, soit à l'origine de la formation des domaines ordonnés.

C. Texturation de céramiques

Le paragraphe précédent a montré que la structure bidimensionnelle conférait aux *BIMEVOX* une conductivité ionique anisotrope, plus importante parallèlement au plan $(\vec{a}, \vec{b})$ que selon l'axe $\vec{c}$.

L'idée de départ de l'étude présentée ici était de retrouver l'*anisotropie* de conduction observée sur monocristaux à partir d'échantillons polycristallins. Cette opération avait pour but, à terme, de *mettre à profit*, sur des céramiques, la forte conduction existant parallèlement au plan cristallographique $(\vec{a}, \vec{b})$ [17].

Le chapitre *3* a montré que l'application d'un champ magnétique de 7 T sur un échantillon polycristallin de $Bi_4(V_{0,85}Co_{0,15})_2O_{11-\delta}$, permettait un alignement des axes $\vec{c}$ des cristallites avec la direction du champ appliqué.

L'étude qui va suivre ne porte que sur le composé *BICOVOX.15%*, pour lequel deux moyens d'orientation ont été utilisés :

- *un champ magnétique* ;
- *une pression uniaxiale*.

C.1. ✦ Préparation des échantillons

C.1.1. Application d'un champ magnétique

Un cylindre rempli d'un mélange de poudre de *BICOVOX.15%* et de colle araldite, a été placé, à température ambiante, dans un champ magnétique $\vec{H}_a$, dont la direction était parallèle à l'axe du cylindre. Deux valeurs de champ ont été utilisées :

- un champ magnétique de 7 T créé par une bobine supraconductrice (échantillon *H7*) ;
- un champ magnétique de 0,25 T créé par un aimant permanent (échantillon *H0,25*).

C.1.2. Application d'une pression uniaxiale

Généralement, les caractérisations électriques sont effectuées sur des céramiques frittées, dont le protocole d'élaboration se résume (i) à un pressage uniaxial de 1 kbar de façon à obtenir une pastille cylindrique, (ii) à un pressage isostatique de 2,5 kbar afin d'éviter toute orientation préférentielle, et (iii) à un recuit sous air à 1050 K [18].

Afin de cerner l'effet de la pression sur la texture des céramiques, aucune pression isostatique n'a été appliquée. Deux échantillons polycristallins, nommés *P2* et *P12,5*, ont été respectivement pressés uniaxialement sous 2 kbar et 12,5 kbar, à température ordinaire. Les deux pastilles ont

ensuite été frittées à 1050 K pendant 24 heures, puis refroidies jusqu'à température ordinaire à la vitesse *-20 K/h*.

C.1.3. Application d'un champ magnétique et d'une pression uniaxiale

La conductivité des échantillons *H7* et *H0,25* ne peut être mesurée puisque la colle araldite empêche les contacts électriques entre les grains. De ce fait, un procédé expérimental a été mis au point afin d'obtenir une céramique texturée sous champ magnétique et sous pression uniaxiale. La figure 4.13 présente le montage expérimental utilisé.

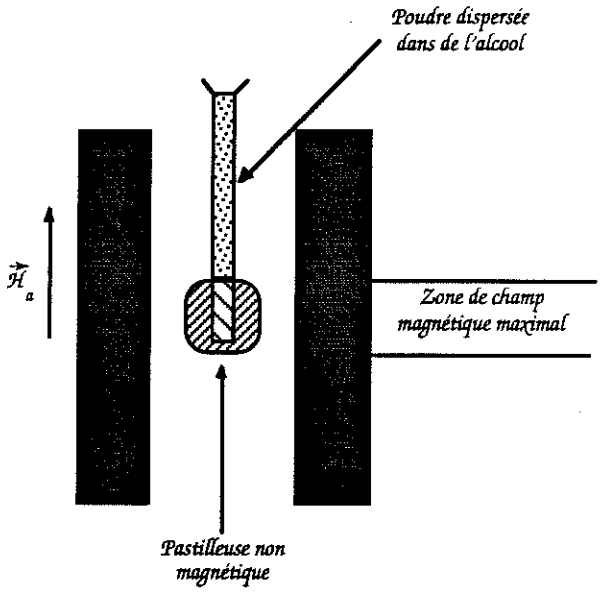


figure 4.13 : montage expérimental utilisé pour la texturation de la céramique.

Un tube rempli d'alcool est placé, à température ordinaire, dans un champ magnétique de 7 T créé par une bobine supraconductrice. La poudre finement broyée (taille des grains < 10 µm), est tamisée à l'extrémité supérieure du tube. Par gravité, les grains descendent lentement dans le liquide, s'orientent dans le champ et se déposent au fond d'une pastilleuse vissée sous le tube. Après évaporation complète de l'alcool, la poudre orientée est pressée uniaxialement sous une pression de 2 kbar, les directions de la pression et du champ magnétique étant parallèles.

La pastille résultant de cette opération (échantillon *H7P2*) a été frittée, sous air, à 1050 K pendant 24 heures, puis refroidie jusqu'à 300 K à *-20 K/h*.

C.2. ✦ Analyse de texture

C.2.1. Méthode expérimentale

Les analyses de texture ont été effectuées sur un diffractomètre 4-cercles configuré pour des mesures en réflexion (géométrie de Schulz) [19] (figure 4.14).

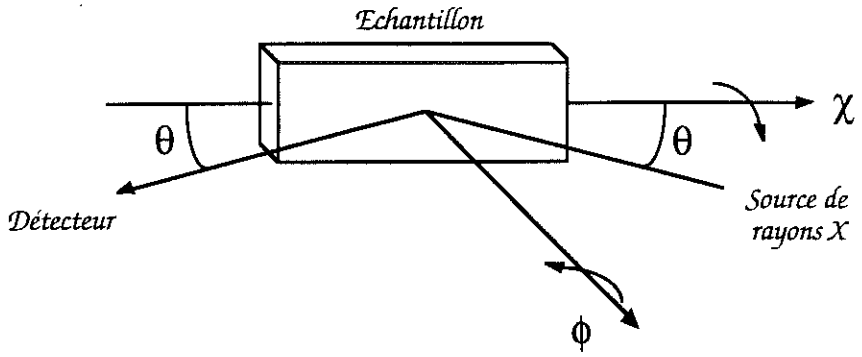


figure 4.14 : diffractomètre 4-cercles monté en géométrie de Schulz.

Les rayons X émis par une anode tournante de *cuivre* sont monochromatisés et collimatés vers l'échantillon. Les figures de pôle ont été mesurées par balayage de :

- ⇨ l'angle de tilt χ entre 0 et 72°, par pas de 1,8° ou 0,9° ;
- ⇨ l'angle azimuthal ϕ entre 0 et 360°, par pas de 3,6° ou 1,8°.

Chaque point de la figure de pôle est la projection de l'intensité d'une réflexion de Bragg pour une position angulaire donnée de l'échantillon.

Les données expérimentales ont été corrigées du bruit de fond et de la défocalisation, à l'aide d'un échantillon non orienté, et du programme *CORTEXG* [19].

La normalisation des données corrigées a été menée par intégration de la figure de pôle à l'aide du programme *POFINT*. Les données normalisées ont été représentées à l'aide du programme *BEARTEX* (Berkeley Texture Package) [20].

C.2.2. Objectifs des analyses de texture

Les figures de pôle des réflexions de Bragg indéxées (006) et (113) dans la maille a ≈ b ≈ 5,5 Å ont été mesurées. La figure de pôle {006} a permis de juger de l'alignement des axes $\vec{c}$ des cristallites, et la figure {113} de montrer une éventuelle orientation dans le plan cristallographique $(\vec{a}, \vec{b})$.

Les densités d'orientation D_{hkl} (χ, ϕ) ont été calculées de façon à évaluer le degré d'orientation des échantillons. Cette densité, obtenue par normalisation de la figure de pôle, est exprimée en m.r.d., i.e. Multiple Random Distribution [21]. Pour un échantillon non orienté, cette densité est égale à 1, quel que soit le couple d'angles (χ, ϕ), et l'intensité diffractée est distribuée uniformément sur l'ensemble de la figure de pôle.

Tous les échantillons mesurés se présentaient sous forme de pastille cylindrique, dont l'axe de révolution était parallèle aux directions du champ magnétique et de la pression uniaxiale. Le plan du cylindre a toujours été placé tangent au cercle focalisation du diffractomètre.

C.2.3. Analyse des différentes figures de pôle

C.2.3.1. Monocristal

Par définition, un monocristal est un matériau orienté tridimensionnellement. Par conséquent, le monocristal peut être considéré comme une référence en terme d'orientation. La figure de pôle {006} représentée sur la figure 4.15 *a* montre une très forte orientation selon l'axe $\vec{c}$. La densité d'orientation $D_{006}(0, 0)$ a été estimée à plus de 4000 m.r.d., la résolution instrumentale ne permettant pas une détermination précise pour des échantillons très texturés. Le pôle {006} n'est, cependant, pas ponctuel, mais peut être représenté par un cône d'angle d'ouverture de 6 ou 7° autour de la direction χ.

La figure de pôle {113} présente 4 pôles discrets correspondant à la réflexion (113) et aux trois autres réflexions équivalentes (-113), (1-13) et (-1-13) (figure 4.17 *a*). Ces pôles se trouvent en $\chi = 53°$.

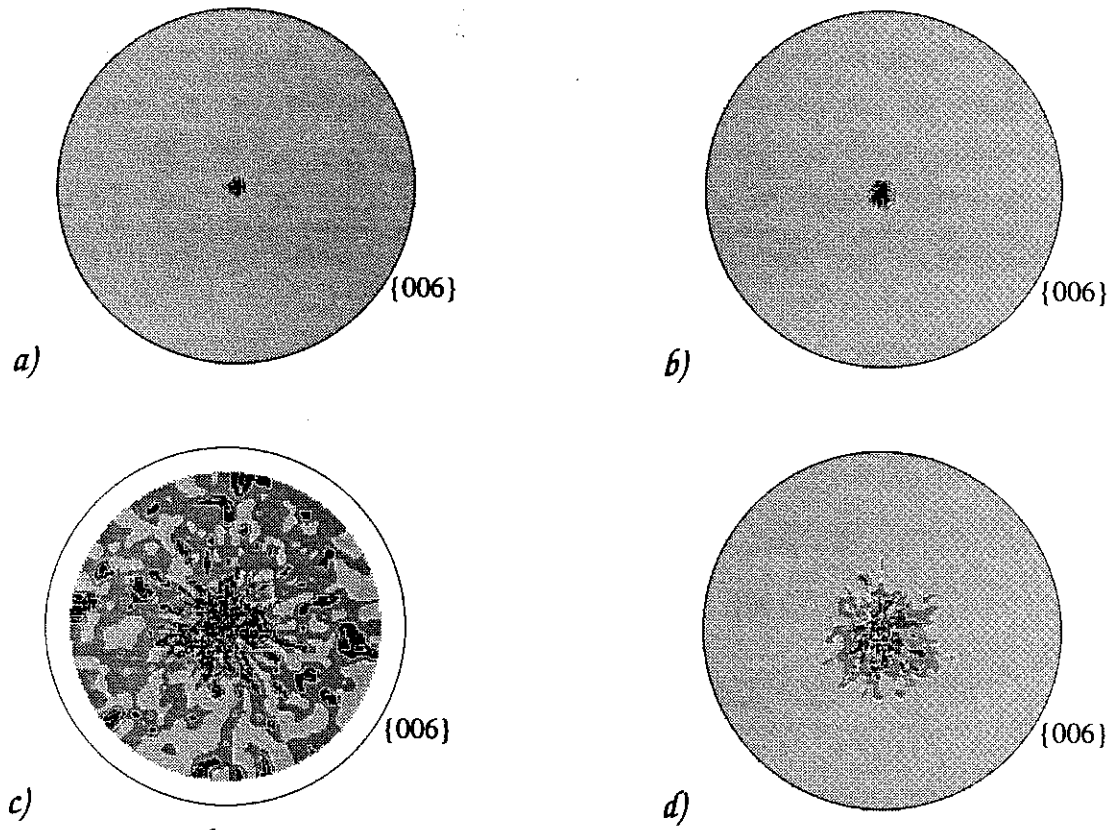


figure 4.15 : figure de pôle {006} pour *a*) le monocristal, *b*) l'échantillon *H7*, *c*) l'échantillon *P2*, et *d*) l'échantillon *H7P2*.

C.2.3.2. Echantillons orientés sous champ magnétique (H7 & H0,25)

Les diagrammes de diffraction présentés dans le chapitre *3* et rappelés dans la figure 4.16, ont donné une description qualitative de l'orientation créée par le champ magnétique (échantillon *H7*).

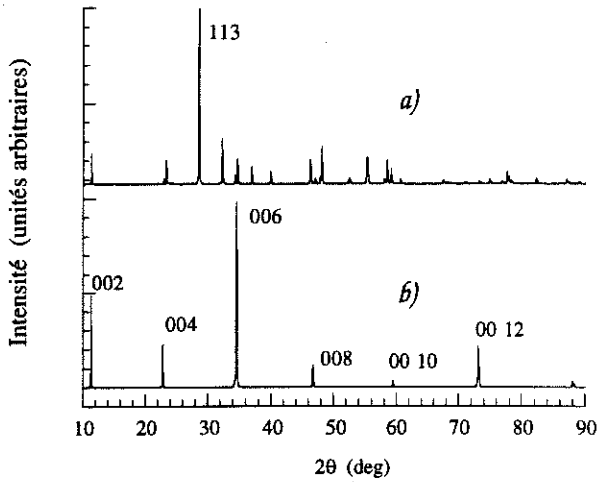


figure 4.16 : diagrammes de diffraction *a)* d'une poudre non orientée, et *b)* de l'échantillon $\mathcal{H}7$ orienté sous champ magnétique.

Cette caractérisation a montré que les axes $\vec{c}$ des cristallites s'alignaient avec la direction du champ magnétique appliqué. La figure de pôle {006}, présentée sur la figure 4.15 *b*, donne quantitativement le degré d'orientation obtenu par ce procédé de texturation. Les axes sont dispersés sur un cône de 10° d'angle d'ouverture. La densité d'orientation $D_{006}(0, 0)$ a été évaluée à 430 m.r.d.

Sur la figure de pôle {113} (figure 4.17 *b*), les quatre pôles discrets du monocristal sont remplacés par une couronne centrée en χ = 53°, et de 10° de largeur radiale. Cette figure met en évidence une orientation aléatoire des plans cristallographiques $(\vec{a}, \vec{b})$ autour de la direction du champ magnétique appliqué.

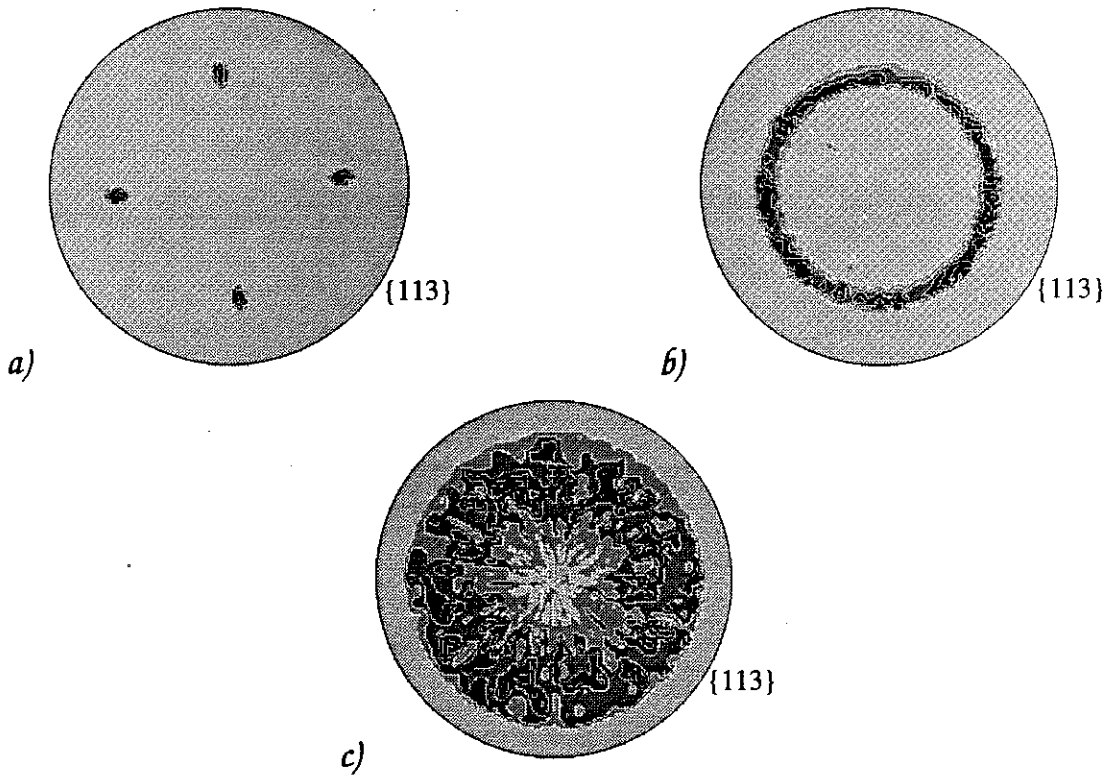


figure 4.17 : figure de pôle {113} pour *a)* le monocristal, *b)* l'échantillon $\mathcal{H}7$, et *c)* l'échantillon $\mathcal{H}7\mathcal{P}2$.

Le champ magnétique $\vec{H}_a$ crée donc une texture de fibre [001], caractérisée par un alignement des axes $\vec{c}$ avec la direction du champ appliqué et une orientation aléatoire des plans $(\vec{a}, \vec{b})$ des cristallites autour de cette direction (figure 4.18).

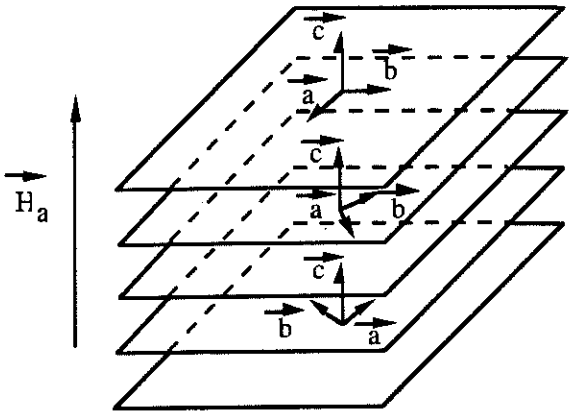


figure 4.18 : texture de fibre [001] induite par un champ magnétique de 7 T.

Afin d'évaluer l'effet de la valeur du champ magnétique sur l'orientation, une analyse de texture a également été menée sur l'échantillon *H0,25* orienté sous 0,25 T. La figure de pôle {006} a révélé un alignement des axes $\vec{c}$ avec la direction du champ magnétique, mais avec une plus grande dispersion de l'intensité sur l'ensemble de la figure. La densité d'orientation correspondante était de 23 m.r.d..

Ce plus faible degré d'orientation peut être expliqué (i) par la plus faible valeur du champ magnétique, et (ii) par la forte courbure des lignes de champ dès que l'on s'écarte de l'axe de l'aimant permanent.

En conclusion, le champ magnétique induit une très forte texture de fibre [001], d'autant plus importante que le champ magnétique est élevé.

C.2.3.3. Echantillons orientés sous pression uniaxiale (P2 & P12,5)

La figure de pôle {006} (figure 4.15 *c*) mesurée sur l'échantillon *P2* orienté sous une pression de 2 kbar, présente, malgré un maximum d'intensité vers le centre de la figure, une large dispersion d'intensité. La densité d'orientation $D_{006}(0, 0)$ correspondante est égale à 14,8 m.r.d. Il apparaît donc qu'une majorité de plans cristallographiques $(\vec{a}, \vec{b})$ sont parallèles au plan de l'échantillon.

Pour l'échantillon *P12,5*, la figure de pôle {006} obtenue présentait une plus faible dispersion d'intensité, avec une densité d'orientation plus importante de 22 m.r.d., indiquant ainsi un meilleur alignement des axes $\vec{c}$ avec la direction de la pression appliquée.

Par conséquent, la pression uniaxiale permet un empilement des plans cristallographiques $(\vec{a}, \vec{b})$ des grains dans la direction de la pression appliquée. Cet empilement est d'autant meilleur que la pression appliquée est grande. Cependant, la dispersion de l'intensité observée sur les figures de

pôle {006} indique qu'un grand nombre de grains ne sont pas alignés, montrant ainsi l'effet limité de la pression uniaxiale sur la texture.

C.2.3.4. Echantillon orienté sous pression uniaxiale et sous champ magnétique (H7P2)

Sur l'échantillon *H7P2*, orienté sous champ magnétique et sous pression uniaxiale, la figure de pôle {006} (figure 4.15 *d*) montre un bon alignement des axes $\vec{c}$ avec les directions du champ et de la pression. Une densité d'orientation $D_{006}(0, 0)$ de 33,5 m.r.d. a été calculée. Comparativement à l'échantillon *P2*, l'orientation est meilleure et la dispersion de l'intensité est moins importante. Il semble donc qu'à pression égale le champ magnétique optimise la texturation de la céramique.

La figure de pôle {113} (figure 4.17 *c*) met en évidence une couronne diffuse centrée en $\chi = 53°$, associée à l'orientation aléatoire des plans $(\vec{a}, \vec{b})$.

Par conséquent, la combinaison du champ magnétique et de la pression semble améliorer la texturation de la céramique. Le champ magnétique aligne, dans un premier temps, les axes $\vec{c}$ des cristallites avec sa direction propre et, dans un second temps, la pression uniaxiale appliquée parallèlement à la direction du champ permet de conserver cette orientation.

C.2.4. Conclusion

Les analyses de texture ont montré que le champ magnétique et la pression uniaxiale induisaient une texture de fibre [001], caractérisée par un alignement des axes $\vec{c}$ des cristallites avec la direction du champ ou de la pression. La qualité de l'orientation est donnée (i) par la densité d'orientation $D_{006}(0, 0)$, et (ii) par la distribution angulaire du maximum d'intensité.

C.3. ✦ Caractérisation électrique

L'analyse de texture des céramiques *H7P2* et *P2*, a permis de mettre en évidence l'effet complémentaire du champ magnétique et de la pression uniaxiale sur la texture cristallographique.

Cependant, une caractérisation électrique est essentielle pour vérifier que cette texture est suffisante pour retrouver l'anisotropie de la conductivité.

C.3.1. Diagrammes d'Arrhénius

Des mesures de conductivité ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur les céramiques *P2* et *H7P2*. Le monocristal de *BICOVOX.15%* a été pris comme référence et ses conductivités $\sigma_{//}$ et $\sigma_{\perp}$ ont été considérées comme les limites que l'on pourrait atteindre sur un échantillon parfaitement texturé. La figure 4.19 présente l'ensemble des conductivités électriques mesurées sur le monocristal et sur les échantillons *P2* et *H7P2*.

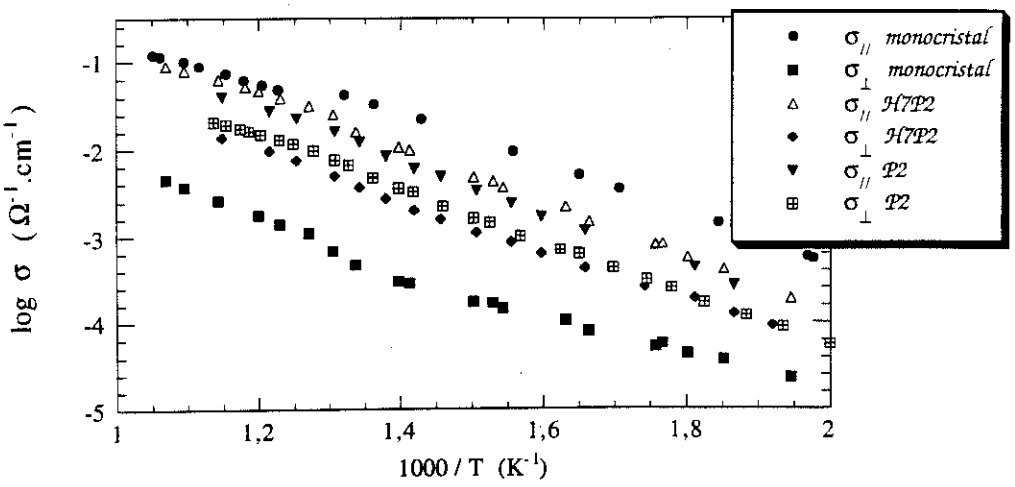


figure 4.19 : diagrammes d'Arrhénius du monocristal et des échantillons *P2* et *H7P2*.

Les échantillons *P2* et *H7P2* se présentaient sous la forme d'une pastille, dont l'axe de révolution était parallèle à la direction du champ magnétique et/ou de la pression uniaxiale. Les termes $\sigma_{//}$ et $\sigma_{\perp}$ correspondent aux conductivités mesurées respectivement parallèlement et perpendiculairement aux faces de la pastille. Les courbes obtenues pour les deux céramiques texturées montrent une forte anisotropie de la conductivité. Cette anisotropie plus nette sur l'échantillon *H7P2* que sur l'échantillon *P2*, corrobore les analyses de texture et confirme l'effet complémentaire du champ magnétique et de la pression. Le tableau 4.3 donne les conditions de préparation, la densité d'orientation $D_{006}(0, 0)$, et les conductivités $\sigma_{//}$ et $\sigma_{\perp}$ à 870 K des différents échantillons texturés.

	Procédé d'orientation		*Liant*		*Conductivités à 870 K (phase γ)*		
	P (kbar)	*H (T)*	*Alcool*	*Araldite*	$10^3.\sigma_{//}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	$10^3.\sigma_{\perp}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	D_{006} (0,0) (m.r.d.)
Monocristal	-	-	-	-	*73,2*	*2,6*	*> 4000*
Echantillon P2	*2*	-	-	-	*40,2*	*20,2*	*14,8*
Echantillon P12,5	*12,5*	-	-	-	-	-	*22*
Echantillon H7	-	*7*	-	✗	-	-	*430*
Echantillon H0,25	-	*0,25*	-	✗	-	-	*23*
Echantillon H7P2	*2*	*7*	✗	-	*59,1*	*13,8*	*33,5*

tableau 4.3 : rappel des conditions de préparation, des densités d'orientation, et des conductivités des différents échantillons.

Afin de juger du degré d'anisotropie, on a défini un coefficient d'anisotropie k_{an} égal au rapport de $\sigma_{//}$ sur $\sigma_{\perp}$ [22]. Le tableau 4.4 donne les coefficients k_{an} obtenus pour les trois échantillons, aux températures de 870 K (phase γ) et de 570 K (phase γ').

	$\sigma_{//} \times 10^4$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) 570 K	$\sigma_{\perp} \times 10^4$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) 570 K	k_{an} 570 K	$\sigma_{//} \times 10^4$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) 870 K	$\sigma_{\perp} \times 10^4$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) 870 K	k_{an} 870 K
Monocristal	26,6	0,58	45,9	732	26	28,2
Echantillon H7P2	9,2	2,7	3,4	591	138	4,3
Echantillon P2	6,7	3,3	2,0	402	202	2

tableau 4.4 : comparaison des coefficients d'anisotropie calculés à 870 K (phase γ) et à 570 K (phase γ').

Ces coefficients d'anisotropie montrent qu'en conductivité pure les deux céramiques texturées n'arrivent pas au niveau du monocristal. Cependant, on peut noter le meilleur comportement de la céramique texturée sous champ magnétique et pression uniaxiale.

Les énergies d'activation, données dans le tableau 4.5, ont été calculées en phase γ et en phase γ'.

	Monocristal		Echantillon H7P2		Echantillon P2	
	$\sigma_{//}$	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{//}$	$\sigma_{\perp}$	$\sigma_{//}$	$\sigma_{\perp}$
E_a (eV) phase γ	0,45	0,61	0,45	0,55	0,46	0,52
E_a (eV) phase γ'	0,60	0,37	0,58	0,44	0,52	0,52

tableau 4.5 : énergies d'activation en phase γ et en phase γ'.

En phase γ, les valeurs de $\sigma_{//}$ et E_a obtenues sur la céramique *H7P2* sont très proches de celles du monocristal.

En revanche, en phase γ', les conductivités $\sigma_{//}$ du monocristal et de la céramique sont très nettement différentes. En relation avec les cartes de densité nucléaires qui seront présentées dans le chapitre *6*, dans le monocristal, orienté tridimensionnellement, les anions O^{2-} semblent avoir, localement, des chemins de conduction privilégiés. Dans la céramique, la texture de fibre impose une orientation aléatoire des plans $(\vec{a}, \vec{b})$ des cristallites, et ces chemins de conduction sont par conséquent inhibés. En phase γ, le désordre des atomes d'oxygène est tel qu'il n'y a probablement plus de chemins de conduction, et la désorientation des plans $(\vec{a}, \vec{b})$ dans la céramique n'a plus d'effet.

En conclusion, toutes les mesures de conductivité ont corroboré les analyses de texture, montrant ainsi la forte corrélation existant entre les propriétés physiques et la texture cristallographique.

C.3.2. Diagrammes d'impédance

La figure 4.20 compare les diagrammes d'impédance obtenus pour le monocristal et la céramique *H7P2* à 450 K environ ($\sigma_{//}$ et $\sigma_{\perp}$).

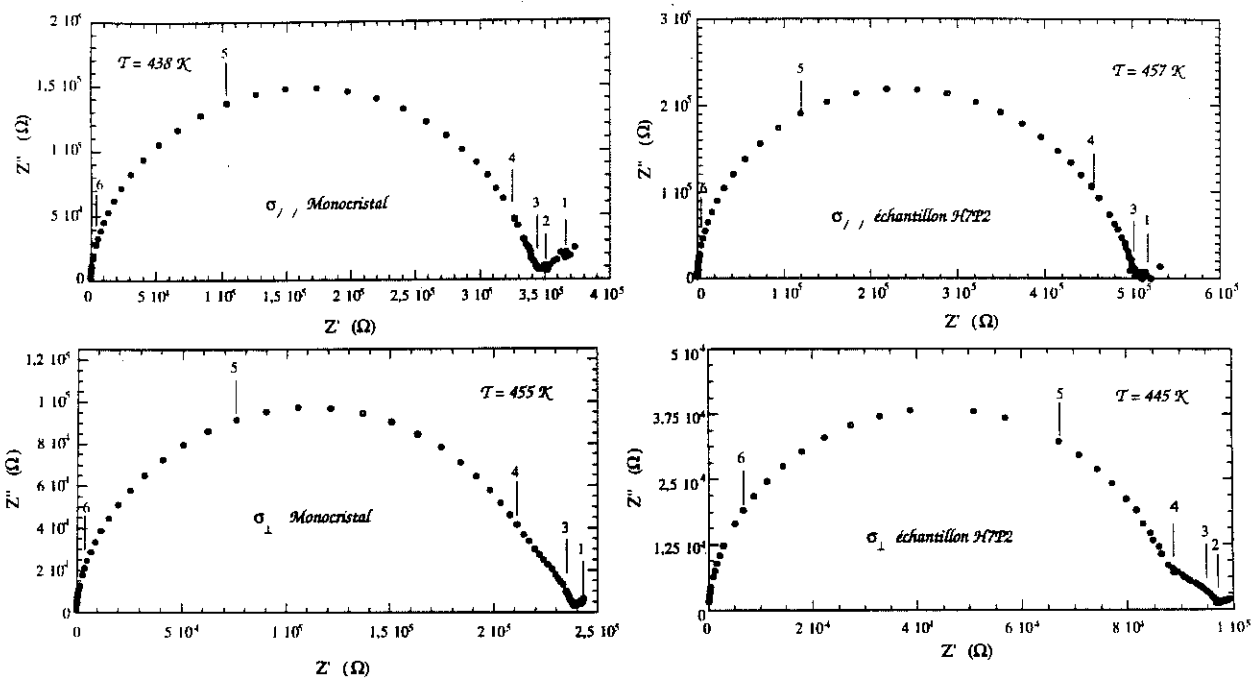


figure 4.20: diagrammes d'impédance obtenus sur le monocristal et sur l'échantillon *H7P2*.

En conductivité parallèle, la grande similitude des diagrammes d'impédance obtenus pour les deux échantillons prouve une fois encore que les propriétés électriques de la céramique sont très proches de celles du monocristal. On peut constater, en particulier, l'absence d'un deuxième arc de cercle correspondant aux joints de grains (figure 4.2). Les angles de décentrage très faibles attestent d'une bonne homogénéité des échantillons.

Dans la direction perpendiculaire, le diagramme du monocristal présente un second arc de cercle aux basses fréquences. Son origine peut être liée à la présence de défauts parallèlement aux couches (Bi_2O_2).

Le diagramme d'impédance mesuré sur la céramique *H7P2* présente un second arc de cercle très net, correspondant aux joints de grains. La conductivité intragranulaire étant faible, l'effet résistif des joints de grains est renforcé.

C.4. ✦ Bilan et perspectives

Toute cette étude a permis de corréler la texture cristallographique à la conductivité électrique du composé substitué au cobalt.

Les analyses de texture ont montré que l'application d'un champ magnétique et/ou d'une pression uniaxiale induisait une texture de fibre [001] :

⇨ la pression uniaxiale permet un alignement des axes $\vec{c}$ des grains le long de l'axe de pression.

⇨ l'anisotropie paramagnétique assure un alignement des axes $\vec{c}$ des cristallites avec la direction d'un champ magnétique appliqué. La meilleure orientation a été obtenue avec de la poudre mélangée à de la colle araldite.

L'orientation des plans cristallographiques $(\vec{a}, \vec{b})$ est aléatoire le long de l'axe de la pression ou du champ magnétique.

Cette technique a également montré l'effet ajouté du champ magnétique et de la pression sur l'orientation.

Les mesures de conductivité ont corroboré les résultats des analyses de texture, et ont permis d'apprécier l'effet de l'orientation sur l'anisotropie de la conductivité. La céramique orientée sous champ magnétique et sous pression présente des propriétés électriques similaires à celles du monocristal.

Un intérêt technologique pourrait motiver des essais d'amélioration de l'orientation des céramiques frittées, afin de se rapprocher, encore, des propriétés électriques anisotropes du monocristal. Les *pistes* envisagées pourraient être :

- ✏ d'effectuer l'orientation à plus basse température, pour laquelle la susceptibilité magnétique est plus grande ;
- ✏ de trouver un liant plus visqueux que l'alcool, mais qui s'évapore facilement sans laisser d'impuretés ;
- ✏ de déterminer une valeur optimale du champ magnétique.

D. Détermination du nombre de transport électronique

D.1. ✦ Evolution de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène

Compte tenu de la réduction possible des cations V^{5+} et Fe^{3+} et de l'oxydation des cations Bi^{3+} en Bi^{5+}, il était important de mesurer le nombre de transport électronique sur un large domaine de pression partielle d'oxygène, afin de définir le domaine d'ionicité des *BIMEVOX*.

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont les premiers obtenus sur des *monocristaux* de *BIMEVOX* puisque, jusqu'à présent, les mesures étaient effectuées sur des céramiques frittées.

Différentes équipes ont tenté de mesurer le nombre de transport électronique des *BIMEVOX* à l'aide de diverses techniques électrochimiques : mesure de la f.e.m. de piles de concentration [2,5,16,18] ; mesure du flux d'oxygène traversant une pastille d'électrolyte sous l'action d'un courant continu [2,18] ; étude de la variation de la conductivité électrique avec la pression partielle d'oxygène [2,5,18,23]. Peu de résultats quantitatifs ont été publiés, et les conclusions sont souvent contradictoires. L'étude la plus complète a été effectuée par T. Iharada et coll. sur des *BIMEVOX* frittés à haute température. Un nombre de transport électronique voisin de 10% a été obtenu sur les composés *BINIVOX.10%* et *BICUVOX.10%* [2,18].

La figure 4.21 présente la variation de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène pour les composés substitués à 15% et 20%. L'évolution des deux composantes $\sigma_{//}$ et $\sigma_{\perp}$ est donnée. La conductivité ionique est signalée par le plateau en pointillés.

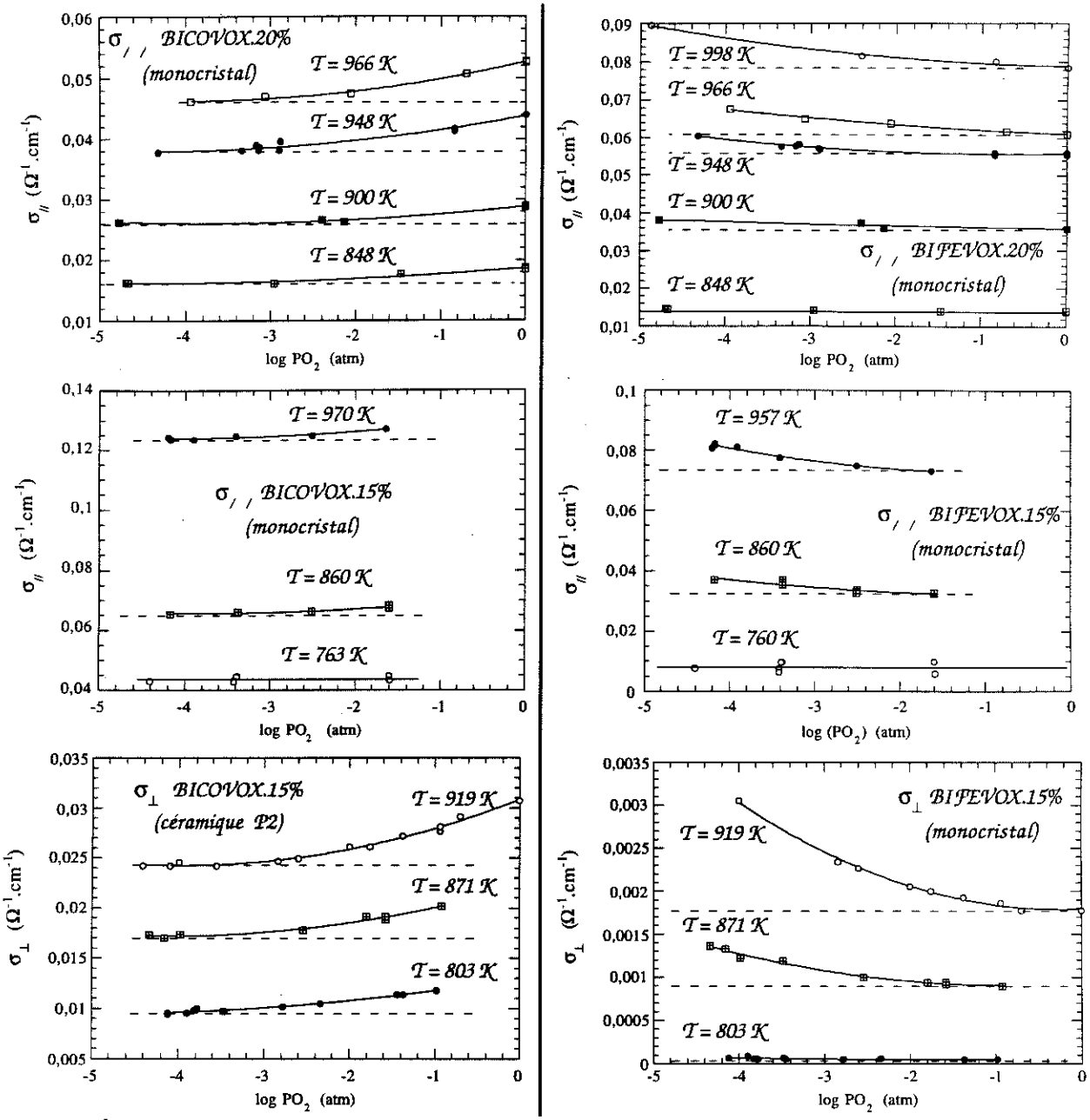


figure 4.21 : évolution de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Tous les composés présentent des variations significatives de conductivité électrique avec la pression partielle d'oxygène, signalant ainsi une contribution électronique non négligeable. Cette contribution augmente avec la température. Cependant, en dessous de 750 K environ, on peut considérer que la conductivité est *purement* ionique.

Contrairement à ce qui avait été écrit par T. Iharada et coll., la conductivité électronique dépend du type de substitution [18]. En effet, pour le composé substitué au cobalt, une contribution de type *p* est observée pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 10^{-3} atm, alors qu'une conductivité de type *n* apparaît pour des pressions d'oxygène inférieures à 10^{-1} atm avec le composé

substitué au fer. En revanche, ce comportement n'est pas modifié lorsque l'on passe de 15% à 20% de substitution.

Les domaines d'ionicité, dans lesquels la conductivité est purement ionique, sont très *étroits*. Pour le composé substitué au fer, il s'étend de 1 atm à 0,1 atm en pression d'oxygène, et pour le composé substitué au cobalt, on peut considérer la conductivité comme purement ionique entre 10^{-5} et 10^{-3} atm.

D.2. ✦ Nombre de transport électronique

On définit le *nombre de transport électronique* t_e de la façon suivante [24] :

$$t_e = \frac{\sigma_{électronique}}{\sigma_{ionique} + \sigma_{électronique}}$$

Ce nombre de transport a été calculé pour les différents composés et à différentes températures. La figure 4.22 présente l'évolution de t_e en fonction de la pression partielle d'oxygène, et permet de comparer les contributions parallèlement et perpendiculairement aux couches Bi_2O_2.

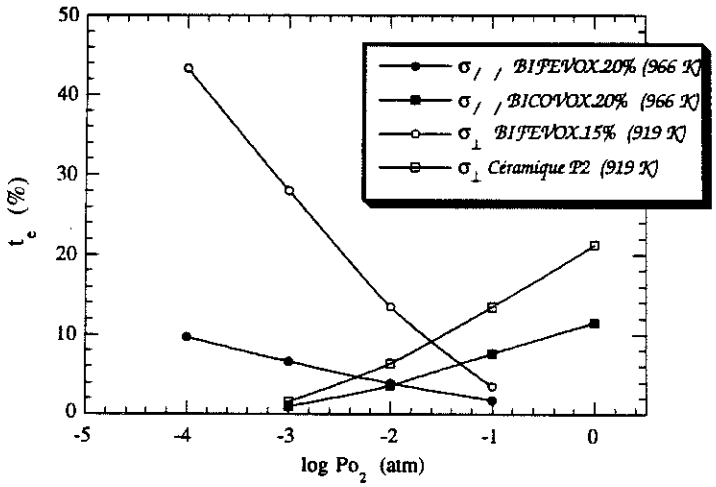


figure 4.22 : nombres de transport électronique en fonction de la pression partielle d'oxygène.

Cette figure montre clairement que la part de conductivité électronique est beaucoup plus importante perpendiculairement aux couches Bi_2O_2.

Parallèlement aux feuillets Bi_2O_2, le nombre de transport électronique (de type p ou n), ne dépasse pas 10% de la conductivité totale. En revanche, perpendiculairement à ces couches, il est supérieur à 40% pour le composé substitué au fer, et à 20% pour le composé substitué au cobalt.

D.3. ✦ Bilan et perspectives

Ces mesures ont mis en évidence une forte conductivité électronique de type p ou n selon la nature chimique du cation substituant. La part de conductivité électronique est plus importante selon l'axe cristallographique $\vec{c}$, que dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. Sur le monocristal de *BIFEVOX.20%*, on peut calculer, à 870 K, une conductivité électronique de $5.10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ dans le sens parallèle, et de $3{,}6.10^{-4}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ dans le sens perpendiculaire. Ceci donne donc un coefficient d'anisotropie électronique de 10 environ.

La technique de mesure choisie ne peut être utilisée que pour des nombres de transport supérieurs à 1%. Pour évaluer les nombres de transport électronique à des températures inférieures à 750 K, la mesure du flux de semiperméabilité électrochimique à travers une pastille d'électrolyte pourrait être utilisée [1,25]. Une telle technique ne peut, cependant, être utilisée pour les monocristaux compte tenu de leur petite taille.

E. Synthèse

Les monocristaux permettent de caractériser très précisément le *comportement électrique* des *BIMEVOX*. Contrairement à certaines céramiques frittées qui présentent des dérives de conductivité importantes au cours du temps, ils font preuve d'une exceptionnelle *stabilité*, des semaines durant, assurant ainsi une bonne reproductibilité des mesures.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

☞ La conductivité électrique $\sigma_{//}$ est très dépendante de l'état microstructural du monocristal. Cette microstructure est sensible à la distribution des cations substituants sur les sites du vanadium, qui conditionne la formation de domaines où s'établit un ordre des anions O^{2-}. On peut envisager que ces domaines se forment *en dehors* des amas de cations qui viennent perturber l'ordre. Lorsque cette distribution est relativement homogène, les domaines ordonnés sont de petite taille et la transition ordre-désordre est peu visible. En revanche, lorsque cette distribution est hétérogène (formation d'amas de cations), les domaines ordonnés peuvent s'étendre sur des distances plus grandes et la transition ordre-désordre est très nette.

Dans le même ordre d'idée, en phase γ', de grands domaines perturbent moins la conductivité que de petits. En diminuant la taille des domaines, on augmente le nombre de parois de domaines dans le matériau. Les parois de domaines peuvent jouer le rôle de *bloqueurs* pour la conductivité [15].

☞ La faible conductivité $\sigma_{\perp}$ s'explique par la difficulté des anions O^{2-} à diffuser à travers des couches Bi_2O_2. La rigidité de ces couches associée à la faible concentration de défauts confère au matériau une conductivité électrique très inférieure dans la direction de l'axe $\vec{c}$.

Cette anisotropie de la conductivité a également été observée sur des céramiques orientées. L'orientation a été obtenue par application d'un champ magnétique et/ou d'une pression uniaxiale sur des échantillons polycristallins. L'analyse de texture a révélé une texture de fibre [001].

Les mesures de conductivité ont corroboré les résultats des analyses de texture, et ont permis d'apprécier l'influence de l'orientation sur l'anisotropie de la conductivité.

L'étude de la variation de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène a montré, qu'au-dessus de 750 K, le nombre de transport électronique n'était plus négligeable. En effet, le composé substitué au fer présente une conductivité électronique de type *n*, et le composé substitué au cobalt, une conductivité de type *p*.

Ces résultats viennent pondérer les interprétations qui ont été données à partir des courbes de conductivité mesurées *sous air*. En effet, avant de parler d'anisotropie de la conductivité *ionique*, il faut vérifier que la conductivité électrique mesurée soit *purement ionique*.

☞ La conductivité électronique de type *n* mesurée sur le composé substitué au fer, permet d'affirmer que l'anisotropie observée sur monocristaux est uniquement celle de la diffusion anionique, et ceci quelle que soit la température.

En revanche, pour les monocristaux substitués au cobalt qui présentent une conductivité électronique de type *p* sous air, l'anisotropie observée ne peut être interprétée uniquement en termes d'anisotropie de conduction ionique qu'*en dessous* de 750 K environ. Au-dessus de cette température, la contribution électronique, probablement anisotrope, vient s'ajouter à l'anisotropie de diffusion ionique.

Cependant, le nombre de transport électronique n'excédant pas 20%, on peut considérer que l'anisotropie de conduction anionique contribue majoritairement à l'anisotropie de conductivité électrique observée.

☞ La mise en évidence d'une conductivité électronique de type *p* ou *n* selon la nature chimique du substituant, peut expliquer les petites différences de conductivité observées en phase γ.

La figure 4.23 présente des courbes de conductivité mesurées sous air, par différentes équipes et sur différents *BIMEVOX*.

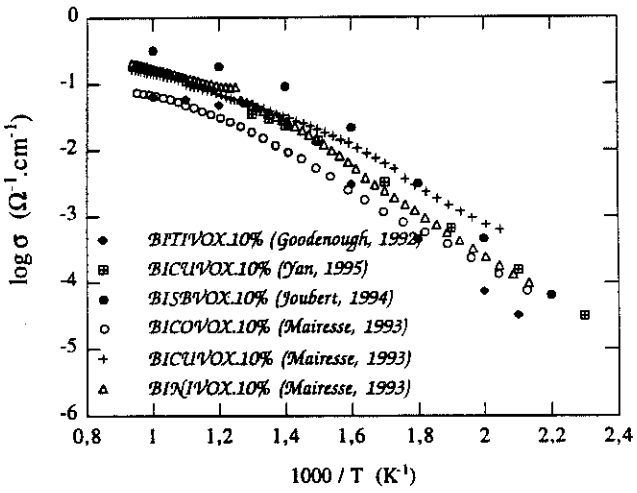


figure 4.23 : conductivité électrique de différents composés substitués.

Pour comparer les différents matériaux, il est nécessaire de déterminer la part de conduction ionique.

Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 4

[1] *Electrochimie des solides.*
édité par C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.-L. Souquet, Presses Universitaires de Grenoble (1994).

[2] *Caractérisation électrochimique de nouveaux conducteurs ioniques à base d'oxydes de bismuth et de vanadium.*
T. Iharada, D.S.R., Université J. Fourier de Grenoble I (1991).

[3] *Bismuth-based oxide conductors. Novel structural and electrical features.*
G. Mairesse, *Fast ion transport in solids*, édité par B. Scrosati, Kluver Acad. Publ., (1993) 271.

[4] *Nouvelles phases d'Aurivillius conductrices bidimensionnelles par ions oxydes.*
R.N. Vannier, thèse, Université de Lille (1992).

[5] *Fast oxide-ion conduction in intergrowth structures.*
J.B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman, Y.S. Zhen, Solid State Ionics, **52** (1992) 105.

[6] *Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series : $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-x}$ ($M = Sb^V$, Nb^V).*
O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics, **73** (1994) 309.

[7] *Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series : $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-x}$ ($M = Cr^{III}$, Fe^{III}).*
O. Joubert, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics, **83** (1996) 199.

[8] *Ionic conductivities of $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-x/2}$ (M = Ti, Zr, Sn, Pb) solid solutions.*
J. Yan, M. Greenblatt, Solid State Ionics, **81** (1995) 225.

[9] *Relations entre synthèse, structure et conductivité dans $Bi_4V_2O_{11}$ et ses substitués (Cu, Ni).*
E. Pernot, Thèse, Université J. Fourier de Grenoble I (1994).

[10] *Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $Bi_4V_2O_{11}$ compounds.*
E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, **70/71** (1994) 259.

[11] *Thermal behaviour of $Bi_4V_2O_{11}$: X-ray diffraction and impedance spectroscopy studies.*
R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, Solid State Ionics, **78** (1995) 183.

[12] *Temperature and time dependence of conductivity of single crystals of BICUVOX.*
P. Kurek, J.R. Dygas, M.W. Breiter, Solid State Phenomena, **39-40** (1994) 247.

[13] *X-ray diffuse scattering from alkali, silver, and europium β-alumina.*
D.B. Mc Whan, P.D. Dernier, C. Vettier, A.S. Cooper, J.P. Remeika, Phys. Rev. B, **17**(10) (1978) 4043.

[14] *X-ray scattering study of the fast-ion conductor β"-alumina.*
J.P. Boilot, G. Collin, P. Colomban, R. Comes, Phys. Rev. B, **22**(12) (1980) 5912.

[15] *Apport de la spectroscopie d'impédance à l'étude des propriétés électriques des matériaux hétérogènes : céramiques à base de zircone cubique.*
M.C. Steil, Thèse, Ecole des Mines de St-Etienne (1996).

[16] *The BIMEVOX series : a new family of high performances oxide ion conductors.*
F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, **40/41** (1990) 934.

[17] *Pressure and magnetic field effects on the crystallographic texture and electrical conductivity of the* $Bi_4(V_{0.85}Co_{0.15})_2O_{11-\delta}$ *compound.*
C. Muller, D. Chateigner, M. Anne, M. Bacmann, J. Fouletier, P. De Rango, soumis à J. of Phys. D : Applied Physics (1996).

[18] *Electrochemical characterization of BIMEVOX oxide-ion conductors.*
T. Iharada, A. Hammouche, J. Fouletier, M. Kleitz, J.C. Boivin, G. Mairesse, Solid State Ionics, **48** (1988) 257.

[19] *Etude de la texture cristallographique de céramiques et de couches minces supraconductrices* $YBa_2Cu_2O_{7-\delta}$ *en relation avec les propriétés physiques.*
D. Chateigner, thèse, Université J. Fourier de Grenoble I (1994).

[20] H.R. Wenk, S. Matthies, J. Donovan, Proceeding de la conférence ICOTOM 11, X'iang, Chine, 24-27 septembre 1996, à paraître.

[21] *Preferred orientation in deformed metals and rocks : an introduction to modern texture analysis.*
édité par H.R.Wenk, Academic Press inc. (1985) 39.

[22] *Electrical anisotropy and electrochemical characterization of BIMEVOX electrolytes.*
J. Fouletier, C. Muller, E. Pernot, proceeding de la conférence Ceramics V, Aveiro, Portugal, 2-4 septembre 1996 à paraître.

[23] *Thermoelectric power studies of bismuth based oxides.*
A.J. Francklin, A.V. Chadwick, J.W. Couves, Solid State Ionics, **70/71** (1994) 215.

[24] *Oxide ion electrolytes.*
J.B. Goodenough, A. Manthiram, P. Paranthaman, Y.S. Zhen, Mat. Sci. Eng., **B12** (1992) 357.

[25] *Electrochemical semipermeability and the elctrode microsystem in solid oxide electrolyte cells.*
J. Fouletier, P. Fabry, M. Kleitz, J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, **123**(2) (1976) 204.

CHAPITRE 5

CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA TRANSITION DE PHASE $\gamma \leftrightarrow \gamma'$

La forte corrélation entre structure, composition et propriétés physiques impose l'étude cristallographique des phases γ et γ', afin d'expliquer les mesures de conductivité ionique et d'appréhender les processus de diffusion des anions O^{2-}.

La diffraction des rayons X et des neutrons sur des *échantillons polycristallins* est une technique bien adaptée à l'étude des structures partiellement désordonnées de nos matériaux, et à la caractérisation de leur transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$.

"L'ordre est le plaisir de la raison, mais le désordre est le délice de l'imagination"

Paul CLAUDEL

A. La diffraction des rayons X et des neutrons sur poudres

A.1. ✦ Que peut apporter la diffraction sur poudres ?

A.1.1. Qu'est-ce qu'une poudre ?

La dénomination de *poudre* est communément utilisée, mais en réalité, il est plus rigoureux d'employer le terme d'*échantillon polycristallin*.

Un *échantillon polycristallin idéal* est constitué d'un grand nombre de petits cristallites orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres.

La préparation de l'échantillon en vue d'une expérience de diffraction représente une étape déterminante pour l'acquisition d'un diagramme de bonne qualité. Trois paramètres essentiels sont à prendre en compte lors de la préparation de cet échantillon [1-4].

➪ *la statistique* : la statistique de comptage est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites vérifiant la condition de diffraction. Pour améliorer cette statistique, on utilise donc des échantillons les plus grands possibles. Si le dispositif expérimental le permet, il est recommandé de faire tourner le porte-échantillon de façon à améliorer les statistiques de comptage et de répartition aléatoire des cristallites dans l'échantillon.

➪ *la taille des grains* : afin de limiter les problèmes de microabsorption et d'extinction, il est nécessaire de travailler avec des grains de petite dimension. Ainsi, la préparation d'un échantillon requiert un broyage en mortier d'agate et un tamisage. En général, on travaille avec des grains dont la taille est inférieure à 10 µm pour un échantillon moyennement absorbant. Les concepts de *cristallite* et *grain* sont bien distincts, puisqu'un grain peut être formé de plusieurs cristallites, mais seuls les cristallites représentent les domaines cohérents pour la diffraction.

➪ *l'orientation* : le non respect d'une distribution aléatoire des orientations entre les grains due à la forme des cristallites (plaquettes, aiguilles...) conduit à une *orientation préférentielle* qui modifie les intensités du diagramme de diffraction, en favorisant la diffraction selon des directions privilégiées.

A.1.2. A quelles informations a-t-on accès à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction d'une poudre ?

Le problème majeur d'un diagramme de diffraction sur un échantillon polycristallin est qu'il s'agit d'une projection à une dimension (intensité = f (2θ)) d'un *espace réciproque* tridimensionnel. On a donc une perte d'information par rapport à une collecte sur un monocristal, liée au recouvrement

des réflexions équivalentes Cependant, la diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations [1-4].

A.1.2.1. La position des raies de diffraction

Un diagramme de diffraction représente l'*empreinte digitale* d'un composé. Le repérage des positions angulaires θ_{hkl} des raies de diffraction permet de calculer les distances inter-réticulaires d_{hkl} à partir de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident.

On peut ainsi, dans le cadre d'une analyse simple, déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données (fichier JCPDS par exemple).

Une analyse plus approfondie permet de déterminer l'indexation (hkl) des différentes raies de diffraction, et d'obtenir les paramètres de maille a, b, c, α, β, γ. Il faut pour cela avoir accès de façon très précise à la position des raies, et s'affranchir de tout décalage systématique lié au diffractomètre ou à une défocalisation de l'échantillon.

A.1.2.2. Les intensités intégrées

L'intensité diffractée *contient* des informations sur l'arrangement structural, c'est-à-dire sur les positions des atomes, et leurs facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes). En effet, l'intensité intégrée $I_{\vec{h}}$ d'une raie de diffraction $\vec{h}$ s'écrit (géométrie Debye-Scherrer) :

dans le cas des rayons X $$I_{\vec{h}} = \frac{I_0 \lambda^3 l_S}{32\pi R}\left(\frac{e^2}{m_e c^2}\right)^2 V \frac{m_{\vec{h}}}{V_c^2}. Lp. \left|F_{\vec{h}}\right|^2$$

dans le cas des neutrons $$I_{\vec{h}} = \frac{I_0 \lambda^3 l_S}{8\pi R}\frac{\rho'}{\rho} V \frac{m_{\vec{h}}}{V_c^2}. L. \left|F_{\vec{h}}\right|^2$$

où, I_0 = intensité du faisceau incident.
λ = longueur d'onde du rayonnement incident.
l_S = hauteur de la fente du détecteur.
R = distance échantillon-détecteur.
V = volume de l'échantillon irradié par le faisceau.

e, m_e = charge et masse de l'électron.

c = vitesse de la lumière.

$m_{\vec{h}}$ = multiplicité de la réflexion $\vec{h}$.

V_c = volume de la maille élémentaire.

ρ', ρ = densité de l'échantillon polycristallin et du matériau compact.

Lp = *pour les rayons X* : facteurs de Lorentz et de polarisation.

L = *pour les neutrons* : facteur de Lorentz.

$F_{\vec{h}}$ = facteur de structure pour la réflexion $\vec{h}$. Il relie l'intensité diffractée à l'arrangement atomique dans la maille élémentaire car :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{maille} f_j . N_j . \exp\left(2i\pi . \vec{h} . \vec{x}_j\right) . \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta_{\vec{h}}}{\lambda^2}\right)$$

où, $\vec{x}_j$ = coordonnées (x_j, y_j, z_j) de l'atome j dans la maille

$\vec{h}$ = indices (hkl) pour la réflexion considérée

N_j = taux d'occupation des atomes sur leurs sites

f_j = *pour les rayons X* : facteur de diffusion atomique

$$f_j = f_0(\theta) + f_j'(\lambda, \theta) + i . f_j''(\lambda)$$

f_j' et f_j'' sont appelés facteurs de diffusion *anomaux*. Ils varient drastiquement près des seuils d'absorption. f_j'' est directement proportionnel au coefficient d'absorption μ(E), et f_j' s'obtient à partir de f_j'' en utilisant la relation de Kramers-Krönig. La figure 5.1 présente la variation des facteurs f_0 du bismuth et de l'oxygène, ainsi que les grandeurs f_j' et f_j'' au voisinage du seuil L_{III} de l'iridium (E = 11215 eV).

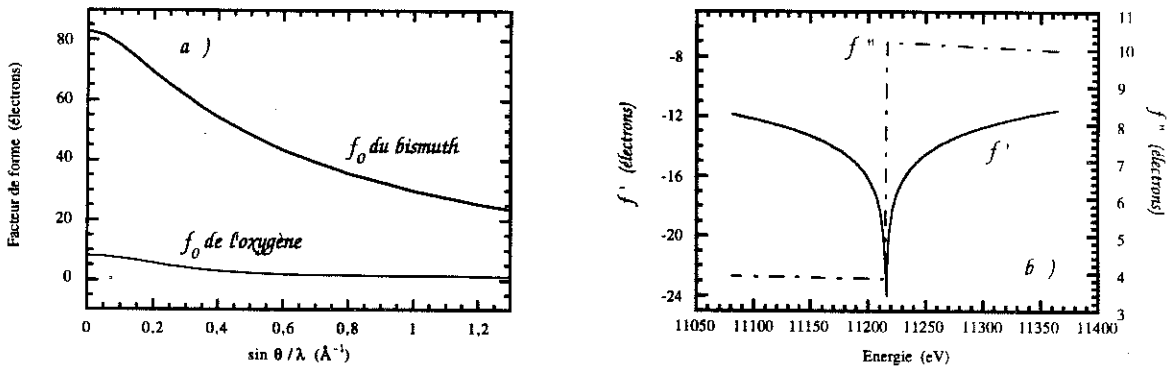


figure 5.1 : *a)* facteurs de forme f_0 du bismuth (Z = 83) et de l'oxygène (Z = 8), *b)* facteurs de diffusion anomaux de l'iridium (Z = 77).

f_j = *pour les neutrons* : longueur de diffusion cohérente ou longueur de Fermi :
$f_j = b_j$ est indépendant de l'angle et de la longueur d'onde.

$$\exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta_{hkl}}{\lambda^2}\right) = \exp\left(-B_j \frac{1}{4.d_{hkl}^2}\right)$$

facteur de déplacement atomique ou facteur Debye-Waller. Les déplacements atomiques sont décrit par une sphère (vibrations isotropes) ou par un ellipsoïde (vibrations anisotropes).

L'intensité diffractée peut se réécrire sous la forme simplifiée :

$$I_{\vec{h}} = S.m_{\vec{h}}.Lp.\left|F_{\vec{h}}\right|^2$$

où S est un facteur d'échelle commun à toutes les réflexions.

En *ajustant* les intensités calculées sur les intensités observées, on affine la structure cristallographique des composés.

A.1.2.3. Les profils des raies de diffraction

Le profil expérimental h (x) d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale f (x) et du profil lié à la microstructure de l'échantillon g (x) :

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y).g(x-y).dy$$

❶ *Contribution instrumentale au profil des raies de diffraction*

La résolution instrumentale est définie par [1-3] :

➪ *la divergence du faisceau* : les problèmes de collimation entraînent un faisceau de rayons *non parallèles*. La présence de fentes de Sollers dans les dispositifs expérimentaux limite la divergence verticale du faisceau et améliore la résolution.

➪ *la dispersion en longueur d'onde de la source* : la *non-monochromaticité* de la source (largeur spectrale $\Delta\lambda$) contribue à la diminution de la résolution instrumentale. En diffraction

des rayons X, la largeur spectrale de la source est diminuée par l'addition de filtres (éliminant le rayonnement $K\beta$ émis par un tube classique) et de monochromateurs *avant* (permettant la séparation du doublet $\mathcal{K}_{\alpha 1}$ / $\mathcal{K}_{\alpha 2}$) ou *arrière* (ne permettant pas cette séparation, mais éliminant le rayonnement de fluorescence).

⇨ *la mosaïcité du monochromateur* contribue à la *dispersion spatiale* du faisceau du fait de l'existence de petits blocs cohérents légèrement désorientés les uns par rapport aux autres.

⇨ *la largeur des fentes* de divergence, d'anti-diffusion (visant à limiter la diffusion par l'environnement de l'échantillon) et de détection contribue également à la résolution instrumentale. Plus leur ouverture angulaire est grande, plus les profils de raies sont larges.

⇨ *la mauvaise planéité de l'échantillon* : un déplacement de l'échantillon par rapport au cercle de focalisation du diffractomètre crée un déplacement des raies de diffraction.

⇨ *le fond continu instrumental* : le bruit de l'électronique du détecteur, la diffusion des rayons X par l'air et par l'environnement de l'échantillon contribuent à une diminution de la résolution instrumentale.

☞ *Cas de la diffraction des neutrons*

En diffraction neutronique, la résolution instrumentale l'emporte sur la résolution liée à la microstructure de l'échantillon. De ce fait, le profil des raies peut être considéré comme *gaussien* et la largeur à mi-hauteur suit la fonction de résolution proposée par C. Caglioti et coll. en 1958 [5] :

$$H = \sqrt{U.\tan^2\theta + V.\tan\theta + W}$$

où H représente la largeur à mi-hauteur de la réflexion de Bragg située à l'angle 2θ.

Cette fonction, établie en tenant compte de la collimation, de la largeur des fentes et de la mosaïcité du monochromateur, définit l'évolution de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction avec l'angle θ. La figure 5.2 présente des courbes comparatives des résolutions instrumentales obtenues en diffraction des rayons X (diffractomètre de laboratoire *D5000* (Siemens), et diffractomètre très haute résolution utilisant le rayonnement synchrotron du NSLS (*BNL* : Brookhaven National Laboratory) et en diffraction des neutrons (diffractomètres *D1A* et *D1B* de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble).

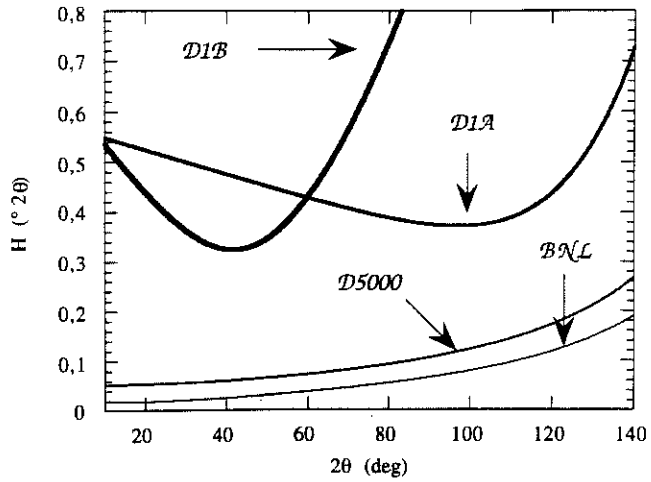


figure 5.2 : courbes décrivant la résolution instrumentale de plusieurs diffractomètres.

☞ *Cas de la diffraction des rayons X*

La résolution instrumentale des diffractomètres de poudre aux rayons X est bien meilleure que celle obtenue sur les diffractomètres utilisés en diffraction des neutrons (figure 5.2).

On ne peut donc plus négliger la contribution de l'échantillon, souvent décrite par une fonction lorentzienne.

Dans le profil expérimental contribuent une composante gaussienne liée à l'instrument , et une composante lorentzienne liée à l'échantillon (figure 5.3). La fonction de *Voigt normalisée*, issue de la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne [6], est bien adaptée à la description des profils expérimentaux [7,8].

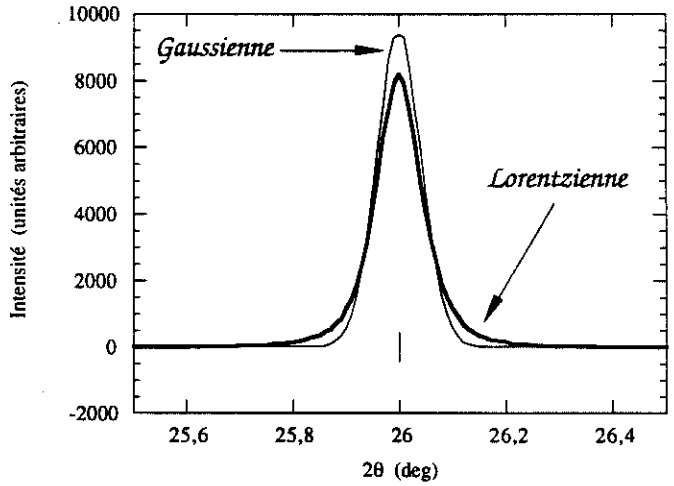


figure 5.3 : comparaison des profils gaussien et lorentzien.

Fonction gaussienne

$$G(2\theta) = \frac{2}{H}\sqrt{\frac{Ln2}{\pi}}.e^{-\frac{4Ln2}{H^2}(2\theta-2\theta_{hkl})^2}$$

Fonction lorentzienne $$L(2\theta) = \frac{2}{\pi H} \frac{1}{(1 + \frac{4}{H^2}(2\theta - 2\theta_{hkl})^2)}$$

Fonction de Voigt normalisée $$\Omega(2\theta) = \frac{1}{\beta_G}.\mathrm{Re}\left\{ erf\left(\frac{\sqrt{\pi}}{\beta_G}|2\theta - 2\theta_{hkl}| + i\frac{\beta_L}{\beta_G\sqrt{\pi}} \right) \right\}$$

où *erf* est la fonction d'erreur complexe $erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$

β_L et β_G sont les largeurs intégrales respectives des composantes lorentzienne et gaussienne.

La fonction de Voigt peut être approximée par la fonction appelée *pseudo-Voigt* [7], où la convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne est remplacée par une moyenne pondérée des deux fonctions :

$$\Omega(2\theta) = \eta.L(2\theta, H) + (1 - \eta).G(2\theta, H)$$

η indique la proportion de gaussienne et de lorentzienne ($\eta = 0 \rightarrow$ gaussienne, $\eta = 1 \rightarrow$ lorentzienne).

Compte tenu de la contribution de l'échantillon, la fonction de résolution de Caglioti n'est plus valable, et J.B. Hastings et coll. ont établi en 1984 des expressions déterminant l'évolution des composantes gaussienne et lorentzienne du profil expérimental [7] :

évolution de la composante gaussienne : $$H_G = \sqrt{U.\tan^2\theta + V.\tan\theta + W + \frac{P}{\cos^2\theta}}$$

évolution de la composante lorentzienne : $$H_L = X.\tan\theta + \frac{Y}{\cos\theta}$$

❷ *Contribution de l'échantillon au profil des raies de diffraction*

Sur des diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, il est possible d'accéder, par *l'analyse fine* des profils de raies de diffraction, à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes locales.

☞ *la taille des cristallites*

Cet élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractant de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour de petits cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches du réseau réciproque s'élargissent uniformément (figure 5.4 *a*). L'élargissement lié à la taille des cristallites peut s'exprimer à partir de la formule de Scherrer [1,2,9] qui lie l'élargissement $\Delta(2\theta)_{Scherrer}$ des réflexions à la taille D des domaines diffractant de façon cohérente :

$$\Delta(2\theta)_{Scherrer} = \frac{K.\lambda}{D.\cos\theta}$$

La constante K, appelée constante de Scherrer, dépend de la forme des cristallites ($K \approx 1$). La grandeur D représente la taille des cristallites dans la direction du vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$.

En fait, d'après les travaux de E.F. Bertaut [10,11], il est plus rigoureux d'utiliser la *largeur intégrale* β et non la *largeur à mi-hauteur* $\Delta(2\theta)$ pour déterminer la dimension D des domaines cohérents.

$$\beta = \frac{\lambda}{D.\cos\theta} \quad , \quad avec \quad \beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} y(2\theta).d(2\theta)}{y_{max}}$$

Cependant, pour un profil gaussien ou lorentzien, la relation entre β et $\Delta(2\theta)$ est simple :

profil gaussien $$\Delta(2\theta)_G = \beta_G.2\sqrt{\frac{Ln2}{\pi}}$$

profil lorentzien $$\Delta(2\theta)_C = \beta_C.\frac{2}{\pi}$$

☞ *les microdéformations*

Cet élargissement est lié à des variations locales des paramètres de maille. Ces variations créent une dispersion Δd des distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne. L'effet de ces microdéformations est un élargissement des taches du réseau réciproque d'autant plus important qu'il s'agit d'une tache située loin de l'origine du réseau réciproque (figure 5.4 *b*) [1,2].

$$\Delta(2\theta)_{contrainte} = 2.\varepsilon.\tan\theta$$

ε représente la *déformation* du réseau cristallin.

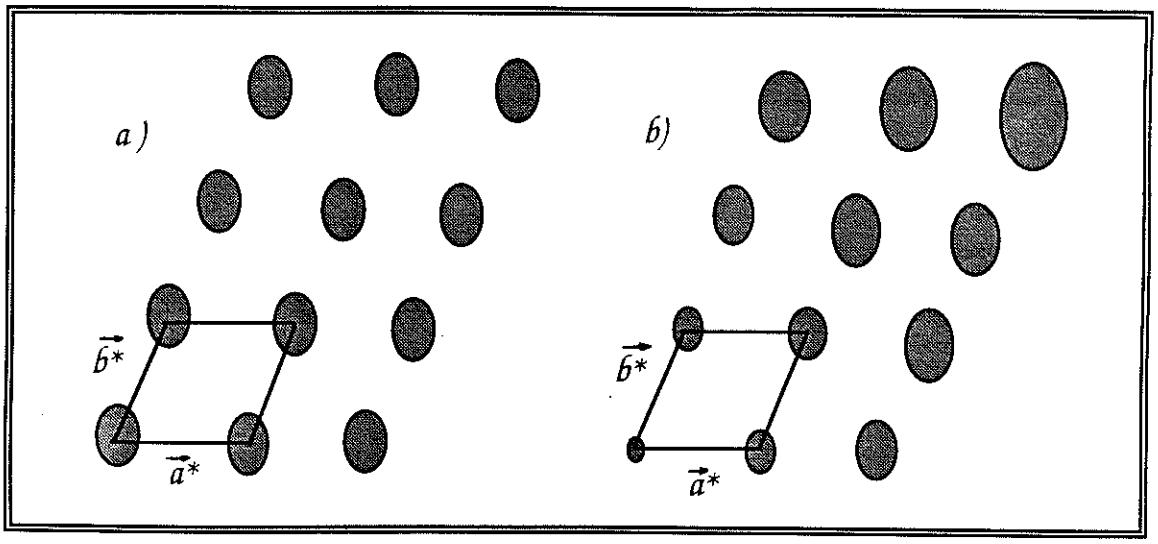


figure 5.4 : *a)* élargissement lié à la taille des cristallites, et *b)* élargissement lié aux microdéformations.

❸ *Séparation des deux types d'élargissements*

Il est possible, en traçant le diagramme de Williamson-Hall [12], de séparer les effets liés à la taille des cristallites d'une part et aux microcontraintes d'autre part. Ce diagramme consiste à représenter le produit β.cosθ en fonction de sinθ pour une famille de réflexions *hkl*. En effet, en utilisant les relations définies précédemment, on aboutit à l'égalité :

$$\beta\frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon\frac{\sin\theta}{\lambda} \quad , \qquad \text{avec K} = 1$$

Ainsi, le diagramme de Williamson-Hall peut permettre de déterminer :

- ⇨ la taille apparente des cristallites D à partir de la valeur de l'*ordonnée à l'origine*.
- ⇨ la déformation ε du réseau cristallin à partir de la *pente*.

❹ *Correction des élargissements expérimentaux*

La détermination de la taille des cristallites ou des microcontraintes nécessite la déconvolution du profil instrumental. La résolution instrumentale est extraite d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement.

Pour les profils gaussien et lorentzien, la déconvolution se résume simplement à une différence des largeurs intégrales expérimentale et instrumentale [1,2] :

profil gaussien $\qquad \beta_{échantillon} = \sqrt{\beta^2_{expérimentale} - \beta^2_{instrumentale}}$

profil lorentzien $\qquad \beta_{échantillon} = \beta_{expérimentale} - \beta_{instrumentale}$

A.1.2.4. Le bruit de fond

Le fond continu peut donner des informations sur l'interaction du faisceau incident avec l'échantillon : son origine peut être la fluorescence, la diffusion Compton, la diffusion incohérente en diffraction des neutrons.... Des caractéristiques liées à l'échantillon peuvent faire apparaître des *modulations* dans le fond continu : diffusion diffuse, ordre à courte distance....

A.1.3. Conclusion

En résumé, la diffraction des rayons X et des neutrons sur poudres permet :

- *l'identification de phases* ;
- *l'analyse quantitative de mélanges de phases* ;
- *la détermination de structures cristallographiques* ;
- *la mesure des contraintes locales* ;
- *la mesure des tailles de cristallites* ;
- *l'analyse de texture.*

A.2. ✦ Méthodes d'ajustement de profils

A.2.1. Ajustement de profil total par contrainte de maille ("pattern matching")

Dans cette approche, le profil total est analysé *sans référence* à un modèle structural, mais les paramètres de maille et de profil approximatifs et le groupe d'espace doivent être introduits. Le nombre de coups observés à chaque pas angulaire i du diagramme est modélisé par :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k . \Omega_{ki}$$

où y_{b_i} représente le bruit de fond au pas i

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$ est la fonction décrivant le profil expérimental

I_k est l'intensité intégrée de la raie k contribuant au pas i

Dans cette méthode, les positions des raies sont contraintes par les paramètres de maille, et les intensités sont déduites du profil expérimental. Les objectifs de cette première approche sont :

- la détermination de *la fonction de profil* décrivant le plus exactement possible le profil des réflexions [8].

I_k est l'intensité intégrée de la raie k contribuant au pas i

Dans cette méthode, les positions des raies sont contraintes par les paramètres de maille, et les intensités sont déduites du profil expérimental. Les objectifs de cette première approche sont :

- la détermination de *la fonction de profil* décrivant le plus exactement possible le profil des réflexions [8].
- l'ajustement ou le pointage du *fond continu.*
- la détermination des paramètres décrivant *l'évolution des largeurs à mi-hauteur* des raies de diffraction (paramètres U, V, W, X et Y).
- la correction des *erreurs systématiques* (décalage d'origine, défocalisation de l'échantillon, asymétrie...) [2].
- l'affinement des *paramètres de maille* et l'intensité des réflexions.
- la vérification de *la symétrie* proposée.

Cette méthode est donc une première étape nécessaire permettant ensuite de mener un affinement de structure dans de bonnes conditions.

A.2.2. Affinement de structure par ajustement de profil total

Cette méthode, introduite par Rietveld en 1969 [13,14], est la procédure d'affinement de structure la plus courante à partir de données sur poudres, lorsque la structure d'un échantillon est approximativement connue. Des méthodes de détermination *ab-initio* sont également développées [4,15].

La procédure d'affinement minimise, par les méthodes des moindres carrés ou de maximum de vraisemblance, la fonction :

$$M = \sum_i w_i \left\{ y_{obs_i} - y_{calc_i} \right\}^2$$

où $w_i = 1/\sigma_i^2$ est la pondération affectée à l'observable y_{obs_i} (nombre de coups observés au pas i) dont σ_i est l'écart type. Pour les affinements par moindres carrés, le poids est égal à $1/y_{obs_i}$, alors que pour un affinement par maximum de vraisemblance, il est égal à $1/y_{calc_i}$.

y_{calc_i} est le nombre de coups calculés au pas i. y_{calc_i} est défini comme :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_l S_l \sum_k m_{lk} . Lp_{lk} . O_{lk} . |F_{lk}|^2 . \Omega_{ilk} . T$$

où l = indice de sommation sur les différentes phases
k = indice de sommation sur toutes les réflexions voisines *contribuant* au pas i
S_l = facteur d'échelle entre les valeurs observées et les valeurs calculées
m_k = facteur de multiplicité de la $k^{ième}$ réflexion
Lp_k = facteurs de Lorentz et de polarisation
O_{lk} = facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle
F_{lk} = le facteur de structure
T = facteur d'absorption

La minimisation de cette fonction permet d'obtenir les paramètres de positions des atomes dans la maille, ainsi que les vibrations qui leurs sont associées (décrites de façon isotrope ou anisotrope). Il est possible également d'ajuster les taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques.

Les résultats des ajustements sont contrôlés par différents résidus, qui déterminent la qualité du traitement. Ces résidus sont :

⇨ le *résidu de profil pondéré* :

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i \left(y_{obs_i} - y_{calc_i}\right)^2}{\sum_i w_i \left(y_{obs_i}\right)^2}}$$

⇨ le *résidu de profil non pondéré* :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i \left|y_{obs_i} - y_{calc_i}\right|}{\sum_i y_{obs_i}}$$

⇨ le *résidu de Bragg* :

$$R_{Bragg} = 100 \frac{\sum_i \left(I_{obs_i} - I_{calc_i}\right)^2}{\sum_i \left(I_{obs_i}\right)^2}$$

⇨ le *résidu lié aux fluctuations statistiques* en l'absence d'erreurs systématiques :

$$R_{\exp} = 100 \sqrt{\frac{N-P+C}{\sum_i w_i \left(y_{obs_i}\right)^2}}$$

⇨ le *test statistique* du χ^2 qui doit tendre vers 1 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\exp}}\right)^2 = \frac{M}{N-P+C}$$

où N - P + C est le nombre de degrés de liberté ;
N est le nombre d'observations indépendantes ;
P est le nombre de paramètres ajustés ;
C est le nombre de contraintes entre ces paramètres ;
M est la fonction à minimiser.

Cette méthode d'affinement permet donc d'obtenir, à partir de l'exploitation d'un diagramme de diffraction sur poudres (aux rayons X ou aux neutrons), la structure cristallographique des composés. Elle nécessite, pour cela, la connaissance *approximative* des paramètres de maille et du modèle structural du composé étudié.

La principale limitation de cette technique est liée au recouvrement des raies de diffraction. Ce recouvrement peut empêcher une séparation convenable des contributions de réflexions voisines, et donc fausser la détermination des intensités intégrées de chacune d'elles.

Tous les affinements qui seront présentés ultérieurement ont été effectués à l'aide du programme de traitement *FULLPROF* élaboré par J. Rodriguez-Carvajal [16]. Sa routine d'affinement correspond à celle décrite précédemment. Cependant, d'autres programmes de traitement tels que *DBW3.2*, ou *GSAS* sont également largement répandus [2].

A.2.3. Affinement en mode séquentiel

Les évolutions de paramètres qui seront présentées dans ce chapitre ont été obtenues par une méthode d'*affinement séquentiel* menée à l'aide du programme *FULLPROF*.

Le principe est de modéliser le premier diagramme d'une série de données diffraction, et d'ajuster successivement les diagrammes en utilisant les paramètres affinés sur le diagramme précédent. On suppose, pour cela, que les modifications sont faibles d'un diagramme à l'autre.

A.2.4. Ajustement individuel des profils expérimentaux

Cette méthode consiste à ajuster une fonction analytique sur un profil expérimental, sans *aucune référence* à la maille où à la structure cristallographique du composé.

La seule contrainte est liée au choix du profil analytique, dont l'intensité, la position angulaire et la largeur à mi-hauteur sont des paramètres affinables par une méthode de minimisation par moindres carrés ou par maximum de vraisemblance. Le fond continu est pris en compte à l'aide d'un polynôme de degré 1, 2 ou 3.

Cette méthode, comme celle de Rietveld, est limitée par le recouvrement des réflexions voisines.

Les ajustements individuels qui seront présentés dans ce chapitre ont été obtenus à l'aide du programme *ABJfit* [17]. Il possède également une routine de traitement séquentiel, dont le principe est identique à celui décrit précédemment.

B. Description cristallographique des phases γ et γ'

Dans le cas des composés substitués au cobalt et au fer, avec des taux de substitution respectifs de 15% et 20%, une seule *transition de phase* $\gamma \rightarrow \gamma'$ apparaît vers 800 K.

Malgré l'isomorphisme apparent de ces deux phases, certaines caractéristiques cristallographiques les distinguent nettement.

B.1. ✦ La phase γ

La structure cristallographique de la phase γ est décrite dans le groupe d'espace quadratique $I4/mmm$ et dans la maille primitive a' = b' ≈ 3,9 Å et c ≈ 15,5 Å. Cette description correspond, dans l'espace réciproque, au choix des vecteurs $\vec{a}'^*$ et $\vec{b}'^*$ représentés sur la figure 5.5.

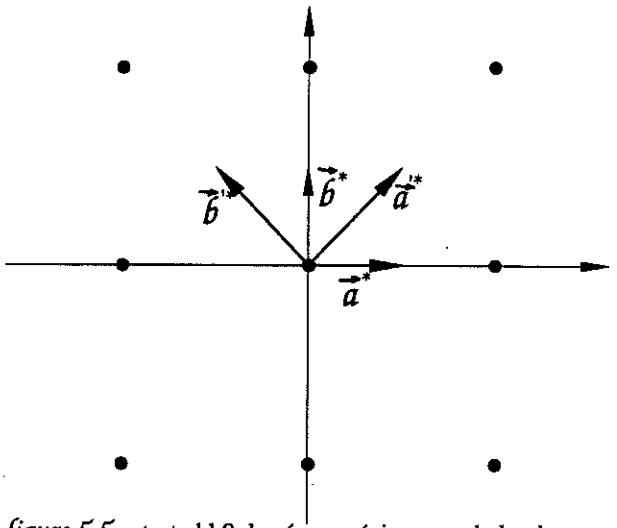


figure 5.5 : strate hk0 du réseau réciproque de la phase γ.

Cependant, il est possible par rotation des axes de 45° d'utiliser une description dans une maille plus grande (non primitive) correspondant aux vecteurs $\vec{a}^*$ et $\vec{b}^*$ de la figure 5.5. Ces vecteurs sont équivalents, dans le réseau direct, à la maille a = b = $a' \times \sqrt{2} = 3{,}9 \times \sqrt{2} \approx 5{,}5$ Å et c = c' ≈ 15,5 Å.

La rotation de la maille primitive change le réseau de Bravais de I en F. La nouvelle description en symétrie quadratique se fait alors dans le groupe d'espace $F4/mmm$.

Le passage d'une représentation à l'autre s'obtient par combinaisons simples des indices de *Miller* :

maille primitive → *maille non primitive* : $h'\ k'\ l' \longrightarrow h = h' - k' \quad k = h' + k' \quad l = l'$

maille non primitive → *maille primitive* : $h\ k\ l \longrightarrow h' = \frac{h+k}{2} \quad k' = \frac{k-h}{2} \quad l' = l$

La maille non primitive a souvent été préférée car elle permet, dans la phase γ ', une description plus aisée des modulations.

B.2. ✦ La phase γ '

La phase γ ' de symétrie quadratique, présente des modulations commensurables avec le réseau moyen. La diffraction des rayons X sur monocristal a permis de déterminer, à partir d'une étude sur chambre de précession, le vecteur de propagation $\vec{q}$ décrivant ces modulations. Ce vecteur a deux composantes selon $\vec{a}^*$ et $\vec{b}^*$ et s'écrit :

$$\vec{q} = \frac{1}{3}(m\vec{a}^* + n\vec{b}^*)$$

L'indexation des réflexions satellites peut se faire dans une maille triple selon a et b (figure 5.6).

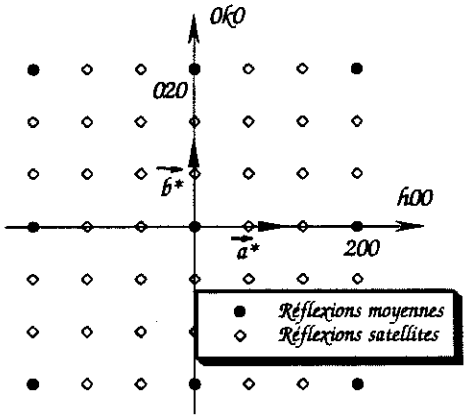


figure 5.6 : strate hk0 du réseau réciproque de la phase γ '.

L'indexation des réflexions moyennes respecte les règles de sélection du réseau de Bravais *F*. L'indexation des réflexions satellites dans la maille triple (a = b ≈ 16,5 Å) suit les règles de sélection du réseau de Bravais *C*, imposant ainsi un groupe d'espace orthorhombique.

Les indices de Miller de l'ensemble des réflexions suivent les règles de sélection du groupe d'espace orthorhombique *Ccca*.

C. Caractérisation cristallographique de la phase γ'

C.1. ✦ Effets de la vitesse de refroidissement sur la transition de phase γ → γ' pour le composé substitué au fer

Les études menées par E. Pernot et coll. [18] ont montré que, pour des matériaux appartenant à la famille des *BIMEVOX* ($Bi_4V_2O_{11}$ et ses substitués au cuivre et au nickel), les conditions de refroidissement au niveau des transitions de phase déterminaient la *symétrie* des phases obtenues à basse température, et modifiaient leurs *propriétés physiques*.

Afin de relier la vitesse de refroidissement $v_{\gamma \rightarrow \gamma'}$ au passage de cette transition à la symétrie de la phase γ ' basse température, trois traitements thermiques distincts ont été appliqués sur des *échantillons polycristallins* de *BIFEVOX.20%*.

C.1.1. Méthodes expérimentales

Les traitements thermiques ont été effectués dans un four tubulaire horizontal, dont la température était contrôlée par une régulation *EUROTHERM*.

Trois échantillons de *BIFEVOX.20%* portés à une température de 970 K pendant 24 heures, ont subi trois protocoles de refroidissement différents (sous air) :

- un refroidissement *lent* au passage de la transition :
  - -10 K/h pour 970 K ≤ T ≤ 850 K.
  - *-3 K/h* pour 850 K ≤ T ≤ 720 K (transition de phase vers 800 K).
  - -15 K/h pour 720 K ≤ T ≤ 290 K.
- un refroidissement *similaire* à celui adopté lors de la synthèse des échantillons :
  - *-15 K/h* de 970 K à 290 K.
- refroidissement *rapide* :
  - *-180 K/h* de 970 K à 290 K.

Les caractérisations cristallographiques ont été effectuées sur un diffractomètre haute résolution *D5000* (Siemens) configuré pour des mesures en réflexion (géométrie de Bragg-Brentano).

Les rayons X émis par une anticathode de cuivre sont collimatés vers l'échantillon dont le plan fait un angle θ avec la direction du faisceau incident. Les rayons X diffractés sont interceptés par un détecteur à scintillations faisant un angle 2θ avec la direction du faisceau incident. Les deux cercles goniométriques couplés assurent des déplacements de grande précision. Un monochromateur arrière courbe en graphite permet d'éliminer la radiation K_β et le rayonnement de fluorescence issu de l'échantillon, mais ne sépare pas le doublet $K_{\alpha 1}$ / $K_{\alpha 2}$ du cuivre (figure 5.7). Un jeu de fentes permet de limiter la divergence horizontale et verticale du faisceau (fente d'ouverture de 1 mm, fente

anti-diffusion de 1 mm, fente de détection de 0,6 mm). La courbe décrivant la résolution instrumentale a été présentée dans la figure 5.2.

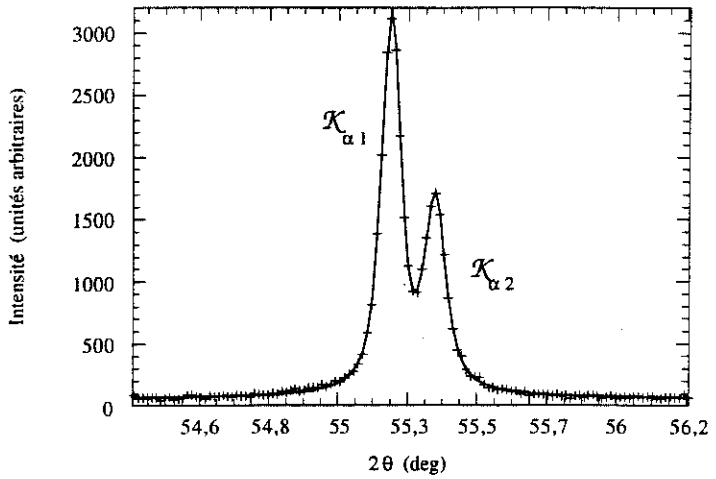


figure 5.7 : séparation du doublet $K_{\alpha 1}$ / $K_{\alpha 2}$ du cuivre.

La figure 5.8 présente le diagramme de diffraction d'un échantillon polycristallin de *BIFEVOX.20%* enregistré sur le diffractomètre *D5000*.

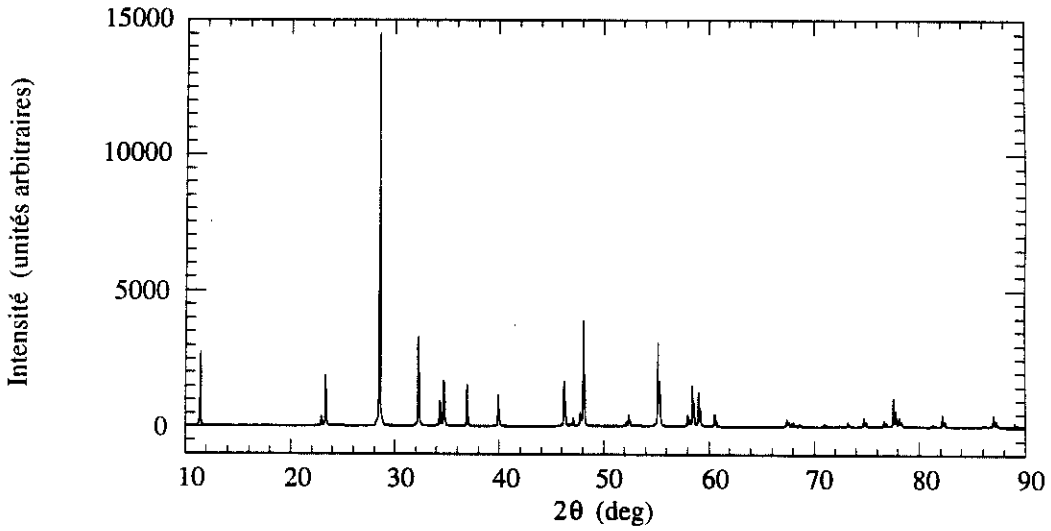


figure 5.8 : diagramme de diffraction enregistré sur le diffractomètre *D5000* (*BIFEVOX.20%*).

C.1.2. Mise en évidence de distorsions cristallographiques

Les trois échantillons de *BIFEVOX.20%* ont été broyés dans un mortier d'agate, et caractérisés par diffraction des rayons X. Les trois acquisitions ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales :

- *longueur d'onde* : λ_{Cu} = 1,5418 Å ;
- *domaine angulaire* : $2\theta \in [10° ; 90°]$;
- *pas angulaire* : 0,015° en 2θ ;
- *temps d'intégration* : 30 secondes par pas ;
- *rotation de l'échantillon* : 30 tours/minute.

L'échantillon *refroidi rapidement* (*-180 K/h* au passage de la transition) présente une symétrie quadratique, identique à celle de la phase γ. Les raies de diffraction étant très fines, le doublet $K\alpha 1$ / $K\alpha 2$ est parfaitement séparé sur l'ensemble du diagramme.

Pour des vitesses de refroidissement $v_{\gamma \rightarrow \gamma'}$ plus lentes de *-15 K/h* et *-3 K/h*, une distorsion cristallographique apparaît. Elle est décelable par la mauvaise séparation du doublet $K\alpha 1$ / $K\alpha 2$ sur certaines familles de réflexions. En effet, pour les réflexions (220) (figure 5.9 *a*) et (313) (figure 5.9 *b*), on note un élargissement net du profil par rapport au composé refroidi rapidement.

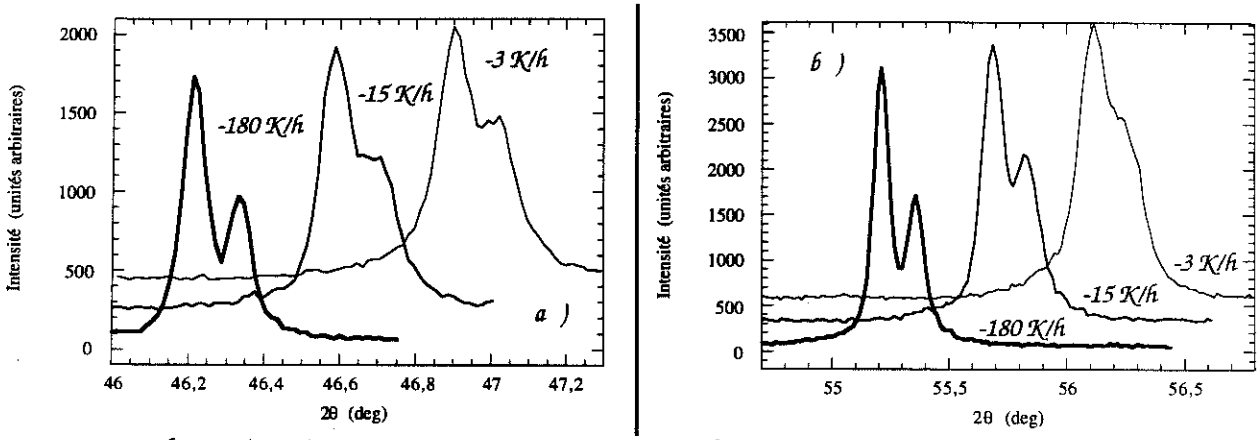


figure 5.9 : *a)* élargissement de la réflexion (220), *b)* élargissement de la réflexion (313).

Ces élargissements tendent à montrer que, pour des refroidissements très lents au passage de la transition $\gamma \rightarrow \gamma'$, la maille de la phase γ' n'est plus quadratique mais *monoclinique*. En effet, les élargissements observés s'expliquent par le dédoublement des réflexions ($2\bar{2}0$) et (220).

Il semble qu'un refroidissement lent permette une relaxation des contraintes locales existant dans le matériau, alors qu'un refroidissement trop rapide *trempe* la phase γ à température ambiante.

Des expériences similaires ont été menées sur le composé *BICOVOX.15%*. Elles ont permis de mettre en évidence des élargissements sur les réflexions (200), (313) et (319) traduisant ainsi une distorsion *orthorhombique*.

C.1.3. Effet sur l'établissement de l'ordre

La phase γ ' est constituée de *microdomaines ordonnés* (présentant des modulations avec le réseau moyen) répartis dans une *matrice désordonnée* (sans modulations) de type phase γ (cf chapitre *4* et références 18 & 19).

Parallèlement au changement de symétrie, l'ordre lié à la taille (ou *longueur de cohérence)* des domaines ordonnés semble lui aussi être dépendant de la vitesse de refroidissement. La figure 5.10 présente l'évolution d'une réflexion satellite avec la vitesse de refroidissement $v_{\gamma \rightarrow \gamma'}$.

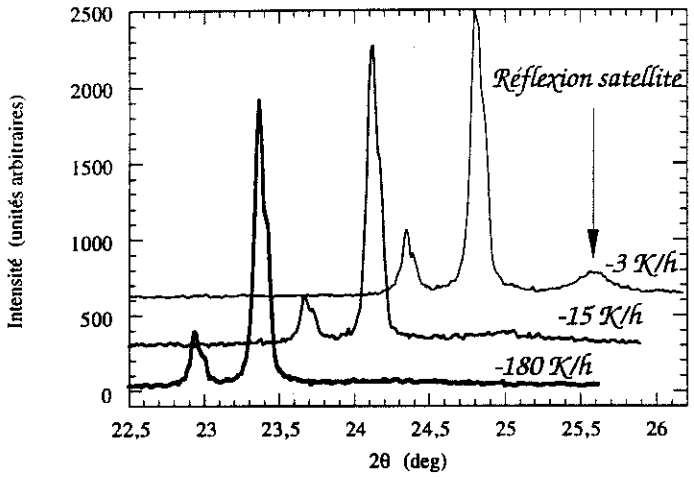


figure 5.10 : évolution d'une réflexion satellite.

Plus la vitesse de refroidissement est lente, plus l'intensité de la réflexion satellite est importante.

Par analogie aux relations existant entre les élargissements des profils de raies de diffraction et la taille des cristallites, on peut relier la *largeur intégrale* β des réflexions satellites à la *longueur de cohérence* D des domaines ordonnés [20].

On peut estimer ces longueurs de cohérence à partir de la formule du paragraphe *A.1.2.3* :

$$\beta = \frac{\lambda}{D.\cos\theta}$$

Le profil de la réflexion satellite de la figure 5.10 a été ajusté par une fonction gaussienne (figure 5.11 *a* et 5.11 *b*) à l'aide du programme *ABFfit*.

On rappelle la relation existant entre la largeur intégrale et la largeur à mi-hauteur pour une fonction gaussienne :

$$\Delta(2\theta)_G = \beta_G.2\sqrt{\frac{Ln2}{\pi}}$$

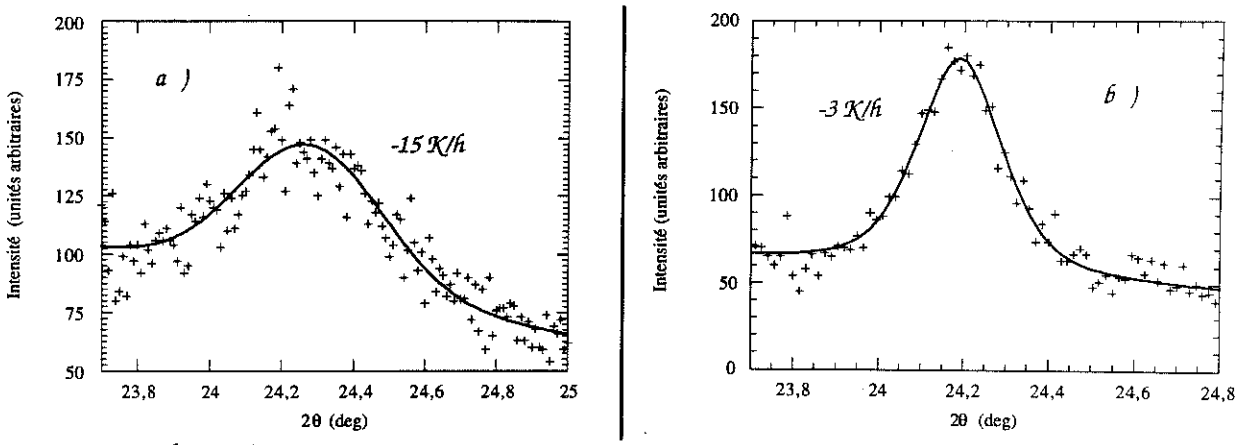


figure 5.11 : intensité d'une réflexion satellite pour *a)* un refroidissement de *-15 K/h*, *b)* un refroidissement de *-3 K/h* au passage de la transition.

La détermination des longueurs de cohérence nécessite la déconvolution de la contribution instrumentale, et on peut utiliser pour cela la relation suivante :

$$\beta_{échantillon} = \sqrt{\beta^2_{expérimentale} - \beta^2_{instrumentale}}$$

Le tableau 5.1 reprend le détail des calculs permettant de déterminer un ordre de grandeur des longueurs de cohérence des domaines.

	Refroidissement à -15 K/h	*Refroidissement à -3 K/h*
Position angulaire en 2θ (deg)	*24,3*	*24,2*
Intensité (unités arbitraires)	*23,0*	*30,1*
Largeur à mi-hauteur expérimentale en 2θ (deg)	*0,473*	*0,249*
Largeur intégrale expérimentale (deg)	*0,503*	*0,265*
Largeur intégrale instrumentale (deg)	*0,055*	*0,055*
Largeur intégrale liée à l'échantillon (deg)	*0,500*	*0,259*
Largeur intégrale liée à l'échantillon (rad)	$8{,}73.10^{-3}$	$4{,}52.10^{-3}$
Longueurs de cohérence (Å)	*180*	*350*

tableau 5.1 : calculs des longueurs de cohérence des domaines pour les deux types de refroidissement.

L'estimation des longueurs de cohérence des domaines met en évidence l'influence de la vitesse de refroidissement. Pour un refroidissement lent de *-3 K/h*, la taille moyenne des domaines est de l'ordre de 350 Å, alors qu'elle n'est que de 180 Å pour un refroidissement plus rapide de *-15 K/h*.

En fait, l'évolution des longueurs de cohérence de ces domaines au passage de la transition peut être comparée au processus de cristallisation discuté dans le chapitre *2* : la température de transition T_γ peut être assimilée à une température de liquidus. Un passage rapide (> -20 K/h) au niveau de la transition peut donner lieu à une *germination* multiple, mais ne permet pas la croissance de gros domaines. Au contraire, un passage plus lent (≈ -3 K/h) favorise la croissance de quelques domaines seulement.

Ainsi, cette transition de phase peut être considérée comme une transition *ordre-désordre*, liée à l'*évolution réversible* des domaines ordonnés.

C.2. ✦ Confirmation des distorsions par diffraction des rayons X à très haute résolution

C.2.1. Méthodes expérimentales

La diffraction des rayons X à très haute résolution a été effectuée sur un diffractomètre utilisant le rayonnement synchrotron du *NSLS* (Brookhaven National Laboratory). Configuré pour des expériences en réflexion (géométrie de Bragg-Brentano), ce diffractomètre possède une excellente résolution instrumentale (largeur à mi-hauteur typique de 0,01° en 2θ). Elle permet une détermination très précise des paramètres de maille et les largeurs de raie observées sont essentiellement dues à l'échantillon. La figure 5.2 a présenté la courbe de résolution instrumentale correspondante.

Les conditions expérimentales étaient :

- *longueur d'onde* : $\lambda = 1{,}14909$ Å ;
- *domaine angulaire* : $2\theta \in [5° ; 59{,}995°]$;
- *pas angulaire* : 0,005° en 2θ ;
- *temps d'intégration* : 3 secondes par pas.

En plus d'une rotation, le porte-échantillon a été soumis à des oscillations en θ de façon à augmenter le nombre de cristallites en position de diffraction, et à améliorer ainsi la statistique de comptage et de répartition aléatoire des cristallites dans l'échantillon.

La figure 5.12 présente le diagramme de diffraction enregistré sur le composé substitué au fer.

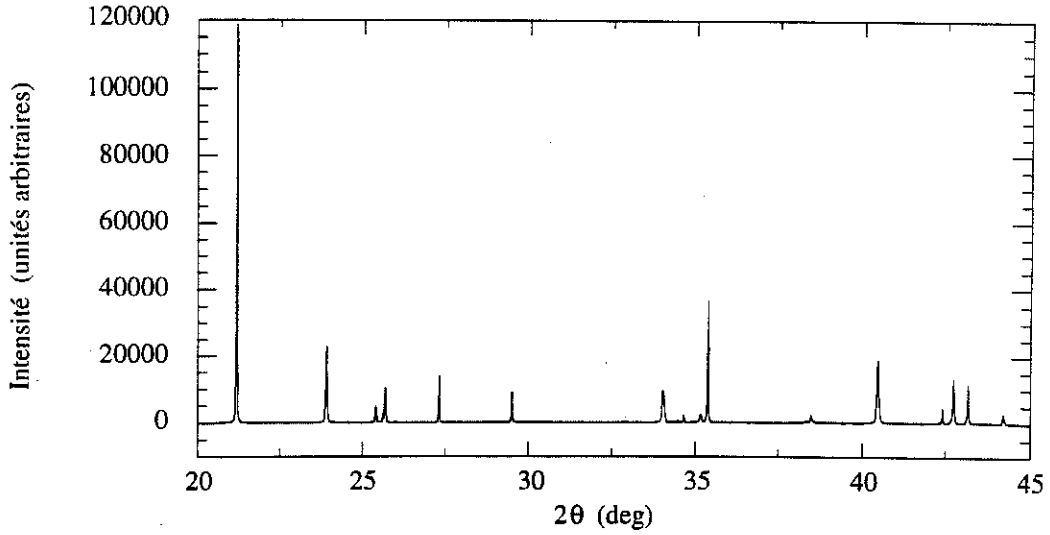


figure 5.12 : diagramme de diffraction enregistré au *BNL* sur le composé substitué au fer.

Deux échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X à très haute résolution :

- un échantillon polycristallin de *BICOVOX.15%* refroidi à *-20 K/h* depuis 970 K.
- un échantillon polycristallin de *BIFEVOX.20%* refroidi à *-20 K/h* depuis 970 K.

C.2.2. Méthode d'affinement

Les traitements, effectués avec le programme *FULLPROF*, ont eu pour but de confirmer les distorsions cristallographiques observées, en procédant à un ajustement de profil total avec contrainte de maille (*pattern matching*).

Pour mieux faire ressortir la distorsion, le fond continu et les réflexions satellites, mal définies, ont été soustraits du diagramme.

La très bonne résolution de l'instrument et la dispersion de la taille des grains ont nécessité l'ajustement des profils expérimentaux par deux fonctions pseudo-voigt de largeurs à mi-hauteur différentes (figure 5.13). La plus large prend en compte les effets dus aux petites tailles de grains intervenant dans les pieds de raies, l'autre, plus fine, décrit le reste du profil expérimental.

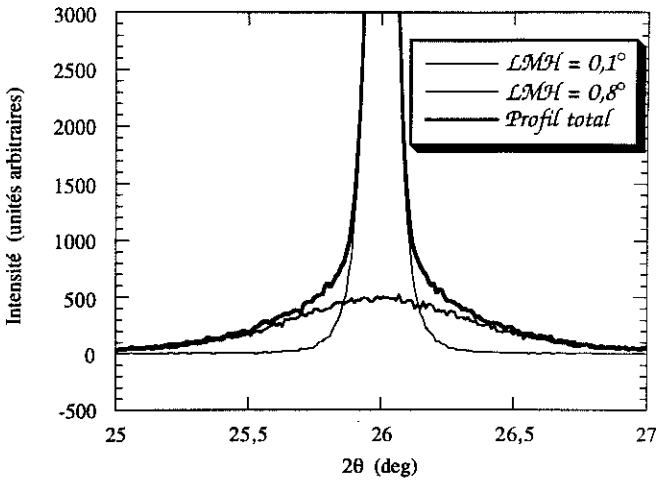


figure 5.13 : superposition de deux pseudo-Voigts de largeurs à mi-hauteur différentes.

C.2.3. Résultats des affinements

C.2.3.1. Composé substitué au fer

L'analyse fine des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction du diagramme a révélé des élargissements pour les réflexions (200), (220) et (313) (tableau 5.2). Le dédoublement de ces réflexions indique une distorsion monoclinique.

Réflexion (hkl)	angle en 2θ (deg)	Largeur à mi-hauteur (deg) BICOVOX.15%	Largeur à mi-hauteur (deg) BIFEVOX.20%
(113)	21,2	0,022	0,025
(200)	23,9	0,026	0,041
(202)	25,4	0,022	0,036
(115)	27,3	0,018	0,021
(220)	34,0	0,024	0,061
(206)	35,4	0,024	0,021
(313)	40,4	0,034	0,051
(119)	42,7	0,025	0,039
(226)	43,2	0,026	0,032
(315)	44,2	0,035	0,048
(319)	55,7	0,041	0,035
(406)	56,1	0,061	0,057
(02 12)	58,8	0,035	0,046

tableau 5.2 : évolution des largeurs à mi-hauteur des réflexions moyennes en fonction de l'angle de diffraction.

Cette distorsion a été confirmée par ajustement du profil total avec contrainte de maille, dans le groupe monoclinique *Cm*.

La maille obtenue est :

$a = 5,5448_{(1)}$ Å, $b = 5,5468_{(1)}$ Å, $c = 15,4937_{(1)}$ Å et $\gamma = 90,0383_{(5)}$ °.

avec les facteurs de qualité :

$\mathcal{R}_p = 8,29$; $\mathcal{R}_{wp} = 11,6$; $\mathcal{R}_{exp} = 4,86$; $\chi^2 = 5,73$.

La figure 5.14 présente l'ajustement de la réflexion (220) à partir d'un affinement en maille orthorhombique (5.14 *a*), et en maille monoclinique (5.14 *b*).

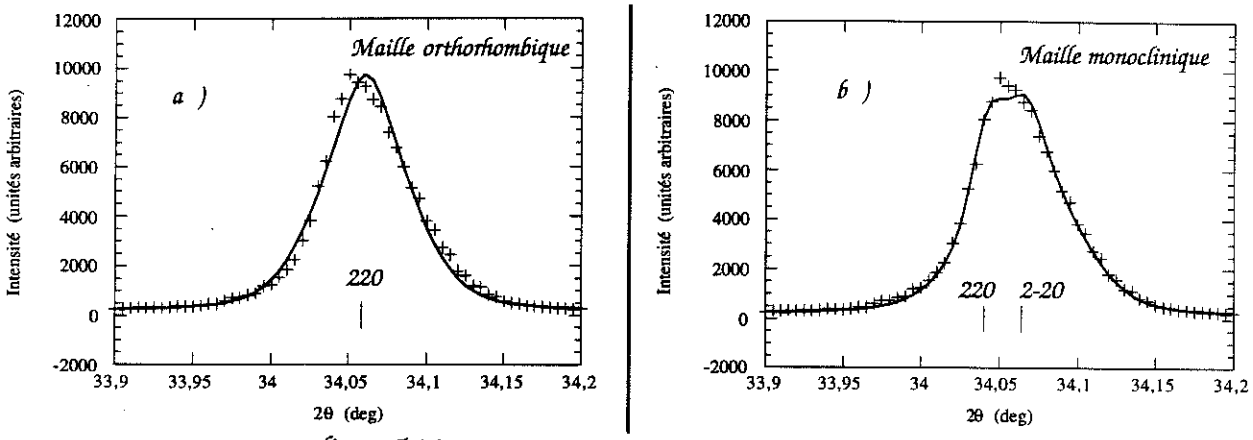


figure 5.14 : résultat des affinements sur la réflexion 220 :
a) en maille orthorhombique, *b)* en maille monoclinique.

Le dédoublement de la réflexion (220) lié à la distorsion monoclinique permet de mieux ajuster le profil expérimental.

Les paramètres U, V et W de la fonction de Caglioti pour les deux fonctions décrivant le profil expérimental sont donnés dans le tableau 5.3.

	PSEUDO-VOIGT N°1 (plus fine)			PSEUDO-VOIGT N°2 (plus large)		
	U	V	W	U	V	W
BIFEVOX.20%	$0,0174_{(5)}$	$-0,0089_{(3)}$	$0,0015_{(1)}$	$0,156_{(4)}$	$-0,056_{(2)}$	$0,0071_{(3)}$
BICOVOX.15%	$0,0052_{(3)}$	$-0,0012_{(2)}$	$0,0004_{(1)}$	$0,083_{(3)}$	$-0,031_{(1)}$	$0,0046_{(2)}$

tableau 5.3 : paramètres U, V et W de la fonction de Caglioti affinés pour les deux composés.

C.2.3.2. Composé substitué au cobalt

L'analyse des largeurs à mi-hauteur a révélé d'importants élargissements des réflexions (313), (319) et (406) (tableau 5.2). Par contre, ce n'est pas le cas pour les réflexions telles que la réflexion (220). Ces élargissements suggèrent ainsi une distorsion *orthorhombique*.

L'ajustement de profil total avec contrainte de maille, dans le groupe d'espace *Fmmm*, a permis de confirmer la distorsion orthorhombique observée :

$a = 5,5473_{(1)}$ Å, $b = 5,5485_{(1)}$ Å, et $c = 15,4988_{(1)}$ Å.

avec les facteurs d'accords :

$\mathcal{R}_p = 8,68$; $\mathcal{R}_{wp} = 11,9$; $\mathcal{R}_{exp} = 6,19$; $\chi^2 = 3,67$.

Les paramètres U,V et W de la fonction de Caglioti sont donnés dans le tableau 5.3 pour les deux fonctions décrivant le profil expérimental.

C.3. ✦ *Mise en évidence, par diffraction des neutrons, d'une modification du vecteur de propagation*

La faible résolution instrumentale des diffractomètres utilisés en diffraction des neutrons ne permet pas d'accéder aux petites distorsions observées en diffraction des rayons X.

Par conséquent, dans tous les traitements qui vont suivre, les mailles seront toujours supposées *quadratiques*.

Toute l'étude qui va être décrite porte uniquement sur le composé *BICOVOX.15%* substitué au cobalt.

C.3.1. *Refroidissement rapide (-20 K/h)*

Un échantillon polycristallin de *BICOVOX.15%* a été étudié par diffraction des neutrons à 240 K. L'échantillon, issu directement de la synthèse, avait subi un refroidissement de *-20 K/h* depuis 1000 K.

Des diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur le diffractomètre *DN5* à Silöe (CEA de Grenoble) décrit dans le paragraphe *B.1.1.* du chapitre *3*.

Les conditions expérimentales étaient :

- *longueur d'onde* : $\lambda = 2,494$ Å.
- *domaine angulaire* : $2\theta \in [4° ; 83,9°]$.
- *pas angulaire* : 0,1° en 2θ.

L'ajustement de profil total avec contrainte de maille a permis de déterminer les paramètres de maille :

$a = b = 3 \times 5,5301_{(1)}$ Å $= 16,5902_{(3)}$ Å, $c = 15,478_{(1)}$ Å.

avec les facteurs d'accords :

$\mathcal{R}_p = 2,00$; $\mathcal{R}_{wp} = 2,75$; $\mathcal{R}_{exp} = 1,38$; $\chi^2 = 3,99$.

L'affinement dans la maille *triple* correspondant au vecteur de propagation *commensurable* $\vec{q} = \frac{1}{3}(m\vec{a}^* + n\vec{b}^*)$.

C.3.2. *Refroidissement lent (-3 K/h)*

Le composé *BICOVOX.15%* a été caractérisé, à température ambiante, par diffraction des neutrons à *haute résolution*. L'échantillon polycristallin avait préalablement subi un refroidissement lent de *-3 K/h* au passage de la transition de phase $\gamma \rightarrow \gamma'$.

La diffraction des neutrons a été menée sur le diffractomètre haute résolution *D1A* de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble), configuré pour des mesures en transmission (géométrie Debye-Scherrer). Un faisceau de neutrons monochromatiques, dont la divergence horizontale et verticale est limitée par un jeu de fentes, est dirigé sur l'échantillon placé dans un porte-échantillon en vanadium. Un détecteur, composé de 10 compteurs à He^3, couvre un domaine angulaire de 60° en 2θ (6° par compteur). L'ensemble des compteurs est déplacé par pas de 0,05° en 2θ sur le domaine angulaire choisi.

Les conditions d'acquisition étaient :

- *longueur d'onde* : λ = 1,904 Å.
- *domaine angulaire* : 2θ ∈ [5,95° ; 159,05°].
- *pas angulaire* : 0,05° en 2θ.
- *durée totale de l'acquisition* : 24 heures.

Un premier essai d'ajustement de profil total avec contrainte de maille a été tenté dans des conditions similaires à celles utilisées précédemment. L'affinement n'était pas satisfaisant puisque les réflexions satellites calculées étaient mal ajustées sur les réflexions observées.

Un ajustement de profil total avec contrainte de maille a été mené alors en affinant le vecteur de propagation. Les résultats sont :

$$a = b = 5{,}5354_{(1)}\ \text{Å},\ \text{et}\ c = 15{,}4556_{(2)}\ \text{Å}$$

$$\text{et} \quad \vec{q} \approx 0{,}34.(m\vec{a}^* + n\vec{b}^*).$$

avec les facteurs d'accords :

$$\mathcal{R}_p = 2{,}36\ ;\ \mathcal{R}_{wp} = 3{,}13\ ;\ \mathcal{R}_{exp} = 1{,}77\ ;\ \chi^2 = 3{,}13.$$

Il résulte donc de cet affinement une légère évolution du vecteur de propagation.

C.4. ✦ *Conclusion*

La très bonne résolution instrumentale des diffractomètres utilisés en diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence un lien direct entre la vitesse de refroidissement au passage de la transition et (i) la symétrie de la phase γ', (ii) l'établissement de l'ordre dans cette même phase.

Un refroidissement *lent* au passage de la transition permet une relaxation des contraintes locales, qui entraîne un changement de symétrie. Chaque atome de la structure se trouve alors dans un état d'équilibre stable.

Le tableau 5.4 résume les symétries obtenues pour les phases γ ' des deux composés étudiés, en fonction du type de refroidissement qu'ils ont subi.

	BIFEVOX.20%	*BICOVOX.15%*
Symétrie de la phase γ ' pour un refroidissement supérieur à -20 K/h	*Quadratique*	*Quadratique*
Symétrie de la phase γ ' pour un refroidissement inférieur à -20 K/h	*Monoclinique*	*Orthorhombique*

tableau 5.4 : récapitulatif des symétries obtenues pour la phase γ '.

Un refroidissement *lent* favorise l'établissement de l'ordre, qui se traduit par une diminution des largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites. L'analyse de ces largeurs permet de déterminer un ordre de grandeur des longueurs de cohérence des domaines ordonnés.

Pour un refroidissement de *-3 K/h* au passage de la transition, les domaines ordonnés ont une *taille* de l'ordre de 350 Å.

D'autre part, la diffraction des neutrons a permis de mettre en évidence une modification du vecteur de propagation également liée à la vitesse de refroidissement au passage de la transition de phase :

⇨ pour un refroidissement *rapide* de *-20 K/h*, le vecteur de propagation s'écrit :

$$\vec{q} = \frac{1}{3}(m\vec{a}^* + n\vec{b}^*)$$

⇨ pour un refroidissement *lent* de *-3 K/h*, le vecteur de propagation s'écrit :

$$\vec{q} \approx 0,34(m\vec{a}^* + n\vec{b}^*)$$

D. Thermodiffractométrie des neutrons à haute température

D.1. ✦ Intérêts de la thermodiffractométrie

La thermodiffractométrie est une technique expérimentale *in situ*, qui présente de nombreux intérêts, et qui permet notamment :

- ⇨ *de mettre en évidence des transitions de phase et de suivre leur évolution en fonction de la température.*
- ⇨ *de déterminer les températures de transition.*
- ⇨ *de suivre une éventuelle modification du bruit de fond.*
- ⇨ *de suivre l'évolution des paramètres de maille.*
- ⇨ *de suivre des modifications structurales.*
- ⇨ *de suivre l'évolution de l'intensité et des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction.*

D.2. ✦ Thermodiffractométrie sur le composé substitué au cobalt

D.2.1. Méthodes expérimentales

L'échantillon polycristallin *BICOVOX.15%*, étudié par thermodiffractométrie des neutrons, avait préalablement subi un refroidissement *lent* :

- ⇨ palier à 970 K pendant 24 heures.
- ⇨ refroidissement à -10 K/h entre 970 K et 850 K.
- ⇨ refroidissement à *-3 K/h* entre 850 K et 720 K.
- ⇨ refroidissement à -15 K/h de 720 K jusqu'à la température ambiante.

La thermodiffractométrie des neutrons a été réalisée sur le diffractomètre *D1B* de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble), configuré pour des mesures en transmission (géométrie Debye-Scherrer). Le faisceau de neutrons thermiques monochromatisés par un monochromateur en graphite pyrolytique est collimaté sur l'échantillon placé dans un tube de vanadium. Un multidétecteur en position fixe et composé de 400 compteurs contenant du BF_3, couvre un domaine angulaire de 80° en 2θ, avec un pas de 0,2° en 2θ. Le schéma de principe est présenté dans la figure 5.15, et la courbe décrivant la résolution instrumentale a été donnée dans la figure 5.2.

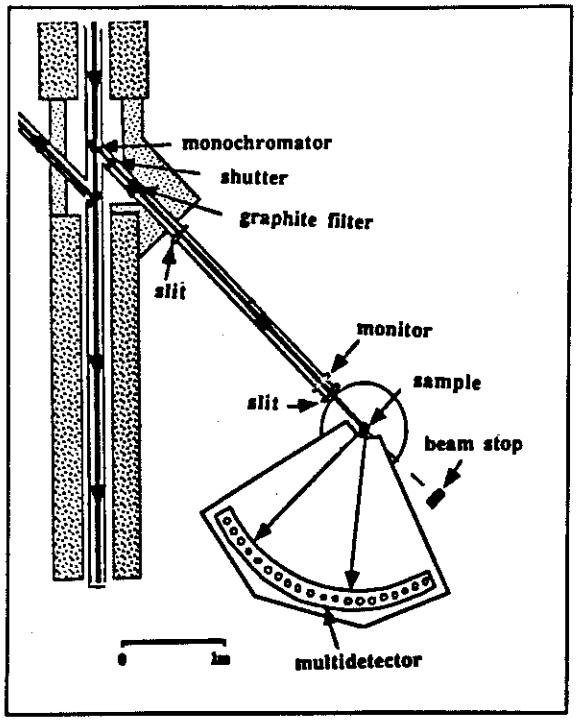


figure 5.15 : schéma de principe du diffractomètre *D1B* de l'Institut Laue-Langevin.

Les conditions d'acquisition étaient :

- *longueur d'onde* : $\lambda = 2{,}5212$ Å.
- *domaine angulaire* : $2\theta \in [12{,}69° ; 92{,}49°]$.
- *pas angulaire* : 0,2° en 2θ.
- *temps d'acquisition par diagramme* : 5 minutes.
- *nombre total de diagrammes* : 450 environ.

L'échantillon a été placé dans un four *sous vide*, dont la température était contrôlée par une régulation programmée. Comme le présente la figure 5.16, le domaine de température sur lequel a porté l'étude s'étendait de 480 K à 850 K (température de l'échantillon). Les rampes de températures était de +30 K/h à la montée et de -30 K/h à la descente.

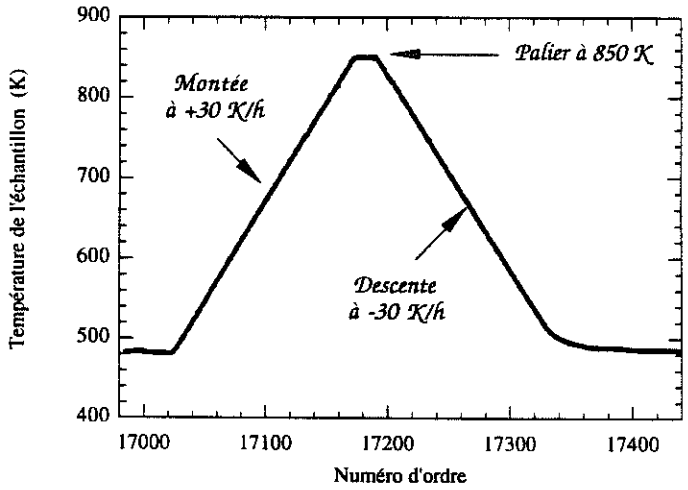


figure 5.16 : profil de température choisi lors de l'expérience de thermodiffractométrie.

La température maximale a été choisie de façon à éviter une réduction du composé, et/ou une réaction avec le porte-échantillon en vanadium.

D.2.2. Analyse qualitative des diagrammes de diffraction

D.2.2.1. Visualisation en trois dimensions des diagrammes de diffraction

La figure 5.17 présente deux vues en trois dimensions des diagrammes enregistrés en fonction de la température.

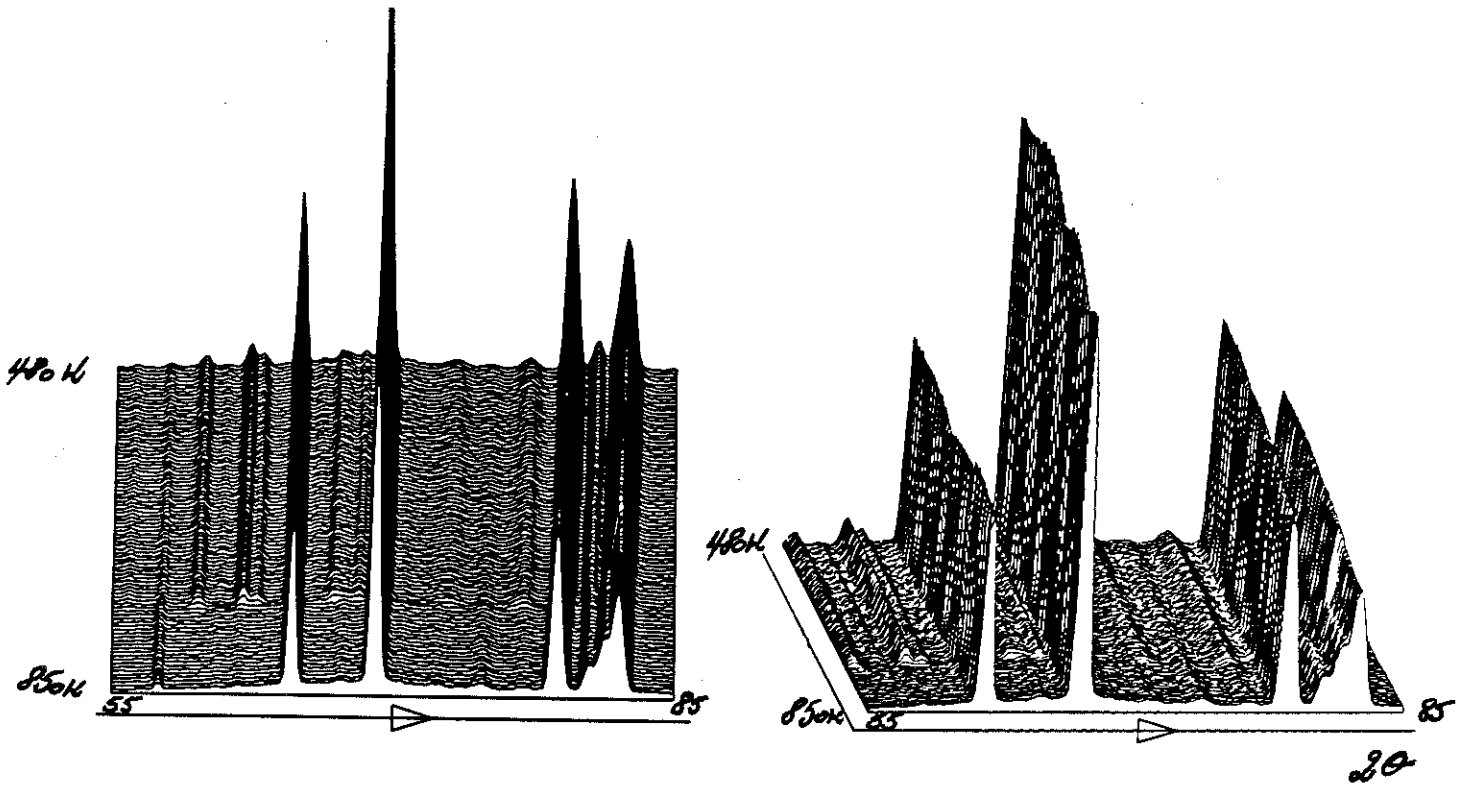


figure 5.17 : représentation tridimensionnelle des diagrammes de diffraction.

La transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ est signalée par la disparition des réflexions satellites vers 800 K environ. Cette extinction assez brutale semble s'accompagner d'une modification des paramètres de maille, puisque, vers 80° en 2θ, les réflexions moyennes se séparent nettement dès la transition franchie.

Ces deux observations sont confirmées dans la figure 5.18 comparant directement la phase γ' basse température et la phase γ haute température. L'échelle logarithmique utilisée permet de mieux visualiser les réflexions satellites très peu intenses comparativement aux réflexions moyennes.

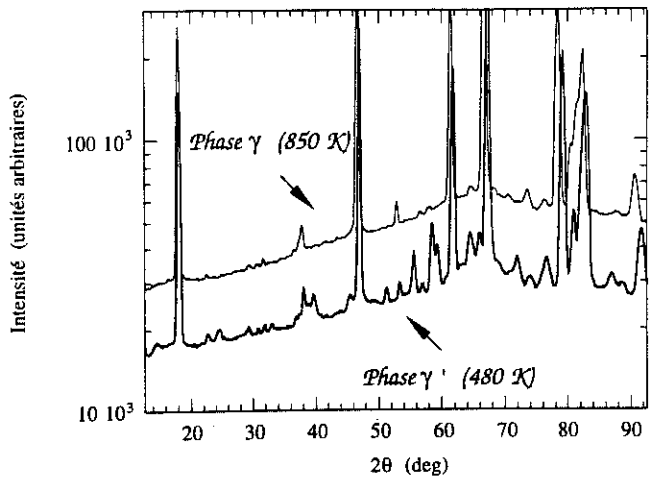


figure 5.18 : représentation des phases γ et γ ' (échelle logarithmique).

D.2.2.2. Analyse du bruit de fond

Comme le montre très nettement la figure 5.18, le fond continu ne présente pas une évolution régulière avec l'angle 2θ.

L'intensité du bruit de fond observé en diffraction des neutrons peut être modélisée par une somme de trois termes [21,22] :

$$I_{obs} = I_{inc} + I_{TDS} + I_{EDS}$$

⇨ I_{inc} correspond à l'intensité de diffusion incohérente. Cette contribution isotrope donne une composante constante sur l'ensemble du diagramme. Sa valeur s'obtient par extrapolation à 2θ = 0. Dans le cas du matériau *BICOVOX.15%*, cette contribution est principalement due au vanadium et au cobalt. Le tableau 5.5 donne les longueurs de diffusion cohérente, et les sections efficaces cohérentes, incohérentes et d'absorption pour les quatre éléments composant le matériau [23].

Atomes	b_{coh} (10^{-12}cm)	σ_{coh} (barn)	σ_{inc} (barn)	σ_{abs} (barn)
Bi (Z = 83)	*0,853*	*9,148*	*0,0084*	*0,0338*
Co (Z = 27)	*0,249*	*0,779*	*4,8*	*37,18*
V (Z = 23)	*-0,04*	*0,0203*	*5,07*	*4,9*
O (Z = 8)	*0,58*	*4,232*	*0,0*	*0,0001*

tableau 5.5 : tableau récapitulatif des sections efficaces des différents éléments.

⇨ I_{TDS} correspond à l'intensité de diffusion diffuse inélastique d'origine thermique (*Thermal Diffuse Scattering*). Cette intensité peut être quantifiée par la relation :

$$I_{TDS} = \sum_{maille} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{1}{2} < u_i^2 >^{th} Q^2\right)} \right\} b_i^2$$

où b_i est la longueur de diffusion cohérente de l'atome i dans la maille, $< u_i^2 >^{th}$ est l'écart quadratique moyen des déplacements atomiques du i^{ème} atome de la maille, *d'origine thermique*, et $Q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$.

Le terme de *TDS* traduit l'affaiblissement de l'intensité des réflexions de Bragg.

➪ I_{EDS} correspond à l'intensité de diffusion diffuse élastique liée à un désordre statique local (*Elastic Diffuse Scattering*). Cette intensité peut être exprimée sous une forme analogue à celle utilisée pour la description de I_{TDS}, puisqu'elle participe aussi à l'affaiblissement de l'intensité des réflexions de Bragg :

$$I_{EDS} = \sum_{maille} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{1}{2} < u_i^2 >^{stat} Q^2\right)} \right\} b_i^2$$

où $< u_i^2 >^{stat}$ est l'écart quadratique moyen des déplacements atomiques du i^{ème} atome de la maille *d'origine statique*.

Le facteur $< u_i^2 >$ obtenu à partir d'un affinement de structure est en fait la somme de la contribution d'origine thermique et celle d'origine statique [24]:

$$< u_i^2 > = < u_i^2 >^{th} + < u_i^2 >^{stat}$$

Lorsque le désordre statique devient trop important, l'ordre à longue distance contenu dans les réflexions de Bragg est remplacé par un ordre à courte distance caractérisé par des distances de corrélation de paires d'atomes complètement désordonnées.

Dans le cas d'un corps monoatomique cohérent *amorphe* ou *liquide*, la formule de Debye donne l'expression de l'intensité diffusée pour un grand nombre de paires d'atomes [9,25] :

$$I_{EDS} \propto 1 + \frac{1}{N} \sum_{\substack{nombre\ de\ paires \\ d'atomes\ à\ la \\ distance\ r_{ij}}} \frac{\sin Qr_{ij}}{Qr_{ij}}$$

Chaque terme $\frac{\sin Qr_{ij}}{Qr_{ij}}$ a son premier maximum pour $Q_{max} = \frac{4\pi \sin\theta_{max}}{\lambda} = \frac{2\pi \times 1{,}23}{r_{max}}$.

La figure 5.19 présente l'évolution avec Q de la fonction de Debye pour une seule distance d = 2,8 Å. Le premier maximum de cette fonction est obtenu pour Q_{max} = 2,75 Å^{-1}.

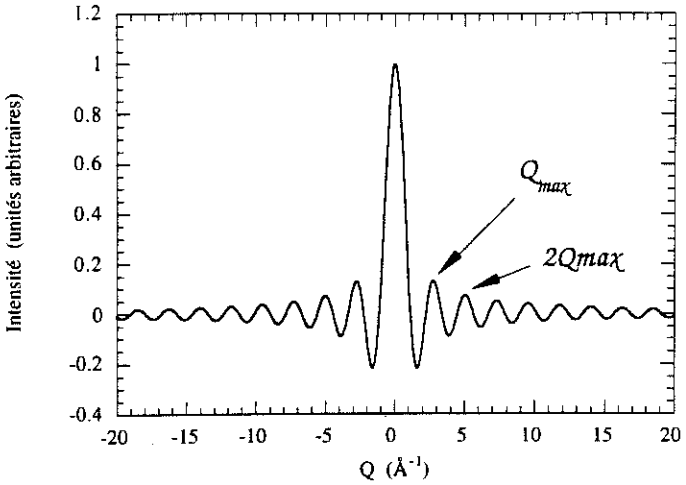


figure 5.19 : fonction de Debye pour une seule distance caractéristique d = 2,80 Å.

Lorsqu'il existe un très grand nombre de paires distantes d'une valeur particulière $r_{ij} = d$, appelée aussi *distance de corrélation de paires*, la fonction d'interférence globale est proche de la fonction simulée dans la figure 5.19.

Il existe un état intermédiaire entre le solide cristallisé et le liquide, dans lequel coexistent un sous-réseau cristallin rigide (à l'origine des réflexions de Bragg) et un sous-réseau présentant un désordre *quasi-liquide* (à l'origine des modulations du bruit de fond). Le fond continu prend alors la forme décrite dans la figure 5.20.

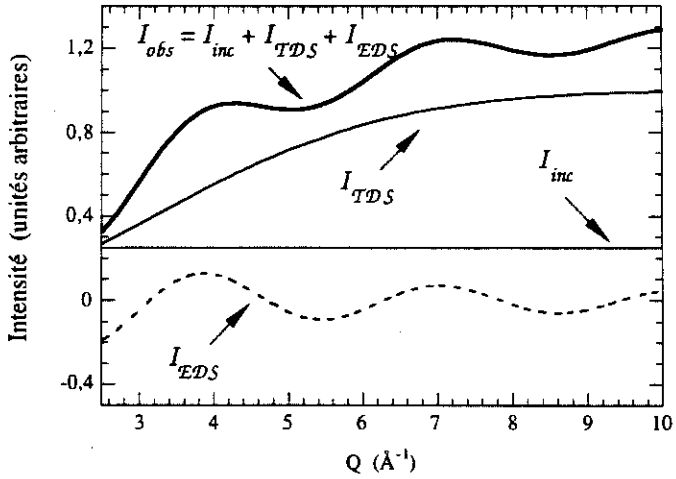


figure 5.20 : bruit de fond total.

Le bruit de fond modulé observé sur la figure 5.18 présente un maximum en $2\theta \approx 66°$, correspondant à une distance de corrélation de paire de l'ordre de 2,7 Å. Cette distance est typique d'une distance *oxygène-oxygène*.

Ce bruit de fond modulé peut être à l'origine de la coexistence d'un sous-réseau *rigide* formé par les couches (Bi_2O_2) et d'un sous-réseau d'*anions délocalisés* présentant un désordre quasi-liquide formé par les couches de type perovskite ($VO_{3,5}\square_{0,5}$).

Afin de comparer les bruits de fond dans les phases γ et γ', plusieurs diagrammes enregistrés à 484 K et à 849 K ont été sommés, et leur fond continu, bien défini, a été déterminé en dehors des réflexions de Bragg. La figure 5.21 met en évidence une nette augmentation du bruit de fond entre 484 K et 849 K :

⇨ l'intensité I_{inc} de la contribution incohérente reste constante.

⇨ l'intensité I_{TDS} a une contribution plus importante à haute température. Cette augmentation est directement corrélée à l'accroissement des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques d'origine thermique $< u_i^2 >^{th}$.

⇨ l'intensité I_{EDS} liée au désordre statique présent à 484 K et à 850 K semble évoluer légèrement.

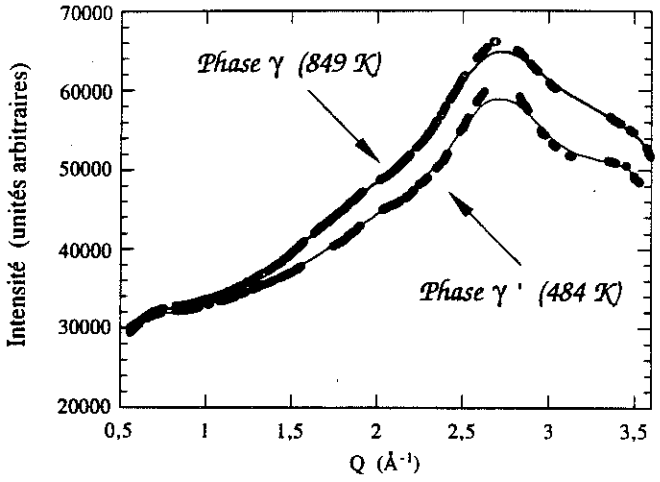


figure 5.21 : évolution du bruit de fond entre 484 K et 850 K.

D.2.3. Ajustement de profil total

D.2.3.1. Méthode d'affinement

La difficulté de détermination d'un modèle structural complet ajustant à la fois les réflexions de la maille moyenne et les réflexions satellites, a imposé une description des deux types de réflexions par deux groupes séparés.

⇨ un premier groupe correspondant aux réflexions moyennes décrites dans le groupe d'espace $I4/mmm$ dans la maille quadratique a = b ≈ 3,92 Å et c ≈ 15,5 Å. L'ajustement du profil total lié à ces réflexions a été contraint par le modèle structural *moyen* [18,26].

Les positions atomiques ont été affinées et les résultats obtenus à *480 K* sont donnés dans le tableau 5.6.

Atomes	Site	x	y	z	Occupations
Bi	4e	0	0	$0,1684_{(1)}$	0,125
V	2b	0	0	1/2	0,05313
Co	2b	0	0	1/2	0,00937
O(1)	4d	0	1/2	1/4	0,125
O(2)	16n	0	$0,179_{(2)}$	$0,4023_{(2)}$	0,125
O(3)	16n	0	$0,425_{(4)}$	$0,0341_{(8)}$	0,0796

tableau 5.6 : structure cristallographique moyenne décrite dans le groupe d'espace $I4/mmm$.

Un terme $<u^2>$ décrivant les déplacements quadratiques moyens de *tous* les atomes de la structure a été affiné, et sa valeur était égale à $0,0066_{(6)}$ Å^2.

Les facteurs d'accord correspondant étaient :

$$R_p = 2,78 ; R_{wp} = 3,80 ; R_{exp} = 1,64 ; \chi^2 = 5,40.$$

Par la suite, les positions atomiques ont été fixées aux valeurs obtenues à l'issue de cet affinement, et le terme $<u^2>$ a été affiné en fonction de la température.

⇨ un second groupe correspondant aux réflexions satellites a été introduit. Dans ce cas, l'ajustement de profil total a été effectué avec contrainte de maille seule. La valeur 1/3 du vecteur de propagation a été affinée, et les paramètres de maille des deux groupes étaient contraints.

Les profils expérimentaux ont été décrits par une fonction pseudo-Voigt ($\eta \approx 0,08$) pour les réflexions moyennes, et par une fonction gaussienne pour les réflexions satellites. Les paramètres U et V de la fonction de Caglioti étaient les mêmes pour les deux phases, et seul le paramètre W a été affiné indépendamment. Le tableau 5.7 donne les valeurs de ces paramètres.

Réflexions moyennes			Réflexions satellites		
U	V	W	U	V	W
1,504	-0,941	0,291	1,504	-0,941	0,410

tableau 5.7 : paramètres U, V et W de la fonction de Caglioti des réflexions moyennes et des réflexions satellites.

La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction étant à peu près égale à la racine carrée de W, on peut noter que les profils des réflexions satellites étaient plus larges.

Les paramètres de la fonction de Caglioti, affinés pour le diagramme à 480 K, ont été fixés par la suite.

Le bruit de fond a été modélisé par la somme d'un polynôme de degré 3 et d'une fonction de Debye $A\frac{\sin Qd}{Qd}$, où d est une distance de corrélation de paire et A un facteur d'amplitude.

Les évolutions des différents paramètres, en fonction de la température, ont été obtenues par une méthode d'*affinement séquentiel* menée à l'aide du programme *FULLPROF*.

D.2.3.2. Evolution des paramètres de maille

Cette procédure de traitement a permis tout d'abord de confirmer la légère *modification du vecteur de propagation* lorsque le composé est refroidi lentement au passage de la transition. En effet, le coefficient du vecteur de propagation a évolué de 1/3 à 0,34.

L'indexation des réflexions satellites sera désormais donnée dans la maille a = b ≈ 5,5 Å en appliquant le vecteur de propagation incommensurable $\vec{q}$. Par exemple, la réflexion satellite qui s'indexait (4/3 4/3 3) en description commensurable, est maintenant indexée (1,34 1,34 3).

Les affinements en mode séquentiel ont permis de suivre l'évolution, en fonction de la température, des paramètres de maille des phases γ ' et γ.

Les résultats sont présentés sur la figure 5.22.

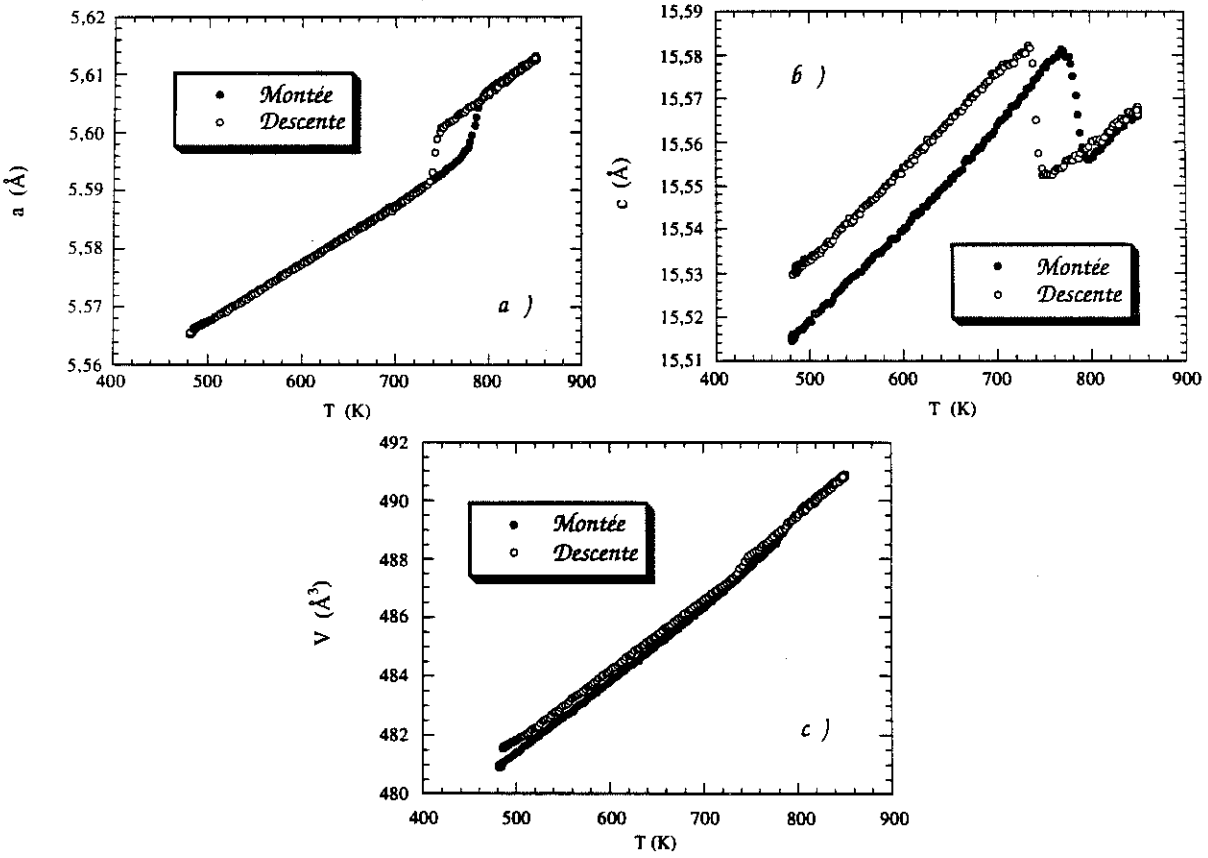


figure 5.22 : évolution en fonction de la température, *a)* du paramètre de maille *a*, *b)* du paramètre de maille *c* et *c)* du volume total *V*.

A la montée en température, le paramètre de maille *a* suit une évolution linéaire jusqu'à la transition de phase $\gamma' \rightarrow \gamma$, puis subit, au passage de cette transition, une nette augmentation. A la descente, la transition est signalée par une diminution du paramètre *a*, et la température correspondante est inférieure à celle observée à la montée. Ce paramètre de maille présente donc une forte *hystérèse* entre la montée et la descente en température, mais retrouve sa valeur initiale après le cycle montée-descente. Les pentes des droites décrivant son évolution semblent identiques à la montée et à la descente.

Le paramètre *c* suit une évolution différente de celle du paramètre *a*, puisqu'il diminue nettement au passage de la transition. Il poursuit ensuite son évolution selon une droite dont la pente est identique à celle précédent la transition. A la descente, une augmentation brusque du paramètre *c* apparaît au passage de la transition $\gamma \rightarrow \gamma'$, mettant à nouveau en évidence une forte hystérèse. Le retour en phase γ' suit à nouveau une loi linéaire, mais un décalage de l'ordre de 0,02 Å apparaît par rapport à la montée.

Le volume total V a une évolution à peu près régulière sur l'ensemble du domaine de température, et la transition $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ est à peine visible.

La transition *ordre-désordre* apparaissant vers 800 K s'accompagne donc de modifications structurales marquées : le passage de la phase γ' à la phase γ s'accompagne d'une dilatation de la structure dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, et d'une contraction dans la direction de $\vec{c}$. Ce comportement singulier ne semble pas affecter le volume total.

La différence entre le paramètre *c* à la montée et à la descente dans la phase γ' peut s'expliquer par une réduction partielle du composé du fait d'une exposition prolongée à haute température et sous un vide dynamique.

Afin de confirmer cette hypothèse, des caractérisations par diffraction des rayons X à température ambiante (diffractomètre *D5000*) ont été menées sur deux parties du même échantillon polycristallin de *BICOVOX.15%* :

⇨ un partie prise après l'expérience de thermodiffractométrie (refroidie sous vide à *-30 K/h* au passage de la transition).

⇨ un partie issue de l'expérience et recuite sous air pendant *48 heures* à 1070 K, puis refroidie à *-30 K/h* jusqu'à la température ambiante.

Le tableau 5.8 donne les résultats des ajustements de profil total avec contrainte de maille menés sur ces deux échantillons. Les réflexions moyennes ont été décrites dans le groupe *F4/mmm* et avec la maille *quadratique* a = b ≈ 5,5 Å, c ≈15,5 Å.

BICOVOX.15%	a (Å)	c (Å)	V (Å^3)	R_p	R_{wp}	χ^2
Après expérience sur D1B	5,5491(1)	15,5123(3)	477,6630	13,8	18,8	2,87
Après recuit sous air	5,5482(1)	15,4978(3)	477,0650	13,8	18,9	1,98

tableau 5.8 : résultats des affinements en *pattern matching*.

Ces affinements montrent qu'une exposition du composé sous air et à haute température, fait diminuer le paramètre c, alors qu'une exposition dans un milieu pauvre en oxygène le fait augmenter. Par conséquent, un léger départ d'oxygène peut être à l'origine de l'augmentation du paramètre *c* observée par thermodiffractométrie.

Relation entre basse et haute température :

Les études de thermodiffractométrie des neutrons à basse température (chapitre *3*) et à haute température ont donc permis de suivre le comportement des deux matériaux de 1,6 K à 840 K. La figure 5.23 montre l'évolution, pour le composé *BICOVOX.15%*, du paramètre de maille *a* de 1,6 K à 300 K (expérience sur *DN5*) et de 480 K à 840 K (expérience sur *D1B*).

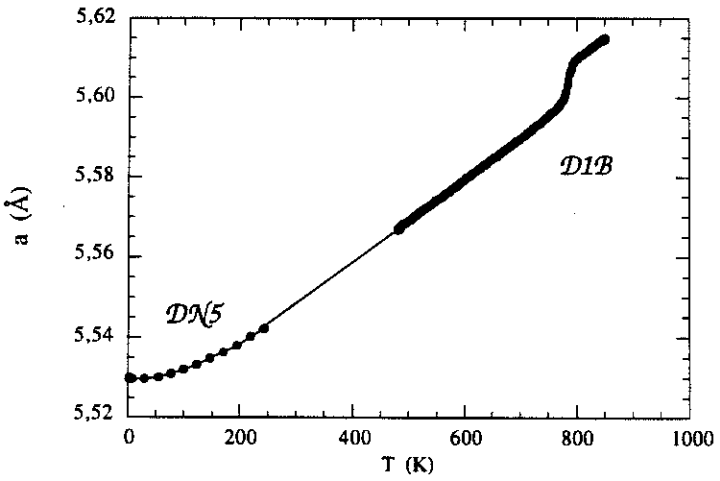


figure 5.23 : évolution du paramètre de maille a de 1,6 K à 840 K (*BICOVOX.15%*).

Le paramètre de maille *a* suit, à basse température, une évolution décrite convenablement par le modèle de Debye-Grüneisen (cf paragraphe *B.2.2.2.* du chapitre *3*). De 150 K à 780 K, l'évolution est parfaitement linéaire, puis au dessus de 780 K, une discontinuité apparaît signalant la transition de phase $\gamma' \rightarrow \gamma$.

D.2.3.3. Détermination des températures de transition

La bonne statistique obtenue sur l'évolution du paramètre c permet de déterminer précisément les températures de transition, en calculant simplement la dérivée $\Delta c/\Delta T$ du paramètre c par rapport à la température (figure 5.24).

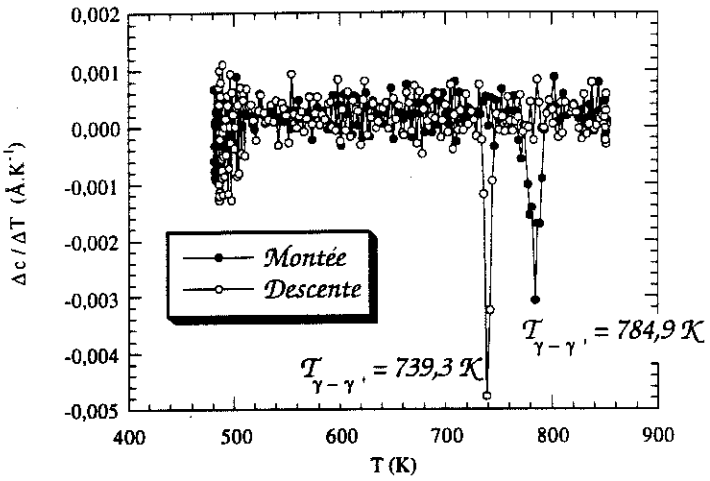


figure 5.24 : dérivée du paramètre c par rapport à la température.

Cette dérivée présente deux pics apparaissant aux températures $T_{\gamma' \rightarrow \gamma} \approx 785\ K$ à la montée et à $T_{\gamma \rightarrow \gamma'} \approx 739\ K$ à la descente.

Lors de la transition de phase $\gamma' \rightarrow \gamma$, l'énergie d'origine thermique apportée aux atomes du réseau cristallin permet de passer de l'état ordonné à l'état désordonné.

D.2.3.4. Evolution de l'écart quadratique moyen des déplacements atomiques

L'introduction du modèle structural moyen correspondant aux intensités des réflexions principales a permis de suivre l'évolution de l'écart quadratique moyen du *déplacement global* des atomes. Le même facteur $< u^2 >_{global}$ a été affecté à tous les atomes du modèle.

La figure 5.25 présente cette évolution sur tout le domaine de température étudié.

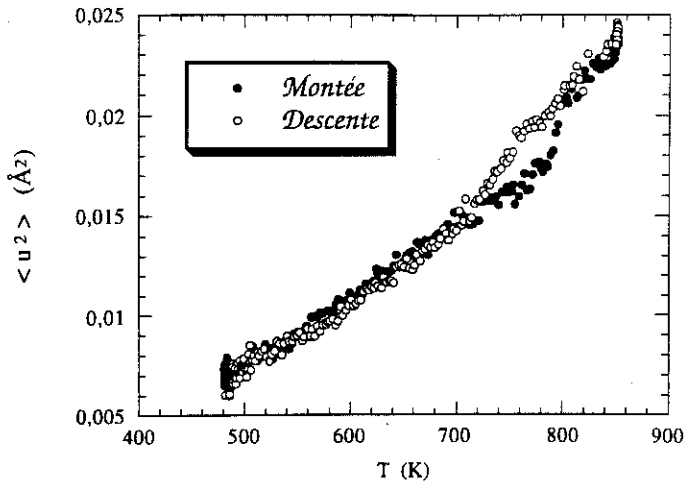


figure 5.25 : évolution de l'écart quadratique moyen du déplacement global des atomes de la structure.

A la montée en température, l'évolution est régulière jusqu'à 800 K environ, où il apparaît une forte discontinuité correspondant à la transition de phase $\gamma' \rightarrow \gamma$. Cette transition franchie, l'évolution en phase γ est similaire à celle observée en phase γ'.

A la descente, cette discontinuité réapparaît de façon moins brutale, et on retrouve une fois encore l'hystérèse caractéristique de la transition ordre-désordre. Le paramètre $< u^2 >_{global}$ retrouve sa valeur initiale après le cycle en température.

L'origine de cette discontinuité peut être liée à l'apparition *soudaine* d'un nouveau mode de diffusion des anions O^{2-} qui perturbe le réseau cristallin. Ces perturbations se traduisent par une augmentation des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques.

D.2.3.5. Evolution des distances de corrélation de paires

Comme il a été décrit dans le paragraphe *D.2.2.2.* de ce chapitre, le fond continu a été modélisé en partie par une fonction de Debye du type $A\frac{\sin Qd}{Qd}$, où les termes A et d ont été ajustés. La distance de corrélation de paire d'atomes d'*oxygène* désordonnés a pu être suivie en fonction de la température. La figure 5.26 présente cette évolution.

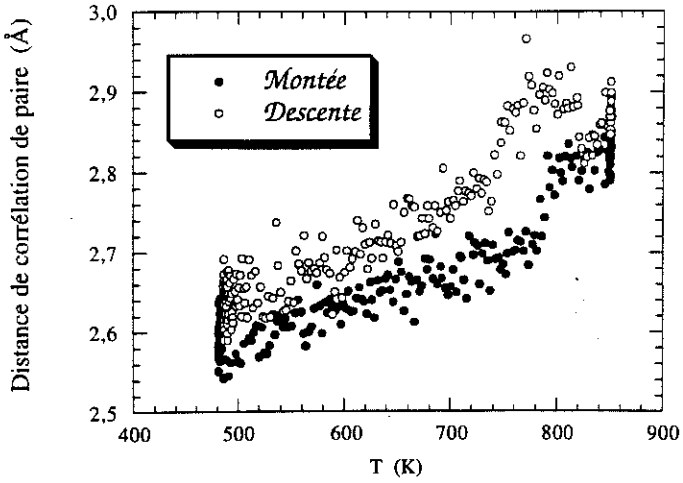


figure 5.26: évolution de la distance de corrélation de paire.

Au passage de la transition, la distance de corrélation de paire d augmente nettement. Le désordre augmente donc les distances O-O et montre ainsi une diminution des forces de liaison.

Les valeurs plus élevées de d à la descente peuvent être corrélées à la réduction partielle du composé. En effet, les lacunes d'oxygène supplémentaires libèrent des sites et augmentent les distances entre atomes d'oxygène.

D.2.4. Ajustement individuel des réflexions

D.2.4.1. Méthode d'affinement

Les affinements présentés jusqu'ici étaient ceux d'un ajustement du *profil total* des diagrammes de diffraction enregistrés. Ceux qui seront présentés dans ce paragraphe correspondent aux ajustements *individuels des profils* des raies de Bragg.

Pour l'ensemble des réflexions (moyennes et satellites), le profil choisi est *gaussien*, et l'ajustement porte typiquement sur un domaine angulaire de 4 à 5° environ, dont le bruit de fond est ajusté par un droite.

D.2.4.2. Evolution des réflexions moyennes

❶ *Evolution des positions angulaires*

Les affinements menés séquentiellement ont permis de suivre l'évolution des positions angulaires de certaines réflexions, telles que les réflexions moyennes (220) et (002).

Les distances inter-réticulaires de ces deux réflexions sont respectivement proportionnelles au paramètres de maille a et c. Cependant, la méthode d'affinement ne permettant pas de s'affranchir du zéro du multidétecteur, ces distances inter-réticulaires ne donnent pas les paramètres de maille exacts.

La figure 5.27 présente les évolutions de ces deux distances réticulaires et permet de confirmer les résultats obtenus précédemment par ajustement du profil total.

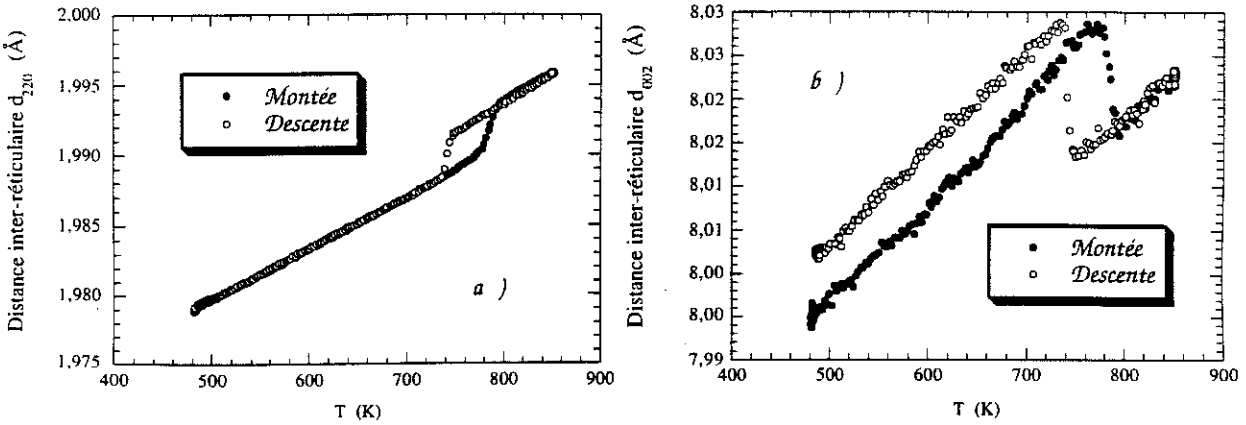


figure 5.27 : évolution des distances inter-réticulaires *a*) d_{220}, et *b*) d_{002}.

❷ *Evolution des intensités*

L'évolution des intensités des réflexions moyennes a également été suivie en fonction de la température. La figure 5.28 présente les résultats des affinements pour les réflexions (113) et (220).

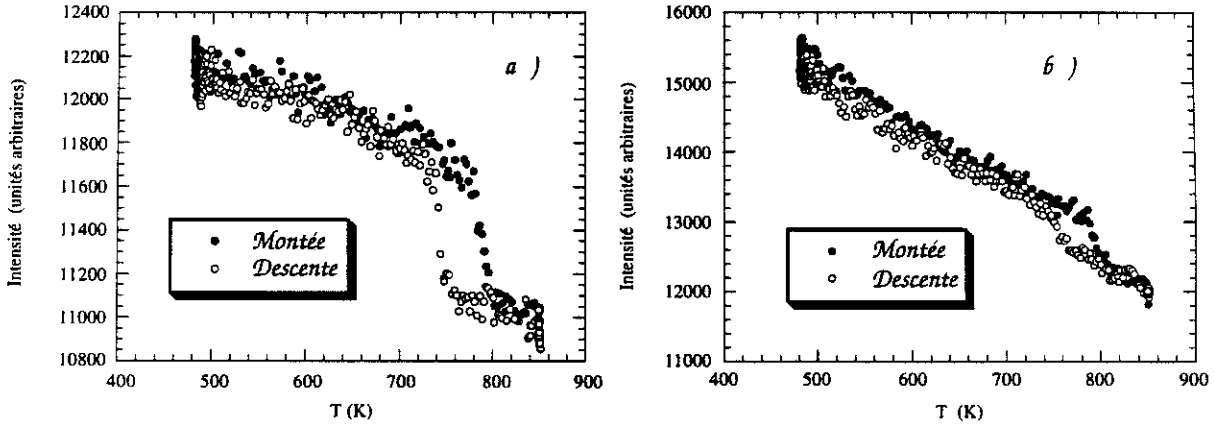


figure 5.28 : évolution de l'intensité des réflexions *a*) (113), et *b*) (220).

Jusqu'à la transition, l'intensité décroît de façon régulière, puis une discontinuité apparaît au niveau de la transition. On retrouve un comportement similaire à celui observé pour l'évolution de l'écart quadratique moyen des déplacements atomiques (figure 5.25), avec une hystérèse bien marquée entre la montée et la descente en température.

L'augmentation des facteurs $< u_i^2 >^{th}$ d'origine thermique intervenant sous la forme $\exp\left(-\frac{1}{2} < u_i^2 >^{th} Q^2\right)$ dans le facteur de structure, tend à faire diminuer l'intensité lorsque la température croit. La discontinuité apparaissant à la transition peut s'expliquer par les arguments développés précédemment dans le paragraphe *D.2.3.4.* de ce chapitre.

La figure 5.29 présente l'évolution de l'intensité des réflexions moyennes (002) et (115). Les variations sont différentes de celles obtenues pour les réflexions (113) et (220) de la figure 5.28. En effet, malgré la mauvaise statistique, il semble que l'intensité augmente légèrement à la transition de phase $\gamma' \rightarrow \gamma$.

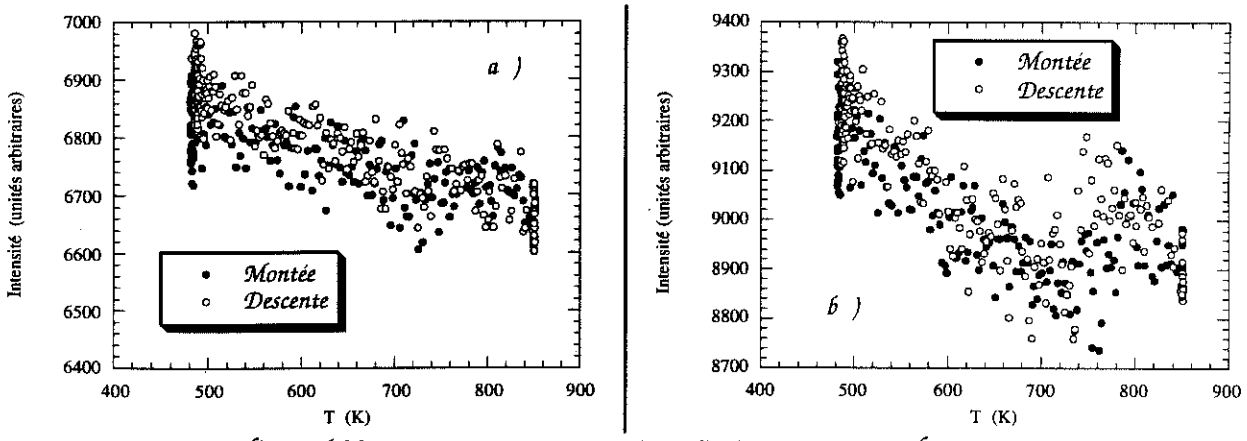


figure 5.29 : évolution de l'intensité des réflexions *a*) (002), et *b*) (115).

Cette différence notable de comportement pourrait être attribuée à une anisotropie des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques lors du passage de la transition. Un désordre plus important pourrait apparaître dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$, donnant ainsi des facteurs de déplacements atomiques plus importants dans le plan que selon l'axe $\vec{c}$. Cet effet pourrait d'ailleurs expliquer l'augmentation du paramètre de maille a et la contraction du paramètre c à la transition.

Les discontinuités des intensités des réflexions moyennes mises en évidence au passage de la transition n'étant pas toutes identiques, la variation relative des intensités a été calculée à partir du rapport $100 \times \frac{I_{480\,K} - I_{850\,K}}{I_{480\,K}}$. Cette variation est représentée sur la figure 5.30 en fonction de β définissant l'angle entre le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$ et le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

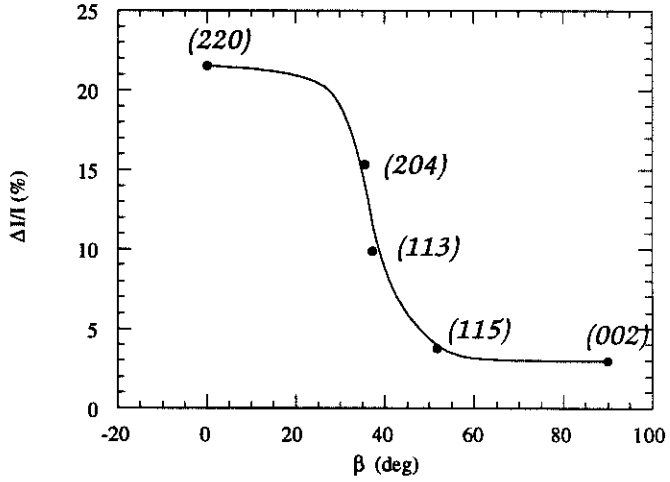


figure 5.30 : variation relative de l'intensité des réflexions en fonction de l'angle β.

Cette figure montre que la variation relative de l'intensité diffractée évolue avec l'angle β : le maximum de variation est atteint pour la réflexion (220), et le minimum pour la réflexion (002).

La description de vibrations atomiques anisotropes correspond à une écriture du facteur de Debye-Waller de la forme [27] :

$$exp\{-2\pi^2(U_{11}.h^2.a^{*2} + U_{22}.k^2.b^{*2} + U_{33}.l^2.c^{*2} + 2U_{12}.hk.a^*b^*\cos\gamma^* + 2U_{13}.hl.a^*c^*\cos\beta^* + 2U_{23}.kl.b^*c^*\cos\alpha^*)\}$$

Pour la réflexion (002), seul le terme U_{33} caractérisant les vibrations le long de l'axe $\vec{c}$ subsiste. En revanche, pour la réflexion (220), seuls les termes décrivant les vibrations dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ interviennent dans l'expression.

Des vibrations atomiques plus importantes dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ que selon l'axe $\vec{c}$ sont en accord avec l'expression du facteur de Debye-Waller. La diffraction permet de sonder la matière le long du vecteur de diffusion $\vec{Q}$. Par conséquent, lorsque $\vec{Q}$ se rapproche du plan $(\vec{a}, \vec{b})$, la diffraction est plus sensible à ce qui se passe dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

L'évolution de l'intensité en fonction de β semble donc indiquer que le désordre est plus important dans le plan cristallographique $(\vec{a}, \vec{b})$, que selon l'axe $\vec{c}$. Ceci est en accord avec l'anisotropie de la conductivité ionique plus importante parallèlement aux couches de type perovskite (cf paragraphe *B.2.4.* du chapitre *4*).

❸ *Evolution des largeurs à mi-hauteur*

Les largeurs à mi-hauteur des réflexions moyennes ne présentent pas d'évolution particulière avec la température. Elles restent constantes sur l'ensemble du domaine de température étudié.

La figure 5.31 compare les largeurs obtenues par affinement de profil total (*FULLPROF*), et par affinement individuel des réflexions (*ABFfit*).

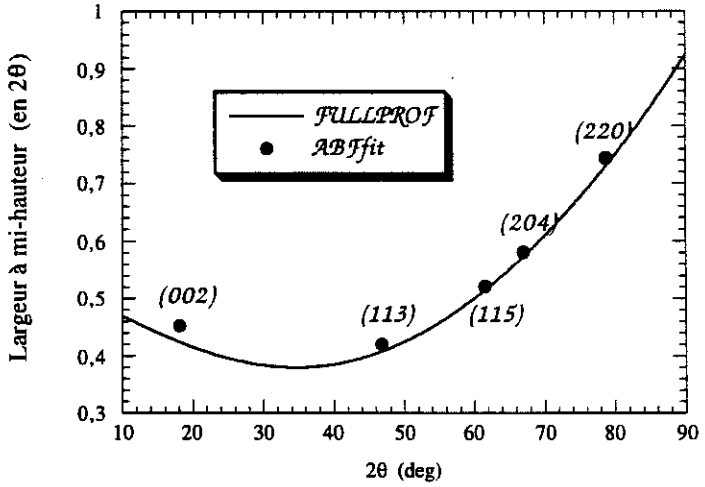


figure 5.31 : comparaison des largeurs à mi-hauteur obtenues à l'aide de *FULLPROF* et d'*ABFfit*.

D.2.4.3. Evolution des réflexions satellites

❶ Evolution des intensités

Les affinements menés en mode séquentiel ont permis de suivre l'évolution de l'intensité de certaines réflexions satellites, telles que les réflexions (0,34 0,34 6), (1,34 1,34 3) et (0,34 1 5) (figure 5.32).

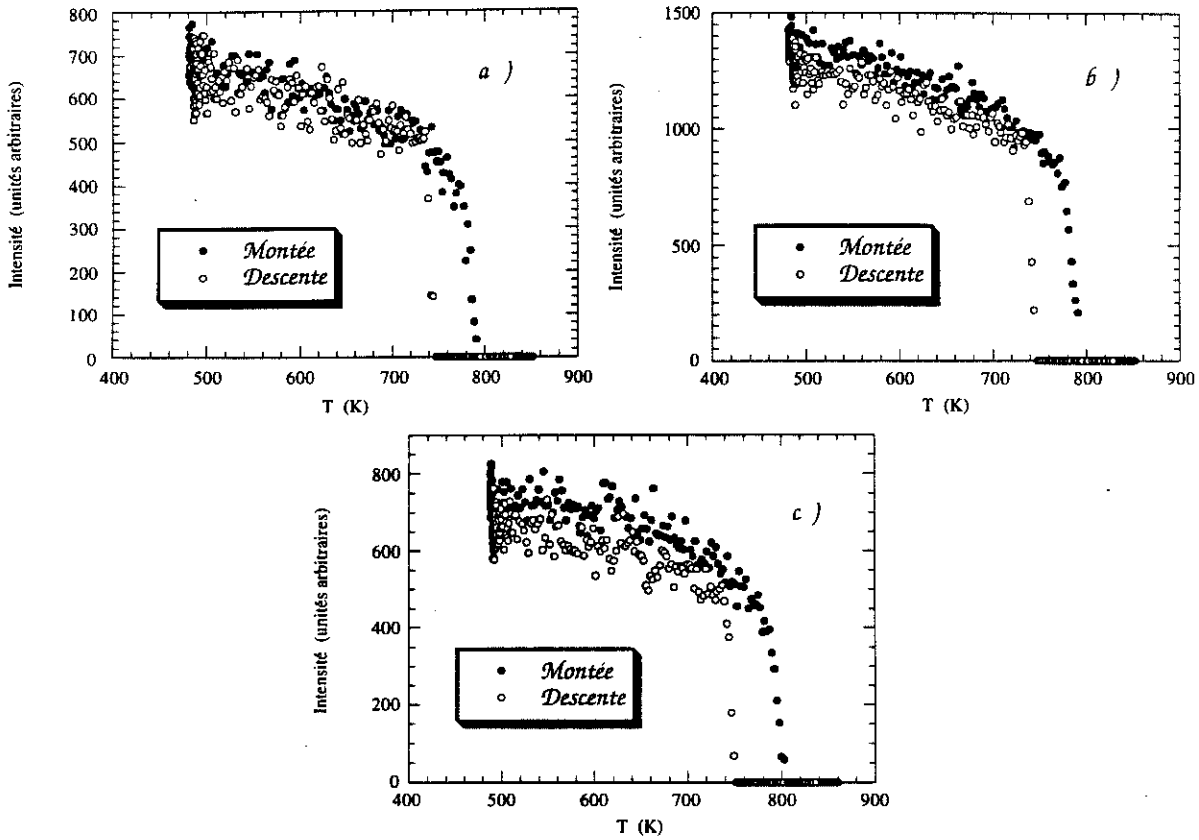


figure 5.32 : évolution de l'intensité des réflexions satellites *a*) (0,34 0,34 6), *b*) (1,34 1,34 3), et *c*) (0,34 1 5).

Jusqu'à la transition, l'intensité décroît de façon régulière et similaire à l'intensité des réflexions moyennes. Par contre, à la transition, elle s'annule très rapidement.

A la descente en température, l'intensité des réflexions devient non nulle pour une température inférieure à celle observée lors de la montée, mettant à nouveau en évidence l'hystérèse.

La faible variation de l'intensité à 480 K entre la montée et la descente s'explique par un arrangement des domaines ordonnés voisins.

❷ Détermination d'un paramètre d'ordre S

Dans le cas de transitions ordre-désordre, on définit un *paramètre d'ordre S* caractérisant l'état intermédiaire entre l'ordre et le désordre [28]. Dans des études portant sur des structures

spinelles désordonnées telles que Fe_5LiO_8 et $FeLiO_2$, M. Brunel et coll. avaient défini ce paramètre S en normalisant l'intensité d'une réflexion satellite par l'intensité d'une réflexion moyenne [29,30] :

$$S^2 = \frac{\left\{\frac{I_{satellite}}{I_{moyenne}}\right\}_{"S"}}{\left\{\frac{I_{satellite}}{I_{moyenne}}\right\}_{S=1}}$$

où le numérateur représente un état *intermédiaire* entre l'ordre et le désordre, et le dénominateur l'état complètement ordonné. Dans ces oxydes, ce paramètre déterminait le degré de désordre lié à deux types d'atomes $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$.

Dans le cas des études de thermodiffractométrie sur le composé *BICOVOX.15%*, le paramètre d'ordre a été *adapté* de la façon suivante :

$$S = \sqrt{\frac{\left\{\frac{I_{satellite}}{I_{moyenne}}\right\}_{T}}{\left\{\frac{I_{satellite}}{I_{moyenne}}\right\}_{T=480\ K}}}$$

Le paramètre d'ordre représenté dans la figure 5.33, a été calculé par normalisation de l'intensité de la réflexion satellite (1,34 1,34 3) sur l'intensité de la réflexion moyenne la plus proche : la réflexion (204).

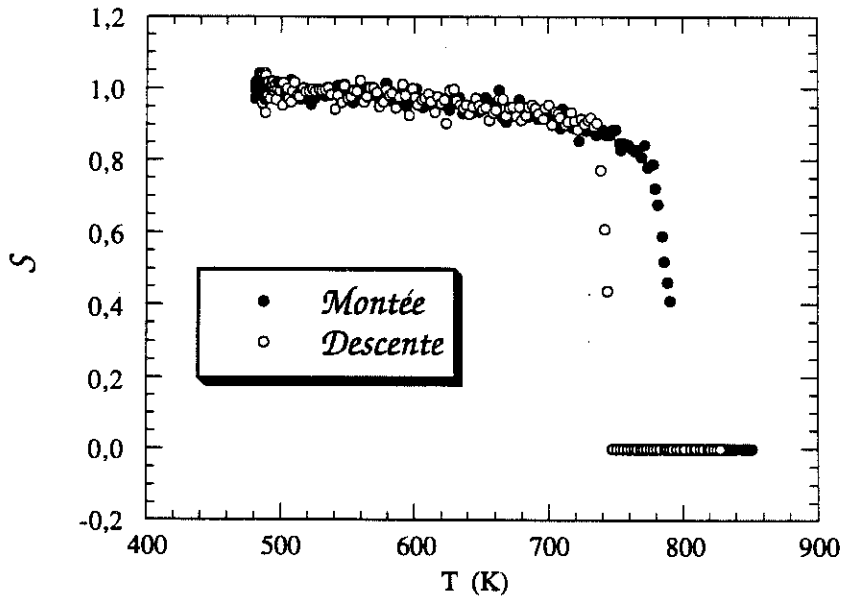


figure 5.33 : évolution du paramètre d'ordre S.

Ce paramètre égal à 1 à 480 K, décroît jusqu'à 0,9 vers 800 K, puis s'annule très rapidement à la transition. L'hystérèse est à nouveau visible entre la montée et la descente en température.

Cette transition s'assimile à une transition du *1er ordre*, avec une variation très brutale du paramètre d'ordre une fois la transition franchie. Cette évolution est à rapprocher de celle du paramètre d'ordre de conductivité S_{cond} extrait des mesures de conductivité (cf paragraphe *B.2.2.* du chapitre *4*).

L'évolution de ce paramètre d'ordre S peut s'expliquer à partir de considérations sur les parois des domaines ordonnés. Une paroi de domaine *coûte* de l'énergie, et la minimisation de l'énergie impose une alternative entre deux configurations distinctes :

- soit une configuration avec *peu* de parois, correspondant à des domaines de *grande* taille.
- soit une configuration avec une *infinité* de parois, correspondant à des domaines dont la longueur de cohérence est réduite à l'échelle de quelques atomes, c'est-à-dire des domaines de dimension presque nulle.

Cette transition ordre-désordre $\gamma' \rightarrow \gamma$ peut donc être corrélée à l'évolution réversible des domaines ordonnés.

❸ *Evolution de la largeur à mi-hauteur*

Parallèlement à l'exploitation de la variation d'intensité des réflexions satellites, la largeur à mi-hauteur de celles-ci a également été suivie. La figure 5.34 présente ces évolutions pour les réflexions (1,34 1,34 3) et (1,34 1,34 4).

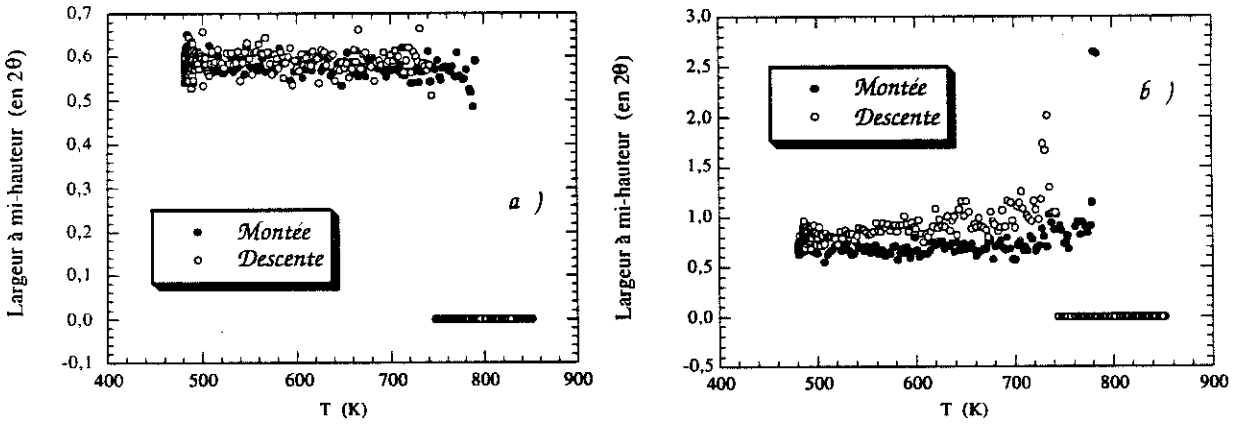


figure 5.34 : évolution des largeurs à mi-hauteur des réflexions *a*) (1,34 1,34 3), *b*) (1,34 1,34 4).

Dans les deux cas, les largeurs restent constantes jusqu'à la transition de phase. A la transition, la largeur de la réflexion (1,34 1,34 3) s'annule brutalement, alors que celle de la réflexion (1,34 1,34 4) augmente très vite avant de s'annuler.

❹ Détermination des longueurs de cohérence des domaines

Par analogie aux élargissements des profils de raies de diffraction liés à la taille des cristallites, on peut décrire l'évolution des longueurs de cohérence des domaines ordonnés à partir de celle des largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites (figure 5.34). La démarche suivie est identique à celle décrite dans la paragraphe *C.1.3.* de ce chapitre.

Les longueurs de cohérence calculées à partir des largeurs à mi-hauteur sont présentées dans la figure 5.35 pour les réflexions (1,34 1,34 3) et (1,34 1,34 4).

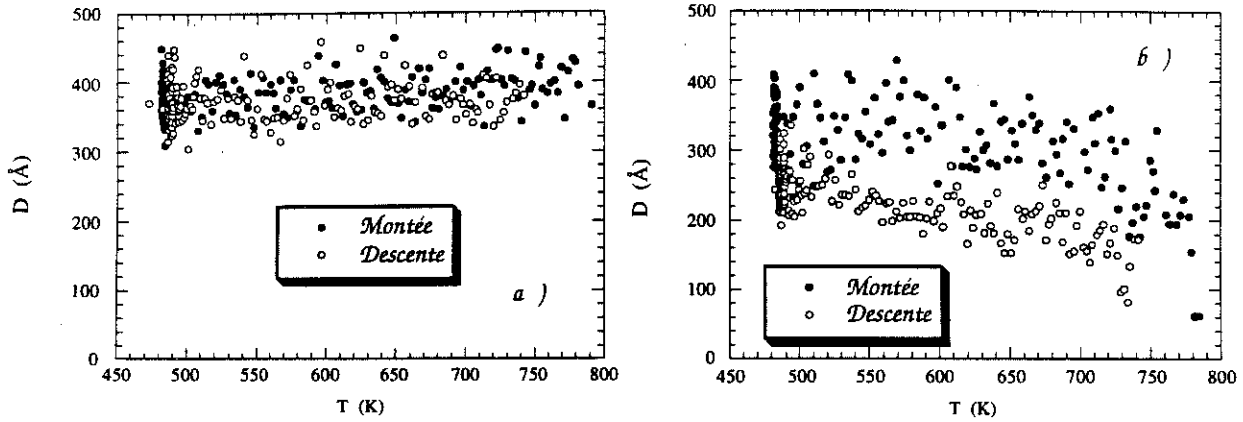


figure 5.35 : détermination des longueurs de cohérence des domaines à partir des largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites *a*) (1,34 1,34 3), et *b*) (1,34 1,34 4).

L'évolution de ces longueurs de cohérence des domaines ordonnés reproduit celle observée sur les largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites de la figure 5.34.

Pour la réflexion (1,34 1,34 3), la longueur de cohérence des domaines est constante puis s'annule brutalement à la transition, alors que pour la réflexion (1,34 1,34 4), ces domaines semblent diminuer progressivement.

En combinant les effets observés sur les intensités et les largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites, deux interprétations peuvent être données :

➪ le nombre (proportionnel à l'intensité) et la taille (qui varie inversement à la largeur à mi-hauteur) des domaines ordonnés diminuent simultanément à l'approche de la transition.

➪ seule la taille des domaines ordonnés diminue rapidement à l'approche de la transition, et le nombre de domaines reste constant. La variation de l'intensité s'explique alors par un élargissement des réflexions satellites qui s'évanouissent dans le bruit de fond.

Le tableau 5.9 compare les valeurs moyennes de longueurs de cohérence estimées à partir des largeurs à mi-hauteur de plusieurs réflexions satellites.

Réflexions satellites	2θ (deg)	D (montée)	D (descente)
(0,34 1 5)	55,5	330 Å	310 Å
(1,34 1,34 3)	58,4	510 Å	390 Å
(0,34 0,34 6)	59,5	380 Å	370 Å
(1,34 1,34 4)	64,5	330 Å	240 Å

tableau 5.9 : longueurs de cohérence D moyennes pour quatre réflexions satellites (480 K ≤ T ≤ 700 K).

L'ordre de grandeur des longueurs de cohérence est de 350 Å environ, ce qui correspond tout à fait à l'estimation déjà faite dans le paragraphe *C.1.3.* de ce chapitre.

De façon générale, on note une petite diminution de ces longueurs de cohérence après la montée à haute température, dont l'origine peut être liée à la légère réduction du composé et la vitesse de refroidissement relativement rapide de *-30 K/h*.

D.3. ✦ *Thermodiffractométrie sur le composé substitué au fer*

D.3.1. Méthodes expérimentales

L'échantillon polycristallin *BIFEVOX.20%*, étudié par thermodiffractométrie des neutrons, n'avait pas suivi de recuit préalable. Lors de sa synthèse, il avait été refroidi à *-20 K/h* au passage de la transition.

La thermodiffractométrie des neutrons a été effectuée sur le diffractomètre *DN5* à Siloë au CEN de Grenoble (cf paragraphe *B.1.1.* du chapitre *3*).

Les conditions d'acquisition étaient :

- *longueur d'onde* : λ = 2,485 Å ;
- *domaine angulaire* : 2θ ∈ [12° ; 91,9°] ;
- *pas angulaire* : 0,1° en 2θ ;
- *temps d'acquisition par diagramme* : 15 minutes ;
- *nombre total de diagrammes* : 450 environ.

L'échantillon a été placé dans un four *sous vide*, dont la température était contrôlée par une régulation programmée. Le domaine de température sur lequel a porté l'étude s'étendait de 300 K à 850 K (température échantillon). Les rampes de températures était de *+10 K/h* à la montée et de *-10 K/h* à la descente (figure 5.36).

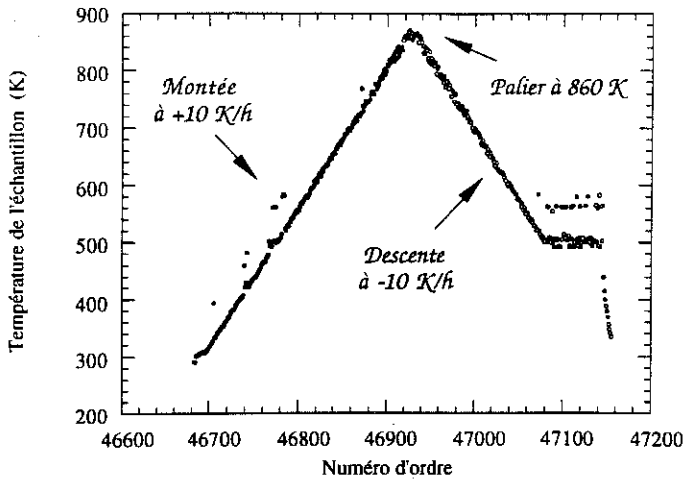


figure 5.36 : profil de température choisi lors de l'expérience de thermodiffractométrie sur *DN5*.

La température maximale a été choisie à nouveau de façon à éviter une réduction du composé, et/ou une réaction avec le porte-échantillon en vanadium.

D.3.2. Analyse qualitative des diagrammes de diffraction

D.3.2.1. Visualisation en trois dimensions des diagrammes de diffraction

La figure 5.37 présente une vue en perspective des diagrammes enregistrés en fonction de la température sur le diffractomètre *DN5*.

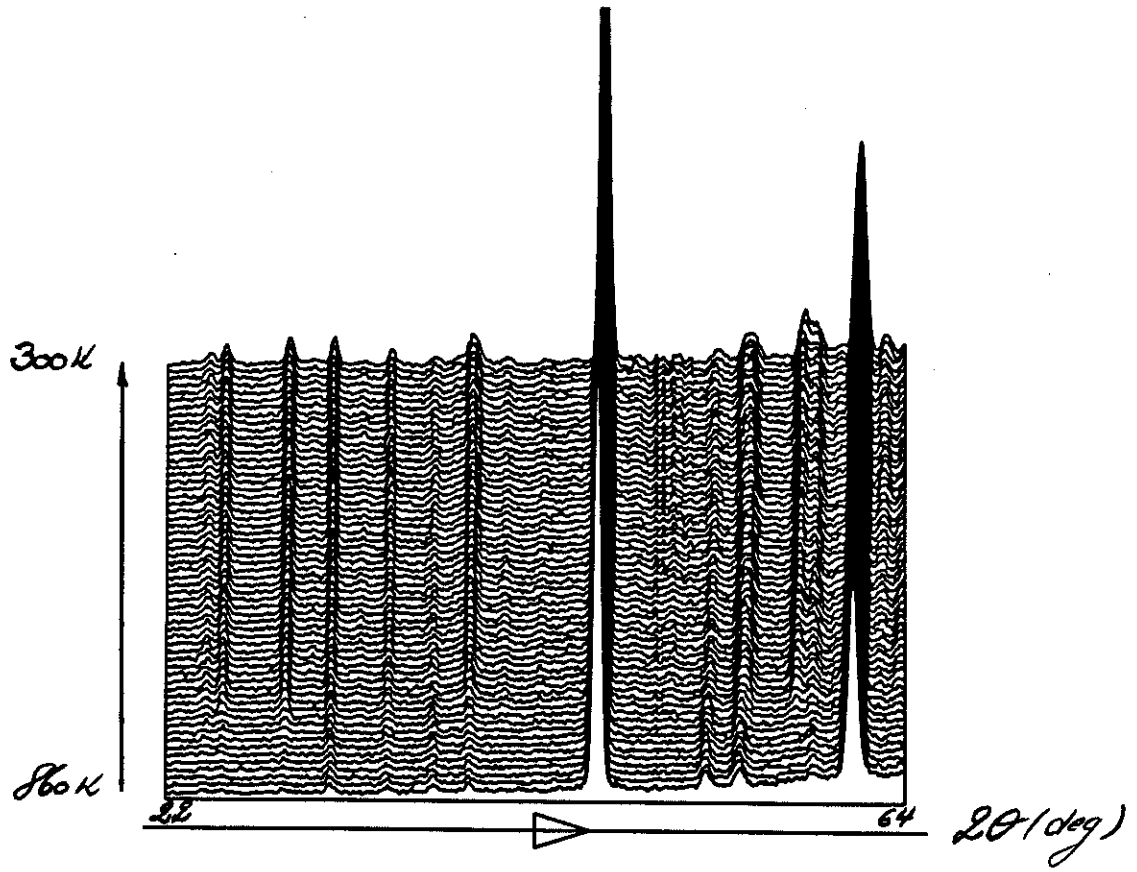


figure 5.37 : diagrammes de diffraction en trois dimensions.

D.3.2.2. Comparaison entre la montée et la descente en température

La figure 5.38 compare les diagrammes de diffraction à 300 K et à 500 K obtenus respectivement à la montée et à la descente en température.

Hormis la réflexion intense située en $2\theta = 18,5°$, toutes les autres réflexions représentées sont des satellites.

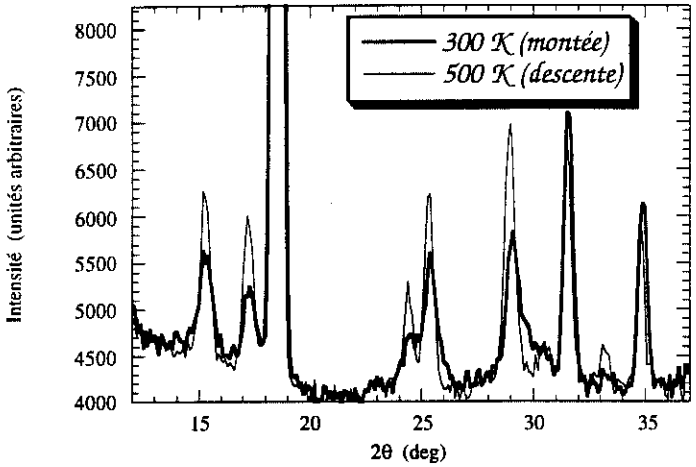


figure 5.38 : comparaison des diagrammes à la montée et à la descente en température.

Cette comparaison permet de constater une modification des profils expérimentaux des réflexions satellites, qui semblent s'être affinés, et avoir gagné en intensité. On peut donc dire qualitativement que le protocole de recuit lié à l'expérience a eu un effet notable sur la croissance des domaines ordonnés. Ils sont probablement plus nombreux et plus grands à la descente qu'à la montée.

D.3.3. Ajustement de profil total

D.3.3.1. Méthode d'affinement

Le profil total des diagrammes de diffraction a été ajusté avec contrainte de maille (*pattern matching*). L'échantillon n'ayant pas subi de refroidissement lent, l'ensemble des réflexions (moyennes et satellites) a été généré à partir du groupe d'espace *Ccca*, dans la maille triple $a = b \approx 16,5$ Å et $c \approx 15,5$ Å (vecteur de propagation commensurable). La résolution instrumentale ne permet pas de distinguer les paramètres de maille *a* et *b*.

Les profils expérimentaux ont été décrits par une fonction gaussienne, et avec les paramètres de la fonction de Caglioti U = 2,306, V = -1,243, et W = 0,367. Le fond continu a été ajusté par un polynôme de degré 5.

Un traitement séquentiel à l'aide du programme *FULLPROF* a été effectué sur l'ensemble du domaine en température.

D.3.3.2. Evolution des paramètres de maille

Les affinements séquentiels ont permis de suivre, comme le montre la figure 5.39, l'évolution des paramètres de maille *a* et *c*. Ces paramètres sont donnés dans la maille simple non-primitive.

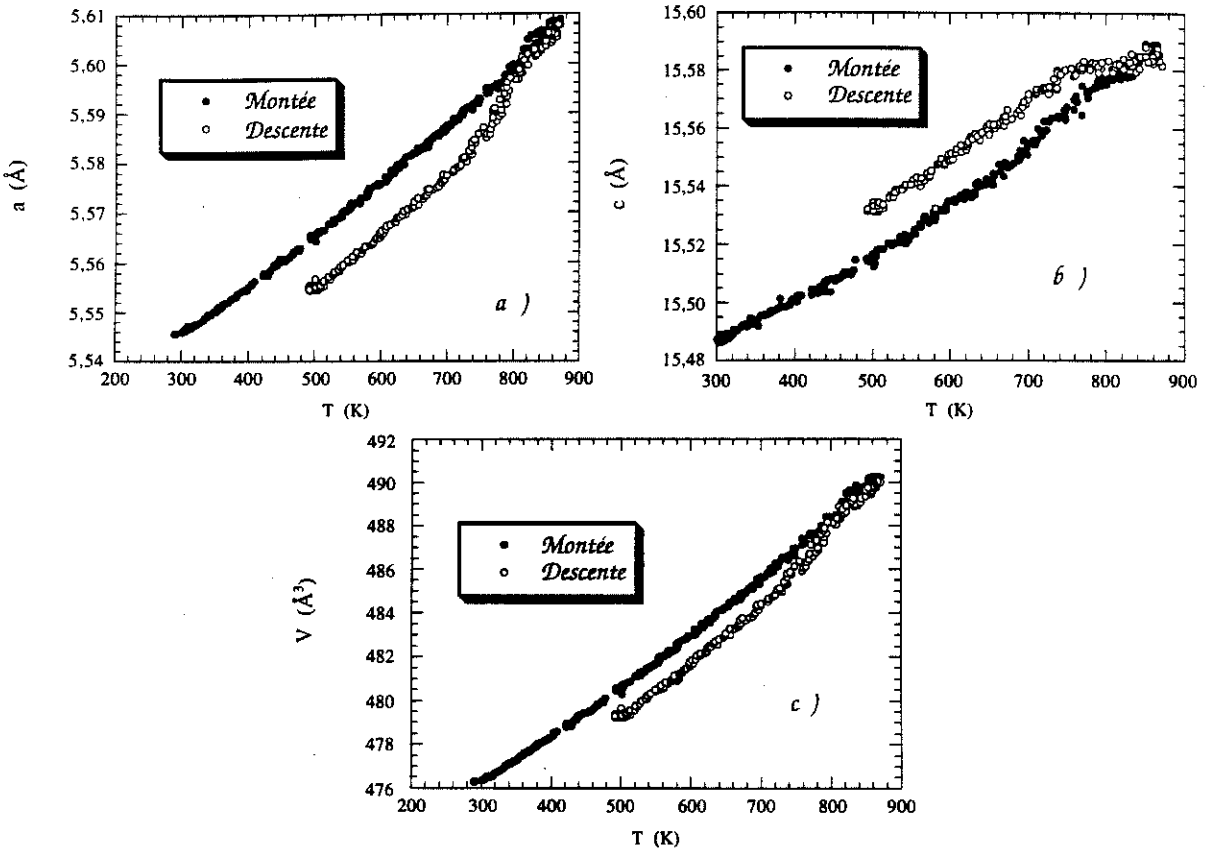


figure 5.39 : évolution en fonction de la température, *a)* du paramètre de maille *a*, *b)* du paramètre de maille *c* et *c)* du volume total *V*.

Comparativement aux évolutions obtenues sur l'échantillon *BICOVOX.15%* (figure 5.22), les variations des paramètres de maille du composé *BIFEVOX.20%* ne mettent pas clairement en évidence la transition de phase $\gamma' \leftrightarrow \gamma$.

En effet, à la montée en température, l'évolution de *a* et *c* est régulière sur tout le domaine, et une légère cassure signale la transition vers 820 K. A la descente, un décrochement plus net est visible vers 780 K, annonçant le retour en phase γ'. Une hystérèse peu marquée apparaît donc entre la montée et la descente en température.

Un point important à souligner concerne la différence des deux paramètres entre la montée et la descente en température : le paramètre *a* diminue d'environ 0,01 Å, alors que le paramètre *c* augmente d'environ 0,015 Å. Le volume présente globalement une diminution de l'ordre de 1 Å^3.

Ces deux effets peuvent être expliqués, à nouveau, par une réduction partielle du composé. En effet, la poudre issue de l'expérience était de couleur noire, alors qu'à l'origine le composé *BIFEVOX.20%* est rouge brique.

Pour étayer cet argument, des caractérisations par diffraction des rayons X (diffractomètre *D5000*) ont été effectuées sur :

⇨ une partie de l'échantillon issu de l'expérience de thermodiffractométrie.

⇨ une autre partie de ce même échantillon, mais ayant subi un recuit sous air pendant 48 heures à 1070 K. La pente de refroidissement a été choisie égale à celle utilisée durant la thermodiffractométrie, c'est-à-dire *-10 K/h*.

Des ajustements de profil total avec contrainte de maille ont été menés dans la maille quadratique a = b ≈ 5,5 Å, et le groupe d'espace *$I4/mmm$*. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.10.

BIFEVOX.20%	*Couleur*	*a (Å)*	*c (Å)*	*V (Å^3)*	*R_{wp}*	*R_{wp}*	*χ^2*
Après expérience sur DN5	*Noire*	*5,5365$_{(1)}$*	*15,5123$_{(4)}$*	*475,495$_{(1)}$*	*14,3*	*19,9*	*2,65*
Après recuit sous air	*Rouge brique*	*5,5431$_{(1)}$*	*15,5055$_{(4)}$*	*476,422$_{(1)}$*	*13,8*	*19,0*	*2,52*

tableau 5.10 : résultats des affinements de profil total avec contrainte de maille.

Le recuit à haute température sous air a redonné au composé sa couleur d'origine, et la maille a été modifiée : les paramètre *a* et *c* ont respectivement augmenté et diminué d'environ 0,007 Å. Globalement, le volume de la maille a gagné 1 Å^3.

Le sens de variation des paramètres avec le recuit sous air semble confirmer l'hypothèse de réduction partielle du composé. Un léger départ d'oxygène tend à faire diminuer le paramètre de maille *a* et à augmenter le paramètre *c*.

D.3.4. Ajustement individuel des réflexions

Les affinements présentés dans ce paragraphe ont été obtenus par ajustement individuel des profils expérimentaux mené dans les mêmes conditions que celui décrit dans le paragraphe *D.2.4.1.* de ce chapitre.

D.3.4.1. Evolution de l'intensité des réflexions moyennes

La figure 5.40 présente l'évolution de l'intensité de réflexions moyennes.

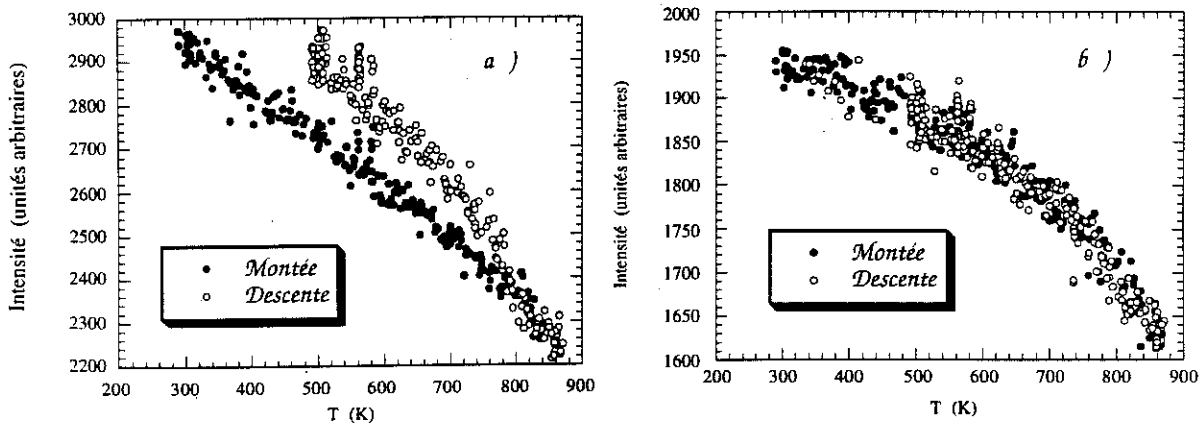


figure 5.40. évolution de l'intensité des réflexions moyennes, *a)* (204), et *b)* (113).

L'intensité des deux réflexions présentées sur la figure 5.40 décroît lorsque la température croît, traduisant ainsi une augmentation des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques d'origine thermique. Contrairement au composé *BICOVOX.15%*, aucune discontinuité n'apparaît au passage de la transition de phase.

Dans le cas de la réflexion (204), l'intensité est plus importante à la descente qu'à la montée en température. Le refroidissement lent de *-10 K/h* assure une meilleure cristallisation.

D.3.4.2. Evolution des réflexions satellites

Les réflexions satellites étant de faible intensité, les diagrammes ont été sommés quatre par quatre de façon à améliorer la statistique.

❶ Evolution des intensités

La figure 5.41 présente l'évolution de l'intensité de réflexions satellites.

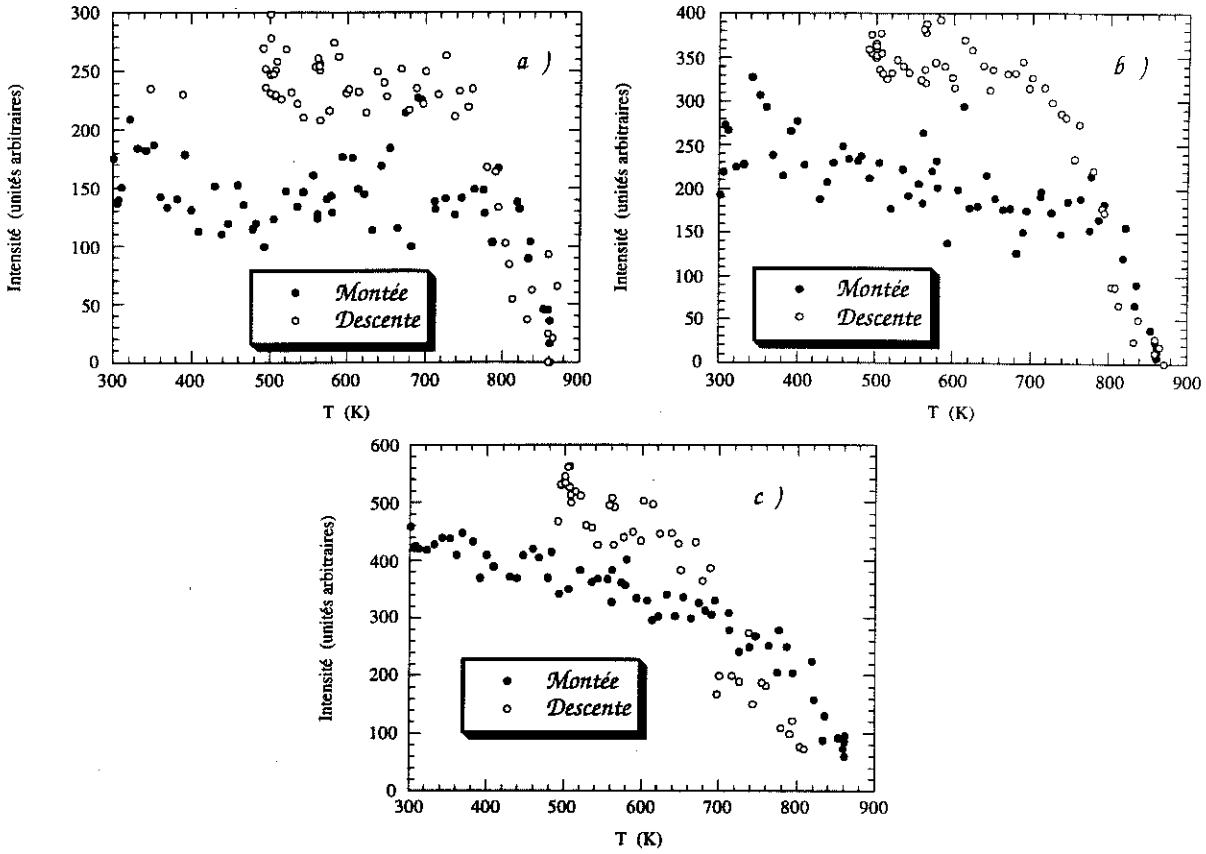


figure 5.41 : évolution de l'intensité des réflexions satellites
a) (2/3 0 0), *b)* (1 1/3 1), et *c)* (1/3 1/3 4).

Jusqu'à la transition, l'intensité des réflexions satellites évolue peu. Par contre, au passage de cette transition, l'intensité s'annule, mais la décroissance est moins brutale que celle déjà observée sur le composé *BICOVOX.15%*. Pour l'étude des deux composés substitués au cobalt et au fer, les rampes de température utilisées lors des expériences de thermodiffractométrie étaient respectivement de $\pm$ *30 K/h* et $\pm$ *10 K/h*. Cette différence de rampe peut être à l'origine du changement de comportement des deux composés. Ces matériaux ayant une inertie thermique relativement grande, la vitesse de refroidissement à proximité de la transition de phase influe beaucoup sur les caractéristiques observées.

Malgré la dispersion des points, on peut noter une nette augmentation de l'intensité entre la montée et la descente en température. Cette augmentation peut être directement corrélée à un accroissement du nombre de domaines ordonnés dans le matériau. Le refroidissement lent de *-10 K/h* favorise l'établissement de l'ordre.

Sur la réflexion (1/3 1/3 4), une faible hystérèse apparaît entre la montée et le descente en température.

❷ *Evolution des largeurs à mi-hauteur*

La figure 5.42 présente l'évolution des largeurs à mi-hauteur de réflexions satellites.

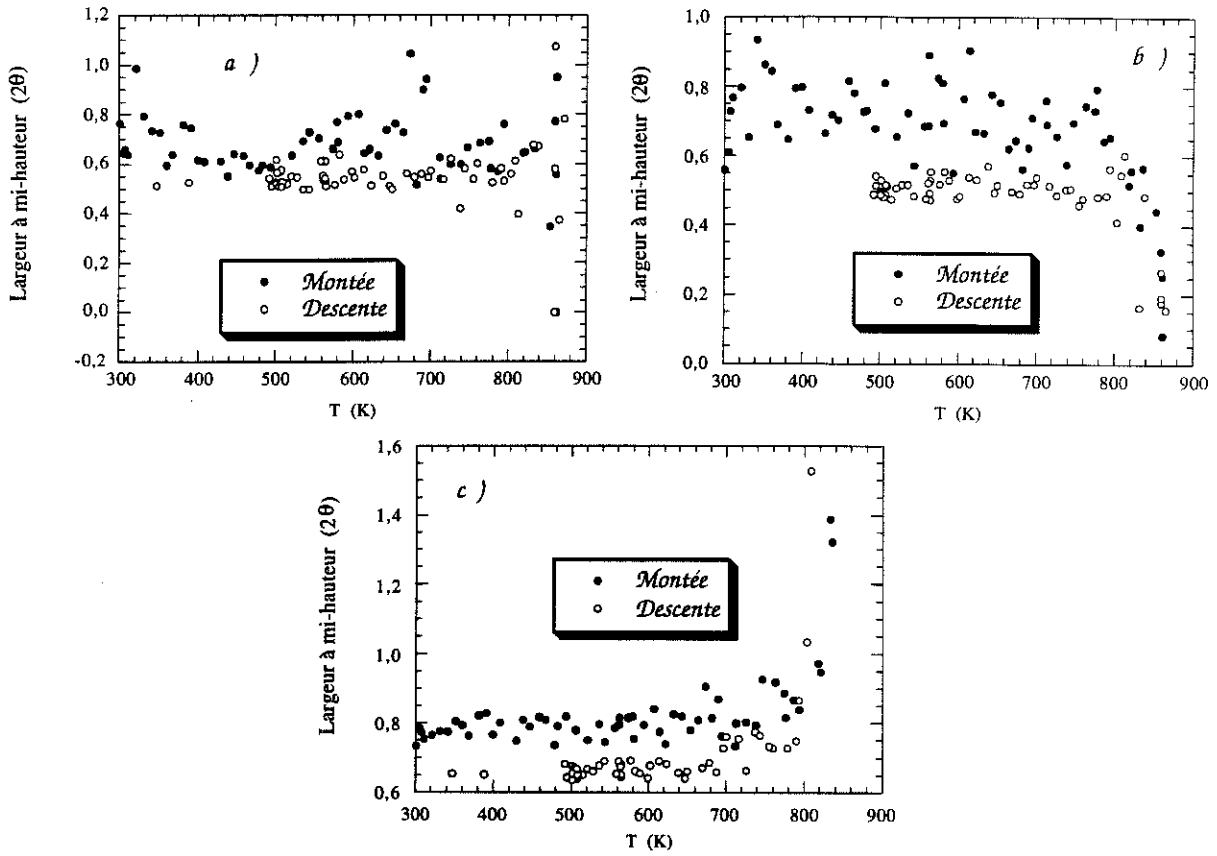


figure 5.42 : évolution des largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites, *a)* (2/3 0 0), *b)* (1 1/3 1), et *c)* (4/3 4/3 3).

Les largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites n'évoluent pas avec la température. A la transition, des comportements différents sont observés suivant les réflexions considérées. Il est difficile d'interpréter physiquement ces comportements car les effets observés peuvent n'être qu'un artefact d'affinement lié à la statistique médiocre. En effet, dans le domaine proche de la transition, l'intensité des réflexions satellites décroît, et les résultats de l'affinement sont très corrélés à la statistique des réflexions considérées.

Par contre, il est net que la largeur à mi-hauteur diminue entre la montée et la descente en température. La plus faible dispersion des points à la descente indique que les réflexions sont mieux définies.

❸ *Détermination des longueurs de cohérence des domaines*

Les largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites ont été à nouveau interprétées en terme de longueurs de cohérence de domaines ordonnés.

La figure 5.43 présente l'évolution de ces domaines pour trois réflexions satellites.

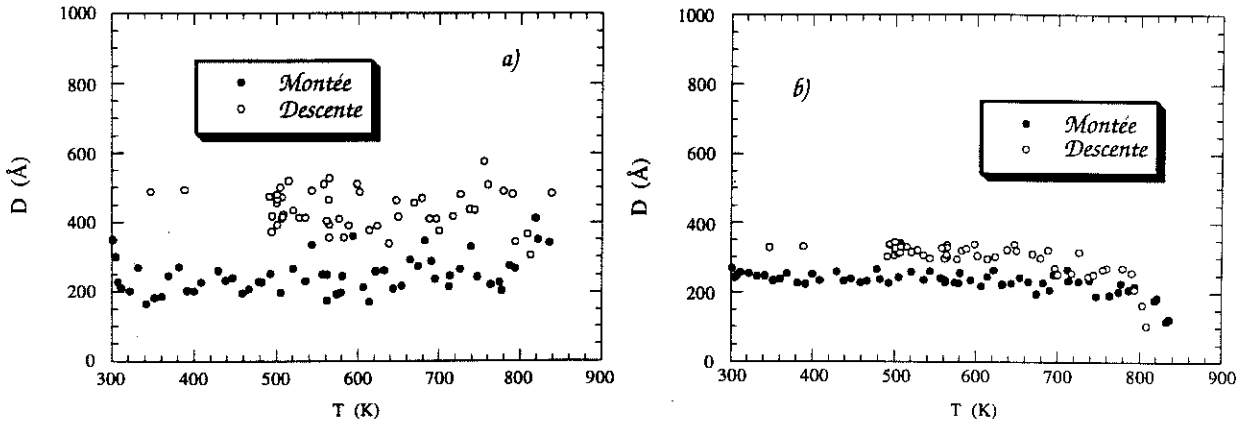


figure 5.43 : longueurs de cohérence des domaines ordonnés établies à partir des largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites *a)* (1 1/3 1), et *b)* (4/3 4/3 3).

La variation des largeurs à mi-hauteur observée sur la figure 5.42 se retrouve dans l'évolution des longueurs de cohérence des domaines ordonnés. En effet, la diminution des largeurs à mi-hauteur entre la montée et la descente en température se traduit par une augmentation des tailles des domaines.

Le tableau 5.11 rassemble les valeurs moyennes des longueurs de cohérence pour une série de réflexions satellites.

Réflexions satellites	*2θ (deg)*	*D (montée)*	*D (descente)*
(1/3 1/3 1)	*15,3*	*310 Å*	*500 Å*
(2/3 0 0)	*17,3*	*280 Å*	*460 Å*
(2/3 0 2)	*25,3*	*350 Å*	*550 Å*
(1 1/3 1)	*29,0*	*240 Å*	*430 Å*
(1/3 1/3 4)	*39,4*	*200 Å*	*250 Å*
(4/3 4/3 3)	*58,2*	*240 Å*	*320 Å*

tableau 5.11 : longueurs de cohérence D moyennes de quelques réflexions satellites (300 K ≤ T ≤ 700 K).

Quelle que soit la réflexion satellite considérée, le taille des domaines augmente d'un facteur 1,5 environ entre la montée et la descente en température. Ces valeurs de longueurs de cohérence laissent supposer une isotropie de la forme des domaines, puisque l'ordre de grandeur de D ne change pas drastiquement d'une réflexion à une autre. Le refroidissement relativement lent de *-10 K/h* et la réduction partielle du composé semblent donc favoriser la croissance des domaines ordonnés.

❹ *Conclusion*

Les résultats obtenus concernant l'évolution des intensités et des largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites confirment les observations qualitatives faites à partir de la figure 5.38.

E. Synthèse

Le but principal de ce chapitre a été de caractériser, par diffraction des rayons X et des neutrons sur *échantillons polycristallins*, la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ apparaissant vers 800 K dans les composés *BICOVOX.15%* et *BIFEVOX.20%*.

⇨ Une première étude a mis en évidence l'influence de la vitesse de refroidissement au passage de la transition sur les caractéristiques cristallographiques de la phase γ'. En effet, la symétrie, le vecteur de propagation, le nombre et les longueurs de cohérence des domaines ordonnés sont fortement corrélés à la vitesse de refroidissement $v_{\gamma \rightarrow \gamma'}$ (tableau 5.12).

	Refroidissement lent $\approx$ *-3 K/h*	*Refroidissement rapide* $\approx$ *-20 K/h*
Symétrie de la phase γ'	*Orthorhombique ou Monoclinique*	*Quadratique*
Vecteur de propagation $\vec{q}$	$\vec{q} \approx 0,34(m\vec{a}^* + n\vec{b}^*)$	$\vec{q} = \frac{1}{3}(m\vec{a}^* + n\vec{b}^*)$
Longueurs de cohérence des domaines ordonnés	> 350 Å	≈ 200 Å
Intensité d'une réflexion satellite (u.a.)	≈ 30	≈ 23

tableau 5.12 : influence de la vitesse de refroidissement $v_{\gamma \rightarrow \gamma'}$ sur les caractéristiques cristallographiques de la phase γ'.

La symétrie de la phase γ' est liée à la symétrie des domaines : on peut considérer que la phase γ' est une *superposition* de domaines ordonnés orthorhombiques (substitution par le cobalt) ou monocliniques (substitution par le fer), et d'une matrice quadratique désordonnée de type phase γ. Dans le cas d'un refroidissement rapide ($\approx$ *-20 K/h*), la matrice désordonnée est majoritaire et impose au matériau sa symétrie quadratique. Dans le cas d'un refroidissement lent ($\approx$ *-3 K/h*), les domaines ordonnés présentent des longueurs de cohérence importantes, et la symétrie observée est orthorhombique ou monoclinique selon le type de substitution.

Lorsque la vitesse de refroidissement diminue, les contraintes locales sont relaxées, et l'ordre des atomes peut s'établir sur des distances plus importantes (augmentation des longueurs de cohérence des domaines ordonnés).

A la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$, naît une compétition ordre-désordre liée à la croissance des microdomaines ordonnés dans la matrice désordonnée. La vitesse de refroidissement est le paramètre *essentiel* qui conditionne l'*état ordonné* du matériau en phase γ'.

➪ La thermodiffractométrie des neutrons à haute température a permis, dans un second temps, de suivre, *in-situ*, cette transition de phase, et de mettre en évidence l'évolution singulière de certains paramètres structuraux.

☞ Pour le composé *BICOVOX.15%*, un affinement séquentiel a permis de suivre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température. La transition de phase $\gamma' \rightarrow \gamma$ s'accompagne d'une dilatation de la maille selon les axes cristallographiques $\vec{a}$ et $\vec{b}$, et d'une contraction selon l'axe $\vec{c}$.

L'évolution des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques présente une discontinuité au passage de cette même transition. Simultanément, le paramètre d'ordre S passe de 0,9 à 0 montrant la disparition de la modulation caractérisée par le vecteur de propagation $\vec{q}$.

Tous ces effets peuvent être reliés au *déclenchement* soudain, à la transition, d'un mode de diffusion de *tous les anions* O^{2-} dans les couches $(VO_{3,5}\square_{0,5})$, créant ainsi un état partiellement *désordonné* : les domaines sont détruits.

L'augmentation du paramètre de maille a peut être reliée à l'augmentation, au passage de la transition, de la distance d de corrélation entre les paires d'atomes d'oxygène désordonnées.

L'évolution de l'intensité des réflexions principales en fonction de la température, met en évidence une anisotropie des déplacements atomiques, qui semblent plus importants parallèlement au plan $(\vec{a},\vec{b})$ que selon l'axe $\vec{c}$. Le désordre *quasi-liquide* des anions O^{2-} pouvant apparaître préférentiellement dans les couches de type perovskite $(VO_{3,5}\square_{0,5})$, peut donner lieu à une relaxation de la structure selon l'axe $\vec{c}$ lors de la transition de phase.

Les modulations observées dans le bruit de fond des diagrammes de diffraction mettent en évidence la coexistence d'un sous-réseau *rigide* formé par les couches (Bi_2O_2) et d'un sous-réseau d'*anions délocalisés* présentant un désordre *quasi-liquide* formé par les couches lacunaires $(VO_{3,5}\square_{0,5})$. La présence de ces modulations en phase γ' justifie l'existence d'une matrice désordonnée, et l'augmentation de leur amplitude en phase γ est liée à la disparition des domaines ordonnés.

☞ Pour le composé *BIFEVOX.20%*, la transition de phase est moins marquée, et la mauvaise statistique des données n'a pas permis une étude aussi précise que celle menée sur le composé substitué au cobalt. De plus, la forte réduction de ce composé sous vide vient écranter les effets liés à la transition elle-même.

➪ La thermodiffractométrie des neutrons à haute température a permis également de caractériser l'évolution des domaines ordonnés en fonction de la température, à partir de l'exploitation de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur des réflexions satellites.

Un paramètre d'ordre S a été obtenu par normalisation de l'intensité d'une réflexion satellite. Son évolution peut être expliquée en terme de parois de domaines. En phase γ, l'annulation du paramètre d'ordre traduit l'extinction des domaines. La faible décroissance de S en phase γ' peut s'interpréter par une diminution *progressive* et *faible* des longueurs de cohérence des domaines ordonnés. A l'approche de la transition, la minimisation de l'énergie impose soit des domaines de grande taille soit des domaines de petite taille, mais le désordre augmentant, seule la possibilité de petits domaines est envisageable. Il apparaît alors une discontinuité très abrupte traduisant une transition ordre-désordre du *type 1er ordre*.

Ainsi, les longueurs de cohérence des domaines ordonnés évoluent faiblement avec la température dans la phase γ', mais l'évolution *critique* se produit à proximité de la transition.

Les largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites ont été associées aux longueurs de cohérence des domaines qui, pour certaines réflexions, semblent évoluer avec la température.

La détermination des longueurs de cohérence pour une série de réflexions satellites n'a pas permis de mettre en évidence une *anisotropie de forme* des domaines.

Dans le cas du composé substitué au fer, l'influence de la *réduction* sur la formation des domaines a été clairement montrée. En effet, la diminution du taux d'oxygène dans la structure favorise l'établissement de l'ordre, puisque le nombre et les longueurs de cohérence des domaines augmentent nettement entre la montée et la descente en température.

En conclusion, la formation et l'évolution, avec la température, des microdomaines ordonnés expliquent le comportement des conductivités macroscopiques mesurées (cf chapitre *4*). La compréhension de ces propriétés physiques passe par la caractérisation précise de l'état partiellement désordonné des composés étudiés.

Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 5

[1] *Powder diffraction techniques.*
J. Pannetier, cours de la formation doctorale *HERCULES.*
Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Volume I, Theory, instruments and method.
édité par J. Baruchel, J.L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R.Regnard, C. Schlenker, Les éditions de la physique - Springer-Verlag (1994) 207.

[2] *Techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et des neutrons par les poudres.*
J. Pannetier, Formation permanente du *CNRS*, Nantes (1995).

[3] *Powder diffraction.*
J.I. Langford, D. Louër, Rep. Prog. Phys., **59** (1996) 131.

[4] *Détermination de structures ab-initio par diffraction X sur poudre : application à quelques oxydes.*
N. Tancret, Thèse, Université de Lille (1995).

[5] *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction.*
G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Nuclear Instruments, **3** (1958) 223.

[6] *Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shape.*
G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West, D.N.E. Buchanan, Rev. Sci. Instrum., **45**(11) (1974) 1369.

[7] *Synchrotron X-ray powder diffraction.*
J.B. Hastings, W. Thomlinson, D.E. Cox, J. Appl. Cryst., **17** (1984) 85.

[8] *Profile shape functions in Rietveld refinements.*
R.A. Young, D.B. Wiles, J. Appl. Cryst., **15** (1982) 430.

[9] *Théorie et technique de la Radiocristallographie.*
A. Guinier, éditions Dunod, Paris (1956).

[10] *Raies de Debye-Scherrer et répartition des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines.*
E.F. Bertaut, Acta Cryst., **3** (1950) 14.

[11] *Etude aux rayons X des dimensions des domaines de Bragg dans les poudres polycristallines. Application à l'étude de la texture et structure de poudres de fer pyrophoriques et de leurs propriétés magnétiques.*
E.F. Bertaut, Thèse, Université de Grenoble (1949).

[12] *X-ray line broadening from field aluminium and wolfram.*
G.K. Williamson, W.H. Hall, Acta Metallurgica, **1** (1953) 22.

[13] *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.*
H.M. Rietveld, Acta Cryst., **22** (1967) 151.

[14] *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.*
H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst., **2** (1969) 65.

[15] *Détermination structurale ab-initio à partir de diagrammes de diffraction de poudres.*
M. Anne, Formation permanente du *CNRS*, Nantes (1994).

[16] *FULLPROF : a program for Rietveld refinement and pattern. Matching analysis.*
J. Rodriguez-Carvajal, Abstracts of the satellite meeting on powder diffraction of the XVth congress of the international union of Crystallography, Toulouse (1990).

[17] *Maximum of likelihood method in powder diffraction refinement.*
A. Antoniadis, J. Berruyer, A. Filhol, Acta Cryst., **A46** (1990) 692.

[18] *Relations entre synthèse, structure et conductivité dans $Bi_4V_2O_{11}$ et ses substitués (Cu, Ni).*
E. Pernot, Thèse, Université J. Fourier de Grenoble I (1994).

[19] *Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $Bi_4V_2O_{11}$ compounds.*
E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, **70/71** (1994) 259.

[20] *Diffuse x-ray and neutron scattering studies of fast ion conductors.*
R.J. Cava, Solid State Ionics, **5** (1981) 47.

[21] *Neutron scattering evidence for fast ionic oxygen diffusion in the high temperature phases of La_2O_3.*
P. Aldebert, A.J.Dianoux, J.P. Traverse, Le Journal de physique, **40** (1979) 1005.

[22] *Etude par diffraction et diffusion quasiélastique des neutrons de la mobilité anionique présentée à haute température par des oxydes réfractaires : application à l'alumine et aux formes de haute température de la zircone et des sesquioxydes de terres rares La_2O_3 et Nd_2O_3.*
P. Aldebert, Thèse, Université P. Sabatier de Toulouse (1980).

[23] *Neutron News. Neutron scattering lengths and cross section table.*
Vol. 3, N° 3 (1992).

[24] *Structural studies on non-stoichiometric compounds by the Bragg scattering of neutrons.*
article de A.K. Cheetham.
Chemical applications of thermal neutron scattering.
édité par B.T.M. Willis, Oxford University Press (1973) 225.

[25] *Diffuse scattering and the study of defect solids.*
article de B.E.F. Fender.
Chemical applications of thermal neutron scattering.
édité par B.T.M. Willis, Oxford University Press (1973) 250.

[26] *BICOVOX family of oxide anion conductors : chemical, electrical and structural studies.*
S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne, P. Strobel, J. Mater. Chem., **5**(9) (1995) 1395.

[27] *X-ray structure determination.*
édité par G.H. Stout, L.H. Jensen, Wiley-Interscience Publication.

[28] *X-ray studies of order-disorder in alloys.*
B.E. Warren, Third Congress of Crystallography, Paris (1954).

[29] *Répartition des ions dans les oxydes désordonnés.*
M. Brunel, Thèse, Université de Grenoble (1969).

[30] *Contribution à l'étude des transitions ordre-désordre dans les composés ioniques à structure spinelle.*
F. de Bergevin, Thèse, Université de Grenoble (1968).

CHAPITRE 6

DIFFRACTION DES NEUTRONS SUR MONOCRISTAL

La structure cristallographique de la phase γ ' du composé *BICOVOX.15%* consiste en la *superposition* de domaines ordonnés présentant une distorsion orthorhombique modulée et d'un réseau désordonné de symétrie quadratique, de type phase γ. Une résolution structurale complète consisterait à prendre en compte ces deux modèles.

Etant donnée la complexité de cette structure, un affinement de la structure moyenne quadratique, dans le groupe d'espace *I4/mmm*, a été effectué dans le cadre de cette thèse à partir d'une collecte de diffraction des neutrons sur monocristal.

La principale difficulté rencontrée précédemment, lors de la résolution structurale dans la maille moyenne par diffraction des rayons X est la localisation de l'oxygène. La longueur de Fermi importante des atomes d'oxygène permet, par diffraction des neutrons, une détermination plus précise de leurs densités nucléaires.

Ces densités doivent permettre de proposer des *chemins de diffusion* des atomes d'oxygène dans le matériau.

"Du point de vue de l'homme, l'Ordre est né du Désordre"

Pierre LECOMTE du NOUY

A. Conditions expérimentales

La collecte des intensités de diffraction a été effectuée, à température ambiante, sur le diffractomètre 4-cercles *DN4* à Silöe (CEN Grenoble). La longueur d'onde des neutrons incidents était de $\lambda = 1{,}1811$ Å.

Le monocristal de *BICOVOX.15%* étudié a été synthétisé selon la procédure décrite dans le chapitre *2*. Son volume est de l'ordre de 4 mm^3.

Compte tenu de la faible différence entre les paramètres de maille a et b, les réflexions de Bragg ont été collectées, à comptage moniteur constant, dans la maille quadratique $a = b = 5{,}556_{(3)}$ Å, et $c = 15{,}476_{(9)}$ Å respectant les règles d'extinction imposées par le réseau de Bravais *F* déduit des clichés de chambre de précession.

1064 réflexions de la maille moyenne ont été collectées sur une demi-sphère du réseau réciproque jusqu'à $\theta = 60°$. Les réflexions équivalentes dans le groupe d'espace $F4/mmm$ ont été moyennées pour donner un groupe de 137 réflexions indépendantes (facteur de consistance interne inférieur à 1,6%).

Simultanément, plus de 1200 réflexions de surstructure vérifiant les règles de sélection du réseau de Bravais *C* ont été mesurées.

Etant donnée la complexité de la détermination de la structure complète, incluant les réflexions de surstructure, la résolution de la structure sera effectuée dans la maille moyenne, celle-ci étant considérée comme une première étape nécessaire à la proposition d'un modèle pour la surstructure.

Les faibles sections efficaces d'absorption des éléments présents dans le monocristal n'ont pas nécessité de correction d'absorption. Le coefficient d'absorption linéaire est égal à 0,041 cm^{-1}.

Une faible correction d'extinction isotrope a été appliquée durant l'affinement de la structure.

Pour des raisons pratiques, la description de la structure moyenne a été faite dans la maille équivalente, à 45° de l'autre, dans le groupe d'espace $I4/mmm$ et ayant pour paramètres $a = b = 3{,}929_{(2)}$ Å et $c = 15{,}476_{(9)}$ Å [1].

B. Affinement de la structure

L'affinement du modèle a été effectué en utilisant les carrés des facteurs de structure et à partir des positions atomiques de la phase d'Aurivillius idéalisée isotype de Bi_2MoO_6 [1-3]. Ce modèle est indiqué dans le tableau 6.1.

Atomes	Site	Occupation chimique	Multiplicité du site*	x	y	z
Bi	4e	1	0,125	0	0	0,17
V	2b	1	0,0625	0	0	1/2
O(1)	4d	1	0,125	0	1/2	1/4
O(2)	4e	1	0,125	1/2	1/2	0,1
O(3)	4c	1	0,125	1/2	0	0

tableau 6.1 : positions atomiques idéalisées.
* La multiplicité du site a été définie comme étant le rapport du nombre d'atomes en position spéciale sur le nombre d'atomes en position générale (32).

La figure 6.1 donne une représentation schématique de la structure idéalisée [3].

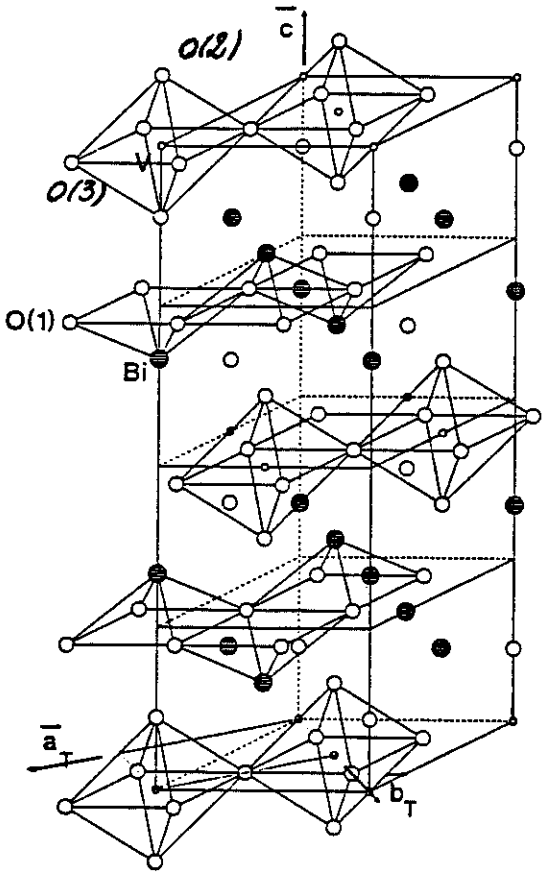


figure 6.1 : structure idéalisée [3].

Notre but a été en particulier de déterminer les chemins de diffusion des atomes d'oxygène. Par conséquent, les atomes du modèle structural ont été placés de façon à décrire le plus précisément possible des densités nucléaires souvent déformées par rapport à celles d'atomes bien localisés.

Après différentes tentatives, les positions optimales des atomes du modèle sont les suivantes :

Les atomes de bismuth et les atomes d'oxygène O(1) ont été placés respectivement sur les positions 4e et 4d. Des paramètres de déplacements atomiques anisotropes ont été affinés pour chacun des deux sites. Au début de l'affinement, les taux d'occupation respectifs ont été affinés, puis, comme ils évoluaient très peu, il ont été fixés aux valeurs idéalisées.

A partir du modèle idéalisé, les atomes de vanadium et de cobalt ont été placés sur la position spéciale 2b avec les taux d'occupation de la formule chimique. Des cartes de différence de Fourier ont permis de visualiser une densité nucléaire résiduelle très importante qui ne pouvait être compensée que par un taux d'occupation du cobalt très grand et non réaliste. Cette observation semblait donc signifier qu'un autre atome de longueur de Fermi plus importante devait également partager ce site cristallographique.

En plus du vanadium et du cobalt, un atome de bismuth a donc été placé sur le site 2b. Le taux d'occupation *Bi/V* sur le site a été affiné en supposant une substitution réaliste de 12,5% de cobalt et un site totalement occupé. Un paramètre moyen de déplacements atomiques isotropes a pris en compte les vibrations des trois types d'atome.

La partie délicate de cet affinement est la description des densités nucléaires allongées observées par synthèses de différence de Fourier autour des atomes d'oxygène O(2) et O(3). La détermination des taux d'occupation nécessite une description très précise de ces densités autour :

⇨ *des sites O(2)* : un atome d'oxygène O(21) a été placé en position spéciale 4e. Ses paramètres de déplacements atomiques anisotropes et son taux d'occupation ont été affinés.

Pour décrire la densité nucléaire très allongée autour de cette position idéalisée, un atome d'oxygène O(22) a été placé en dehors de l'axe d'ordre quatre en position spéciale 16n, i.e. (1/2, y, z). Ses paramètres de déplacements atomiques anisotropes et son taux d'occupation ont été affinés.

⇨ *des sites O(3)* : un atome d'oxygène O(32) a été placé en position spéciale 4c. La densité nucléaire résiduelle autour de cet atome a été décrite à l'aide de l'atome d'oxygène O(31) placé en position 16n.

Au début de l'affinement, les taux d'occupation ont été optimisés simultanément avec les paramètres de position et un paramètre de déplacements atomiques identique pour tous les atomes de la structure. Ceci a permis d'avoir l'ordre de grandeur des taux d'occupation.

Ces taux d'occupation ont ensuite été fixés, et pour chaque atome les paramètres de position et de déplacements atomiques anisotropes ont été affinés.

Enfin dans l'étape finale, le taux d'occupation a été affiné simultanément avec les paramètres de position et déplacements atomiques anisotropes pour tous les atomes de la structure, exception faite des atomes O(21), O(22), O(31) et O(32).

C. Discussion

C.1. ✦ Résultats

A l'issue de l'affinement, les résidus cristallographiques ont pour valeurs :

$$\mathcal{R}_w = 6,7\ \%\quad et\quad \mathcal{R} = 4,8\ \%$$

Les positions atomiques et les taux d'occupation obtenus sont rassemblés dans le tableau 6.2.

Atomes	*Sites*	*Occupation x multiplicité*	*x*	*y*	*z*
Bi	*4e*	*0,125*	*0*	*0*	$0,1691_{(1)}$
V	*2b*	$0,0522_{(6)}$	*0*	*0*	*1/2*
Co	*2b*	*0,0078*	*0*	*0*	*1/2*
Bi	*2b*	$0,0025_{(6)}$	*0*	*0*	*1/2*
O(1)	*4d*	*0,125*	*0*	*1/2*	*1/4*
O(21)	*4e*	$0,019_{(4)}$	*1/2*	*1/2*	$0,109_{(2)}$
O(22)	*16n*	$0,095_{(8)}$	*1/2*	$0,331_{(5)}$	$0,092_{(1)}$
O(31)	*16n*	$0,068_{(9)}$	*1/2*	$0,055_{(6)}$	$0,038_{(1)}$
O(32)	*4c*	$0,025_{(7)}$	*1/2*	*0*	*0*

tableau 6.2 : positions atomiques et taux d'occupation.

Les atomes d'oxygène O(22) s'écartent nettement des atomes O(21) selon y et selon z. De la même manière, les atomes O(31) se sont décalés en y et en z par rapport à la position idéalisée de O(32).

Le tableau 6.3 donne les paramètres de déplacements atomiques isotropes ou anisotropes des différents atomes de la structure.

Atomes	U_{iso} (Å^2)	U_{11} (Å^2)	U_{22} (Å^2)	U_{33} (Å^2)	U_{12} (Å^2)	U_{13} (Å^2)	U_{23} (Å^2)
Bi	-	$0,0304_{(7)}$	U_{11}	$0,0215_{(8)}$	*0*	*0*	*0*
V/Co/Bi	$0,007_{(14)}$	-	-	-	-	-	-
O(1)	-	$0,0178_{(7)}$	U_{11}	$0,036_{(1)}$	*0*	*0*	*0*
O(21)	-	$0,06_{(2)}$	U_{11}	$0,0008_{(90)}$	*0*	*0*	*0*
O(22)	-	$0,069_{(7)}$	$0,07_{(2)}$	$0,067_{(7)}$	*0*	*0*	$0,03_{(1)}$
O(31)	-	$0,05_{(1)}$	$0,09_{(2)}$	$0,08_{(2)}$	*0*	*0*	$0,07_{(2)}$
O(32)	-	$0,09_{(3)}$	$-0,009_{(13)}$	$0,32_{(9)}$	*0*	*0*	*0*

tableau 6.3 : paramètres de déplacements atomiques.

Les atomes de bismuth et d'oxygène des feuillets (Bi_2O_2) ont des paramètres de déplacements atomiques habituels, et presque isotropes. Aucun allongement anormal ne semble apparaître selon l'axe $\vec{c}$.

Pour les atomes *Bi/V/Co* en position spéciale 2b, la description isotrope des déplacements atomiques donne un paramètre U_{iso} très faible, probablement dû aux différents types d'atomes sur le même site cristallographique.

En ce qui concerne les atomes d'oxygène O(2) et O(3), les paramètres de déplacements atomiques augmentent très nettement. On note en particulier la grande valeur du terme U_{33} de l'atome O(32) qui décrit une densité nucléaire très allongée selon l'axe $\vec{c}$. Des essais ont été effectués en éclatant la position 4c en une position 8g, i.e. (1/2, 0, z). La corrélation avec l'atome O(31) devenait alors très forte et l'affinement divergeait. De la même manière, la composante U_{22} négative de l'atome O(32) s'explique par une forte corrélation et montre la difficulté à décrire par un modèle atomique classique les distributions désordonnées d'atomes.

C.2. ✦ *Environnement du bismuth*

Les atomes de bismuth placés en position spéciale 4e ont des paramètres de déplacements atomiques presque isotropes, et leur taux d'occupation chimique est égal à 1.

Les atomes de bismuth sont distants de 2,33 Å des 4 atomes d'oxygène O(1) formant les couches (Bi_2O_2). Cette distance est en accord avec celle donnée dans la littérature [3-6]. La densité nucléaire est très peu dispersée, et le taux d'occupation est égal à 1.

Par conséquent, comme le montre la carte de Fourier présentée sur la figure 6.2, les liaisons normales Bi-O assurent la rigidité des feuillets (Bi_2O_2) *non lacunaires* en oxygène et en bismuth.

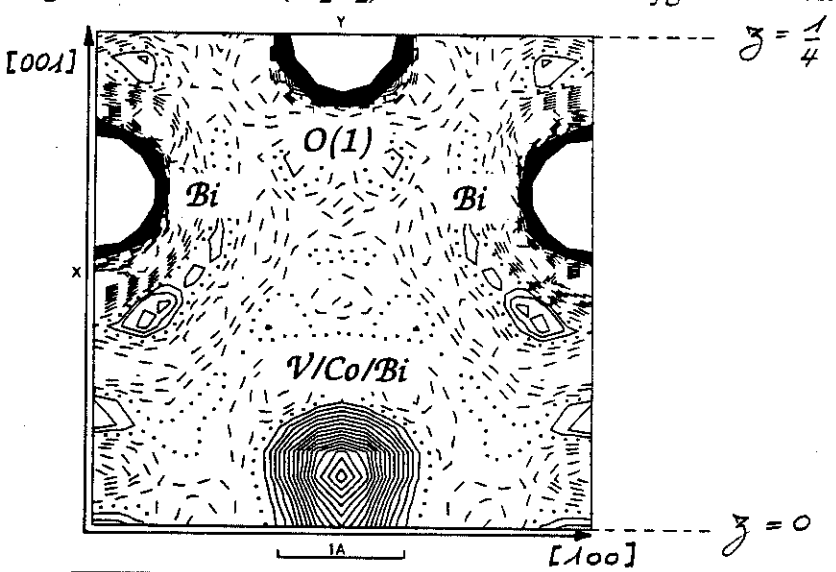


figure 6.2 : section de Fourier du plan contenant les atomes de bismuth et d'oxygène O(1).

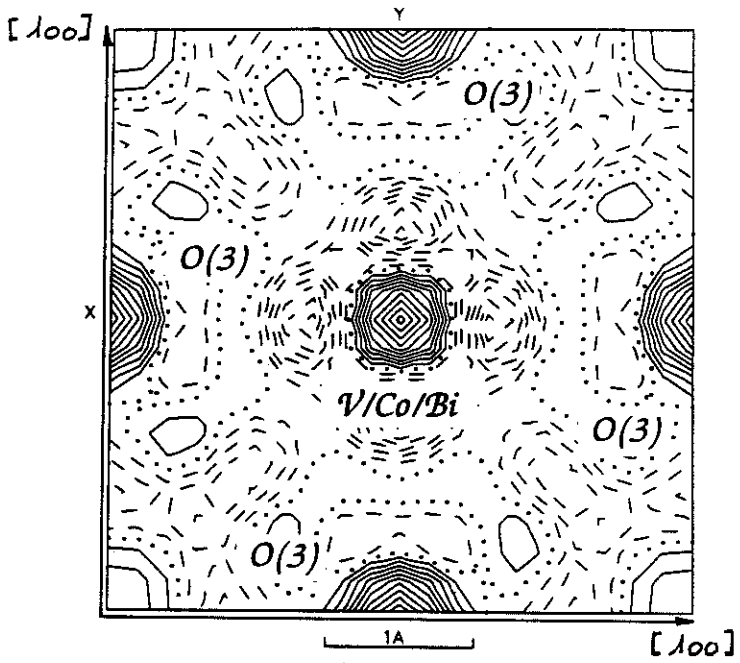
Cette rigidité associée à l'absence de lacunes explique la faible diffusion des anions O^{2-} à travers ces couches (cf chapitre 4) [2,7].

C.3. ✦ Substitution du vanadium par le bismuth

Les synthèses de différence de Fourier dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$ à la côte z = 0 ont montré qu'une forte densité résiduelle subsistait sur le site occupé par le vanadium et le cobalt. Cette densité est complètement compensée si l'on place du bismuth sur le site du vanadium.

L'affinement du taux d'occupation du bismuth sur le site donne une occupation chimique de 4%, en supposant une substitution de 12,5% de cobalt (tableau 6.2).

La figure 6.3 présente la section de Fourier du plan $(\vec{a}, \vec{b})$ à la côte 0 selon $\vec{c}$.



FOURIER SECTION AT	0	ON	0	0	1
X parallel to	0	1	0	from 0	to 1
Y parallel to	1	0	0	from 0	to 1
Coefficients are FOBS multiplied by 100					
No resolution function					

figure 6.3 : section de Fourier du plan contenant les atomes d'oxygène O(3) et le site occupé par le vanadium, le bismuth et le cobalt.

Par conséquent, la formule du monocristal déduite de l'affinement s'écrit : $Bi_4(V_{0,835}Co_{0,125}Bi_{0,04})_2O_{11-\delta}$.

En respectant l'électroneutralité globale du composé (cations V^{5+}, Co^{2+}, Bi^{3+}), on a ainsi $\delta = 0,455$.

Comme cela a été détaillé dans le chapitre 2, les monocristaux ont été synthétisés à partir des oxydes de base Bi_2O_3-V_2O_5-CoO mélangés en proportions stœchiométriques. Conformément au diagramme de phase ternaire proposé par S. Lazure et coll., une synthèse effectuée à partir d'un mélange stœchiométrique donne un composé plus riche en bismuth, et la proportion d'atomes de bismuth en site vanadium peut être estimée à 4% [6].

En conclusion, la diffraction des neutrons sur monocristal confirme parfaitement la possibilité de substitution partielle du vanadium par du bismuth.

C.4. ✦ *Stœchiométrie en oxygène*

La modélisation précise des densités nucléaires permet une détermination quantitative des taux d'occupation des atomes d'oxygène sur leurs différents sites (tableau 6.2). Nous avons vu précédemment que les atomes d'oxygène O(1) avaient une occupation chimique égale à 1 sur leur site.

L'occupation globale autour des sites O(21) et O(22) est égale à $^{0,114}/_{0,125} = 0,912$, alors qu'elle n'est que de $^{0,093}/_{0,125} = 0,744$ autour des sites O(31) et O(32).

En nombre d'atomes, cela donne 3,65 atomes d'oxygène au voisinage du site O(2), et 2,98 près du site O(3). Si la structure n'était pas lacunaire en oxygène, il y aurait 4 atomes O(1), 4 atomes O(2) et 4 atomes O(3). Ceci permet donc d'estimer le taux de lacune sur chaque site :

- ✏ *site O(1)* : ≈ 0% de lacunes ;
- ✏ *site O(2)* : ≈ 8,8 % de lacunes ;
- ✏ *site O(3)* : ≈ 25,6 % de lacunes.

Le nombre total d'atomes d'oxygène par maille est donc égal à $10,61_{(25)}$, ce qui correspond à $\delta = 0,38_{(25)}$. Cette valeur est voisine de celle obtenue précédemment par électroneutralité.

En conclusion, on constate que les lacunes d'oxygène sont concentrées préférentiellement près des sites O(3) des plans équatoriaux du vanadium. Cependant, une proportion non-négligeable de lacunes se trouvent également sur le site O(2).

C.5. ✦ *Les chemins de diffusion*

Diverses cartes de densités nucléaires obtenues à partir des synthèses de Fourier utilisant les intensités observées et les phases calculées du modèle affiné, ont permis de suivre les chemins de diffusion possibles des anions O^{2-} grâce à leurs probabilités de présence sur ceux-ci.

La figure 6.4 présente une section de Fourier du plan $(\vec{a}, \vec{c})$ à la côte 1/2 selon $\vec{b}$.

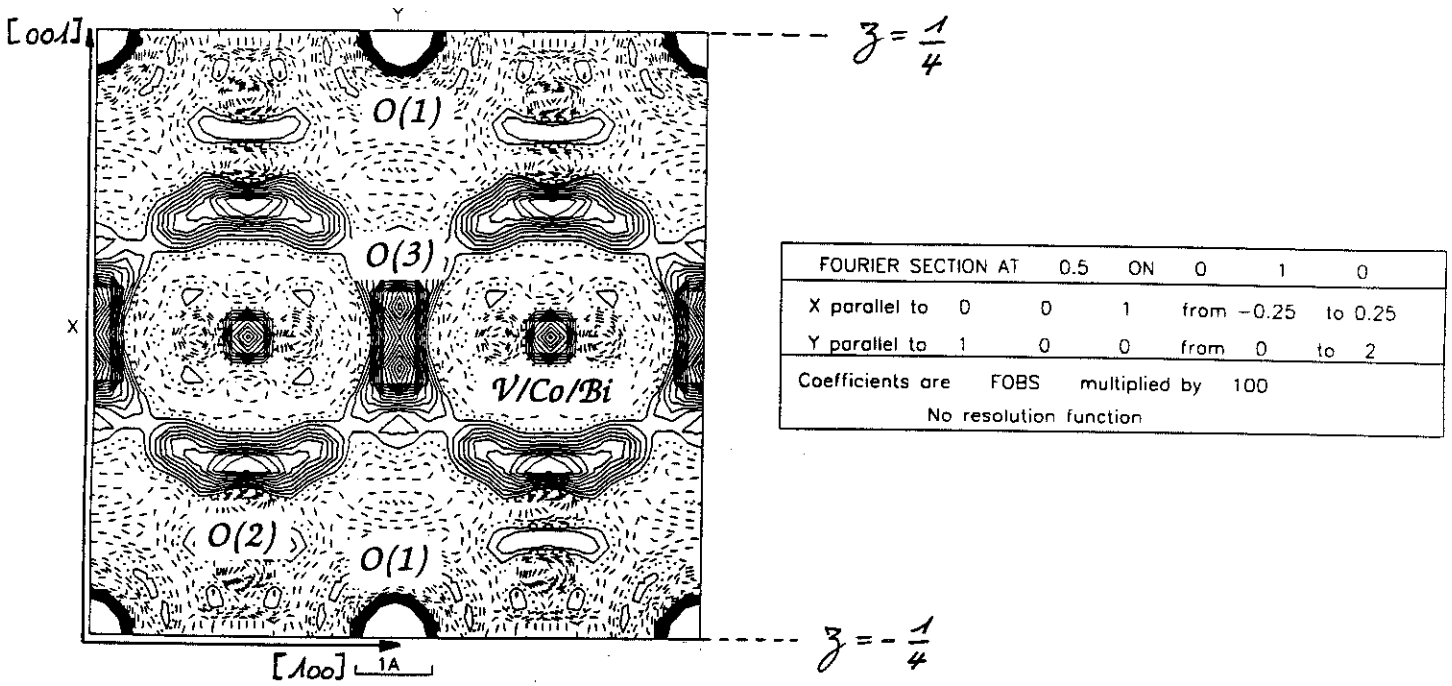


figure 6.4 : section de Fourier dans le plan y = 1/2.

Ces synthèses de Fourier mettent clairement en évidence des allongements de densité nucléaire liés à la diffusion. Ces densités décrivent des *cercles de diffusion* joignant les atomes d'oxygène O(2) et O(3). La diffusion des anions O^{2-} dans le matériau semble ainsi s'effectuer par échange des atomes d'oxygène apicaux et équatoriaux.

De tels chemins de diffusion n'existent que dans les *directions des axes cristallographiques* $\bar{a}$ et $\bar{b}$. En dehors de ces axes, aucune densité nucléaire résiduelle n'a été observée (figure 6.5).

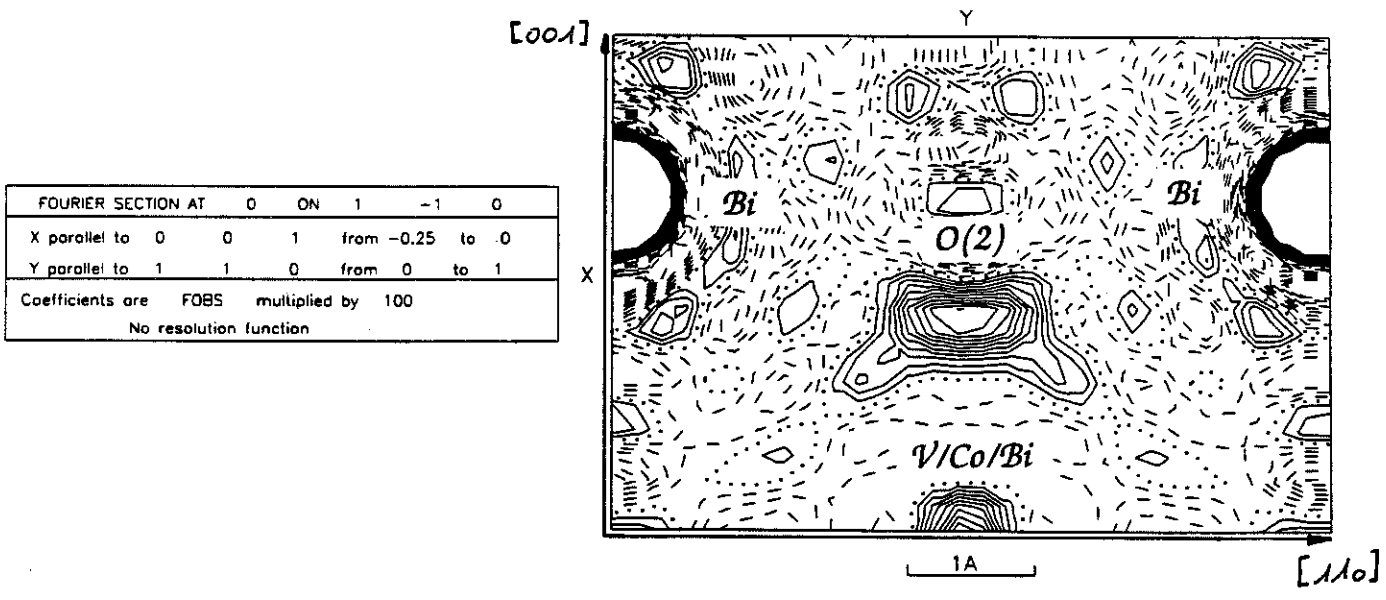


figure 6.5 : section de Fourier dans le plan défini par les directions [001] et [110].

D. Synthèse

L'affinement de la structure moyenne, décrite dans le groupe d'espace $I4/mmm$, n'est en fait qu'une représentation moyenne de la véritable structure cristallographique du composé, puisqu'on ne tient pas compte de la surstructure.

Cependant, la forte interaction nucléaire des neutrons avec les atomes d'oxygène est un atout important pour déterminer les chemins de diffusion, même à partir de la structure moyenne. Celle-ci représente une structure *repliée* dans laquelle on superpose les informations provenant de la structure cristallographique complète du matériau.

Néanmoins, l'affinement de la structure moyenne s'est avéré très enrichissant, puisqu'il a permis d'apporter des confirmations et des réponses à un certain nombre de suppositions et d'interrogations :

⇨ l'absence de *lacunes d'oxygène* dans les feuillets Bi_2O_2 associée à des distances normales Bi-O confère à ces couches une grande rigidité. Leur arrangement semble être très stable, puisque les densités nucléaires autour des atomes de bismuth et d'oxygène O(1) sont très peu déformées.

⇨ les densités nucléaires résiduelles observées sur les sites du vanadium et du cobalt ont suggéré la présence du bismuth sur ces sites. L'affinement du taux d'occupation permet d'en déduire une substitution de 4% du vanadium par du bismuth. La formule chimique du composé s'écrit alors $Bi_4(V_{0,835}Co_{0,125}Bi_{0,04})_2O_{11-\delta}$. Cette composition est en accord avec le diagramme de phase ternaire proposé par S. Lazure et coll. [6].

⇨ la description précise des densités nucléaires permet d'obtenir des taux d'occupation significatifs des atomes d'oxygène sur leurs sites. L'affinement a révélé une *distribution de lacunes* plus importante sur les sites des atomes d'oxygène équatoriaux O(3). On peut estimer à 25 % le taux de lacunes sur ce site, alors qu'il n'est que de 9% sur les sites O(2). La stœchiométrie en oxygène du composé, déterminée par l'affinement, est égale à $10,61_{(25)}$ atomes par unité formulaire.

⇨ enfin, l'affinement a permis de mettre en évidence des densités nucléaires allongées caractéristiques de la diffusion des anions O^{2-}. Ces allongements définissent des chemins de diffusion circulaires joignant les sites O(2) aux sites O(3). Le mouvement local, qui sera étudié plus précisément par diffusion quasiélastique cohérente des neutrons, peut s'expliquer par l'échange des atomes O(2) et O(3).

En conclusion, cette étude, certes incomplète puisqu'elle ne prend pas en compte les réflexions de surstructure, a néanmoins fourni un bon nombre d'informations essentielles pour la compréhension des processus de diffusion des anions O^{2-} dans ce composé.

Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 6

[1] *The BIMEVOX series : a new family of high performances oxide ion conductors.*
F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, **40/41** (1990) 934.

[2] *Relations entre synthèse, structure et conductivité dans $Bi_4V_2O_{11}$ et ses substitués (Cu, Ni).*
E. Pernot, Thèse, Université J. Fourier de Grenoble I (1994).

[3] *Contribution à l'étude de quelques phases d'Aurivillius : $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-\delta}$ ($M = Sb^V$, Nb^V, Fe^{III}, Cr^{III}). Cristallochimie, transition de phase et conductivité ionique.*
O. Joubert, Thèse, Université de Nantes (1993).

[4] *Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series : $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-x}$ ($M = Sb^V$, Nb^V).*
O. Joubert, A. Jouanneaux, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics, **73** (1994) 309.

[5] *Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series : $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-x}$ ($M = Cr^{III}$, Fe^{III}).*
O. Joubert, M. Ganne, R.N. Vannier, G. Mairesse, Solid State Ionics, **83** (1996) 199.

[6] *BICOVOX family of oxide anion conductors : chemical, electrical and structural studies.*
S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne, P. Strobel, J. Mater. Chem., **5**(9) (1995) 1395.

[7] *Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $Bi_4V_2O_{11}$ compounds.*
E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki, Solid State Ionics, **70/71** (1994) 259.

CHAPITRE 7

ETUDES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION DES RAYONS X

La spectroscopie d'absorption des rayons X est une méthode fine qui permet une *sélectivité chimique* et un accès direct aux *environnements locaux* des atomes.

La diffraction des rayons X et des neutrons ne permettant pas une résolution aisée de la structure partiellement désordonnée de nos matériaux, la spectroscopie d'absorption X est une technique bien adaptée à la détermination des environnements locaux des cations V^{5+}, Bi^{3+} et Fe^{3+}.

La mauvaise qualité des données collectées en mode fluorescence n'a pas permis la détermination de l'environnement des cations Co^{2+}.

"L'expérimentateur pose des questions à la nature ; mais, dès qu'elle parle, il doit se taire ; il doit constater ce qu'elle répond, l'écouter jusqu'au bout, et, dans tous les cas, se soumettre"

Claude BERNARD

A. La spectroscopie d'absorption X

La synthèse présentée dans ce paragraphe a été effectuée à partir des articles de base donnés en référence [1-6].

A.1. ✦ Un peu d'histoire...

Les débuts de la spectroscopie d'absorption X remontent à l'année 1918, lorsque A. Fricke met en évidence des structures fines du coefficient d'absorption aux seuils K du chrome et du phosphore. Dans les années 30, R. de L. Krönig développe deux théories sur l'absorption des rayons X par les matériaux :

- l'une, pour les cristaux, est fondée sur la théorie des bandes et suppose l'existence d'un *ordre à longue distance*.
- l'autre, pour les molécules, tient compte des interférences de l'onde électronique primaire sortant de l'atome absorbeur avec les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins. Elle est fondée sur l'existence d'un *ordre à courte distance*.

Par la suite, H. Pettersen développa la théorie moléculaire, et donna pour la première fois une expression des structures fines pour les molécules diatomiques.

Dans les années 1940, seule la théorie basée sur l'*ordre à longue distance* est acceptée par la communauté scientifique, et ce n'est qu'en 1970 que F.W. Lytle, E.A. Stern et D.E. Sayers développent une théorie qui sera la base de toutes les analyses modernes des structures fines. Cette théorie entre dans le cadre de l'approximation des ondes planes et de la rétrodiffusion simple, et rejette définitivement la théorie basée sur l'existence d'un *ordre à longue distance*. Ces structures fines d'absorption X sont alors baptisées *EXAFS, Extended X-Ray Absorption Fine Structures*.

Cette spectroscopie d'absorption, nécessitant des sources polychromatiques de rayons X, a connu, ces dernières années, un développement important avec l'essor du rayonnement synchrotron. En effet, celui-ci assure un flux de rayons X important sur un domaine en énergie allant de 300 eV à 40 keV. Le temps d'acquisition a donc été considérablement diminué par rapport à celui nécessaire avec un tube à rayons X classique.

A.2. ✦ Principe

La spectroscopie d'absorption X consiste à mesurer la variation du coefficient d'absorption dans un domaine en énergie proche d'un seuil caractéristique d'un élément composant le matériau. Au niveau du seuil, une brusque discontinuité du coefficient d'absorption apparaît, correspondant au transfert, par effet photoélectrique, d'un électron des *couches profondes* dans l'état fondamental vers un état excité ou vers le continuum. Il faut pour cela que le photon incident ait une énergie supérieure à l'énergie de liaison de l'électron.

Lorsqu'un faisceau de rayons X d'énergie E traverse un échantillon d'épaisseur x, il est partiellement absorbé, et l'intensité transmise I s'exprime à partir de l'intensité I_0 du faisceau incident. La variation infinitésimale de l'intensité du faisceau est donnée par (figure 7.1) :

$$dI = I(x+dx) - I(x) = -I(x).\mu(E).dx$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption linéaire du matériau pour l'énergie E.

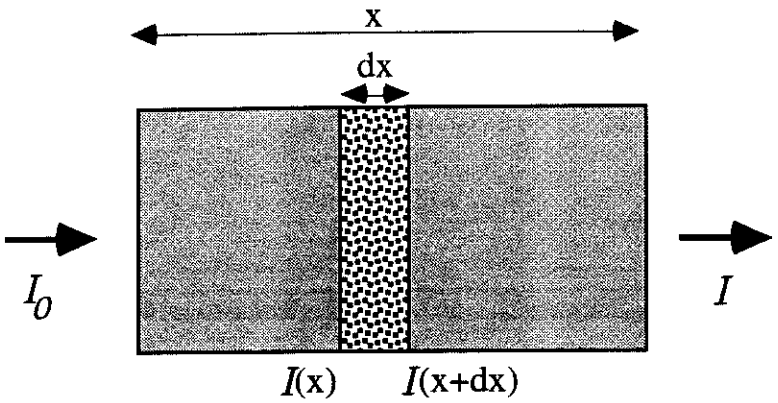


figure 7.1 : absorption du faisceau de rayons X incident.

L'intégration sur toute l'épaisseur x traversée mène à l'expression finale de l'intensité transmise I :

$$I = I_0.e^{-\mu(E).x}$$

Le spectre d'absorption est donc obtenu par mesure simultanée de l'intensité I_0 du flux de photons X incidents et de l'intensité I du flux de photons transmis. Le coefficient d'absorption est alors donné par $\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ représenté en fonction de l'énergie E des photons incidents.

Un spectre d'absorption *classique* présente trois domaines distincts (figure 7.2) :

- le *préseuil* lentement décroissant ;
- la zone du *XANES* (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) proche du seuil d'absorption d'énergie E_0 ;
- la zone de l'*EXAFS* située au delà du seuil.

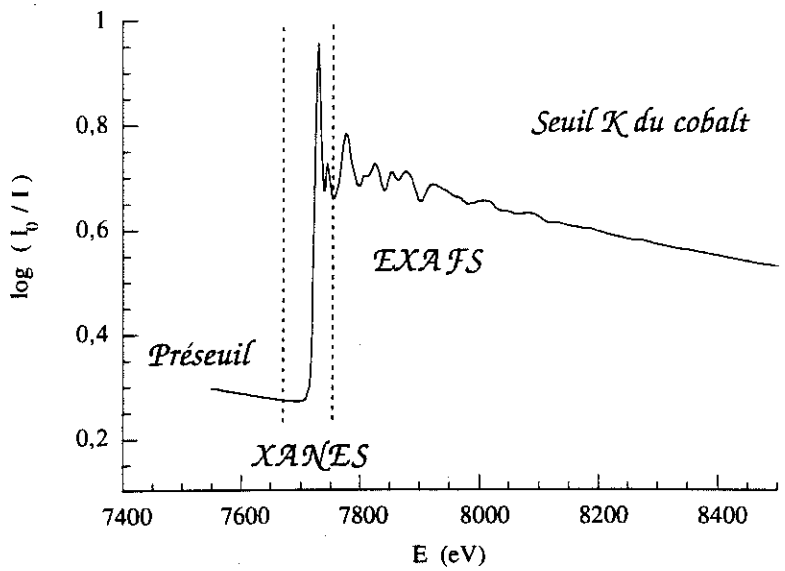


figure 7.2 : spectre d'absorption X au seuil K du cobalt (composé CoO).

Le calcul du coefficient d'absorption est basé sur *la règle d'or de Fermi*, qui dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique (longueur d'onde du rayonnement >> dimensions atomiques) est donnée par :

$$\mu(E) \propto E \sum_{\substack{\text{états} \\ \text{finaux } f}} \left|\langle f|\vec{e}.\vec{r}|i\rangle\right|^2 \delta(E_f - E_i - E)$$

où $|i\rangle$ *et* $|f\rangle$ sont respectivement les fonctions d'onde décrivant l'état initial et l'état final du photoélectron ; $\vec{e}.\vec{r}$ est le Hamiltonien d'interaction dans l'approximation dipolaire électrique, avec $\vec{e}$ représentant la polarisation du champ électrique incident ; $\delta(E_f - E_i - E)$ est une distribution de Dirac assurant la conservation de l'énergie.

La transition de l'état initial vers l'état final doit respecter la règle de sélection dipolaire électrique $\Delta\ell = \pm 1$.

A.3. ✦ Le XANES

La région du *XANES* s'étend dans un domaine en énergie de 30 à 40 eV de part et d'autre du seuil d'absorption. Dans cette région, le photoélectron possède une faible énergie cinétique, et un libre parcours moyen important (> 10 Å). Par conséquent, la diffusion multiple correspondant à une diffusion atomique dans toutes les directions et sur plusieurs couches de voisins, est importante.

Le *XANES* permet d'obtenir des informations sur :

- *la valence* de l'atome absorbeur ;
- *la coordination et la géométrie* du site de l'atome absorbeur.

La comparaison directe du spectre du composé inconnu avec ceux de composés de référence (de structures parfaitement connues), peut donc donner très rapidement des informations *qualitatives* sur l'environnement et l'état électronique de l'absorbeur.

A.3.1. Détermination de la valence de l'ion absorbeur

Lorsque la charge locale de l'atome absorbeur est modifiée, l'énergie du seuil est *déplacée* : le seuil est décalé vers les plus hautes énergies quand la valence de l'atome cible augmente. Cette variation est due :

- à l'augmentation du potentiel attractif du noyau sur le photoélectron.
- à la réduction des interactions répulsives avec les autres électrons du composé.

Ceci entraîne donc une augmentation de l'énergie de transition et un *déplacement global* de toutes les structures du seuil. La figure 7.3, établie par C. Cartier et coll. [7], montre un exemple de déplacement du seuil K du manganèse en fonction de son degré d'oxydation.

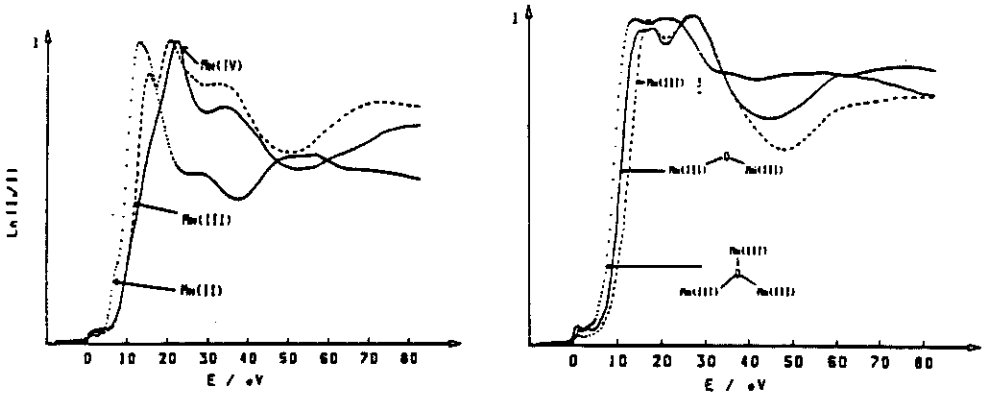


figure 7.3 : déplacement du seuil K du manganèse selon l'état d'oxydation [7].

A.3.2. Détermination de la coordination et de la géométrie du site de l'atome absorbeur

Lorsque l'environnement des premiers voisins de l'atome absorbeur est centrosymétrique (octaédrique ou plan carré par exemple), la transition dipolaire électrique 1s → 3d est interdite. Si la centrosymétrie n'est plus respectée (environnement tétraédrique ou octaédrique très distordu), les orbitales atomiques 3d et 4p peuvent alors s'hybrider et la transition dipolaire électrique 1s → 3d devient autorisée. On peut noter que la transition *quadrupolaire* 1s → 3d est autorisée même lorsque l'environnement est centrosymétrique, mais son intensité est beaucoup plus faible que celle de la transition dipolaire.

L'écart à la centrosymétrie donne naissance à un prépic situé avant le seuil. Son intensité est directement liée à la *non-centrosymétrie* du site, c'est-à-dire au degré d'hybridation des orbitales.

De plus, l'énergie du niveau excité est sensible au recouvrement avec les orbitales les plus externes et celles des ligands, et donc aux distances absorbeur-ligands. On observe le plus souvent une augmentation de la surface du prépic lorsque le recouvrement des orbitales 3d du métal et 2p des ligands augmente.

La figure 7.4 présente le résultat d'un travail mené par J. Wong et coll. au seuil K du vanadium [8]. Elle montre l'évolution du prépic en fonction de la symétrie du site du vanadium.

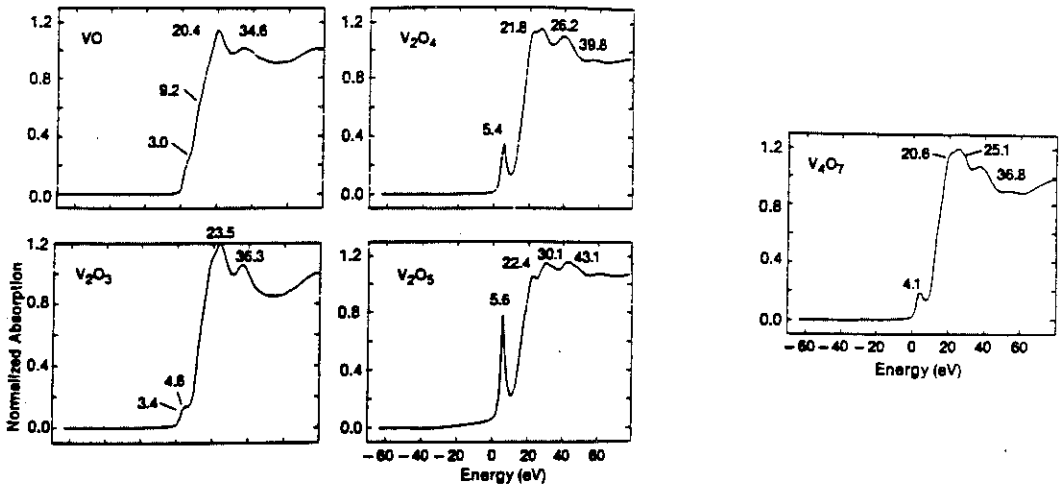


figure 7.4 : variation du prépic en fonction de la symétrie du site [8].

A.4. ✦ L'EXAFS

A.4.1. Formulation mathématique de l'EXAFS

Dans le cadre de l'approximation à un électron, les modulations du coefficient d'absorption sont dues aux interférences entre l'onde du photoélectron primaire sortant de l'atome absorbeur et les ondes rétrodiffusées par les atomes environnants.

L'expression générale du coefficient d'absorption $\mu_1(E)$, pour un *atome isolé* (figure 7.5 *a*), suit la règle d'or de Fermi rappelée dans le paragraphe *A.2.* de ce chapitre. Cette absorption va être modifiée par les ondes rétrodiffusées (figure 7.5 *b*) considérées comme une somme d'*ondes planes* du type :

$$i\frac{e^{i(kR_1+\delta_1)}}{2kR_1} \quad \text{avec une amplitude} \quad f_1(\pi,k)=\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty}(-1)^l(2l+1)e^{i\delta_1}\sin\delta_1$$

où R_1 est la distance absorbeur-rétrodiffuseur

Le coefficient d'absorption résultant μ(E) de l'atome dans son environnement s'écrit alors :

$$\mu = \mu_0 \left(1 + i.f_1(\pi,k).\frac{e^{2i(kR_1+\delta_1)}}{2kR_1^2} + i.f_2(\pi,k).\frac{e^{2i(kR_2+\delta_2)}}{2kR_2^2} + \ldots \right)$$

Le premier terme correspond à l'absorption sans rétrodiffusion, le second à l'onde rétrodiffusée par les premiers voisins, le troisième à l'onde rétrodiffusée par les seconds voisins,....

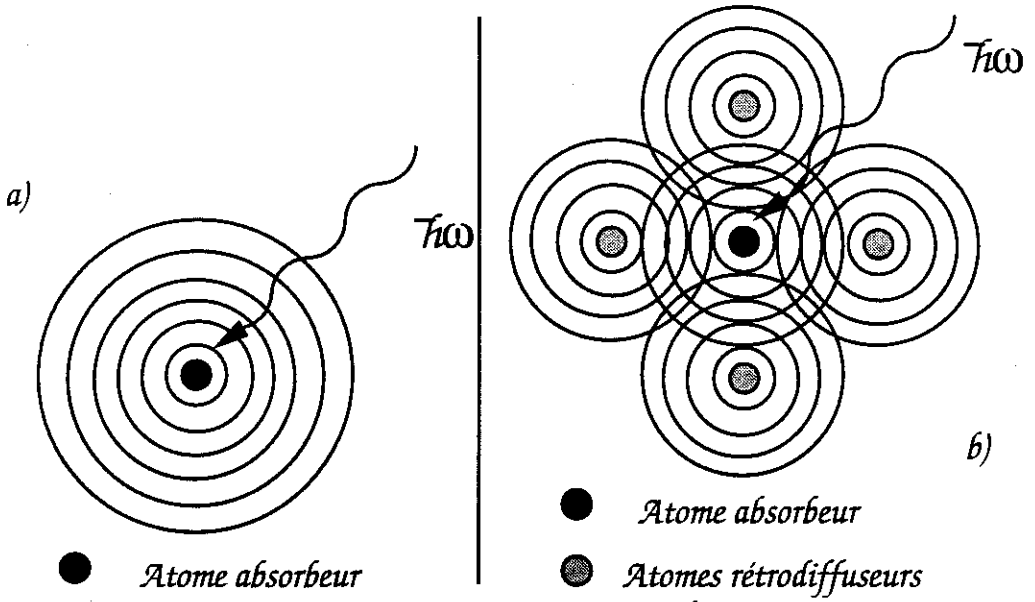


figure 7.5 : absorption d'un photon X dans le cas *a*) d'un atome isolé, *b*) d'un atome dans un environnement.

La figure 7.6 présente les spectres *EXAFS* pour un atome isolé (figure 7.6 *a*) et pour un atome dans un environnement défini (figure 7.6 *b*).

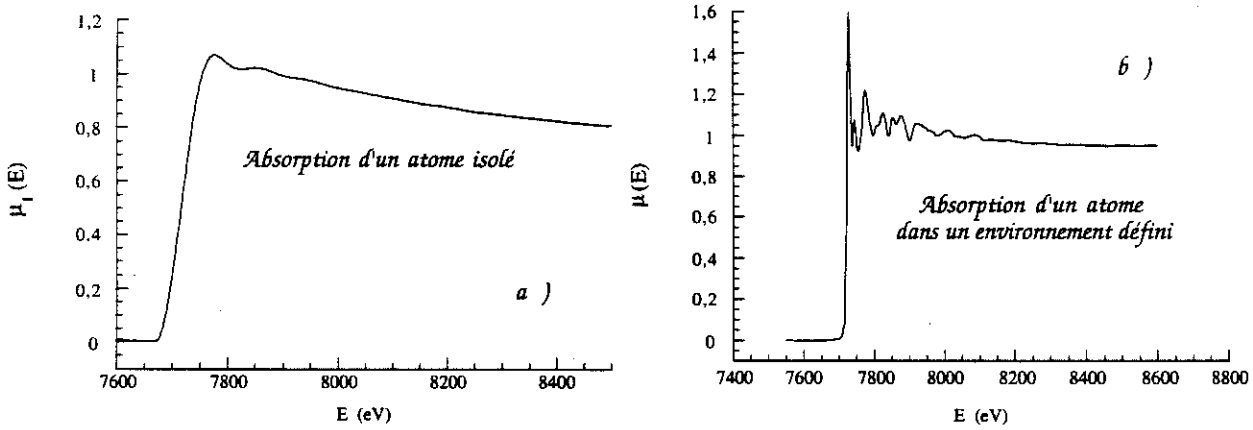


figure 7.6 : spectres *EXAFS* dans le cas *a*) d'un atome isolé, *b*) d'un atome dans un environnement.

Les oscillations $\mathcal{EXAFS}$ sont alors représentées par le terme $\chi = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1}$, dans lequel on introduit deux termes supplémentaires :

➪ un terme prenant en compte les *pertes inélastiques des photoélectrons* dans la matière. On associe au photoélectron un libre parcours moyen λ(k) [1] :

$$e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} \qquad avec\ \lambda(k) = \frac{1}{\Gamma}\left[\left(\frac{\eta}{k}\right)^4 + k\right]$$

➪ un terme représentant la *distribution des distances absorbeur-rétrodiffuseurs*, appelé aussi facteur de Debye-Waller, dans l'approximation d'une distribution gaussienne des distances. Ce facteur rend compte des déplacements quadratiques moyens des déplacements σ_i relatifs de l'atome absorbeur et du rétrodiffuseur i :

$$e^{-2\sigma_i^2 k^2}$$

Finalement, la formule standard de l'$\mathcal{EXAFS}$ dans l'approximation des ondes planes et de la rétrodiffusion simple s'écrit :

$$k.\chi(k) = -S_0^2 . \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} . \left|f_i(\pi,k)\right| . e^{-2\sigma_i^2 . k^2} . e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} . \sin\left(2k.R_i + \psi_i(k)\right)$$

où k est le vecteur d'onde du photoélectron. Dans le domaine de l'$\mathcal{EXAFS}$, l'électron est supposé libre, et son énergie cinétique est égale à la différence de l'énergie du photon incident et de l'énergie d'ionisation E_0 de la couche considérée. k s'écrit donc :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(\hbar\omega - E_0)}$$

S_0^2 est un terme de réduction dû aux effets multiélectroniques.

N_i est le nombre de voisins de type i à la distance R_i.

$\left|f_i(\pi,k)\right|$ est l'amplitude de rétrodiffusion.

$\psi_i(k)$ est le déphasage total prenant en compte le déphasage lié à l'atome absorbeur et le déphasage lié à la rétrodiffusion par le $i^{ème}$ atome voisin.

Par conséquent, un spectre $\mathcal{EXAFS}$ contient des informations structurales sur l'environnement de l'atome absorbeur. Son exploitation permet de déterminer :

⇨ *la nature* des voisins ;
⇨ *les distances* absorbeurs-rétrodiffuseurs ;
⇨ *le degré de désordre local* correspondant à la largeur de la distribution des distances absorbeurs-rétrodiffuseurs ;
⇨ *le nombre* de voisins.

A.4.2. Extraction du signal EXAFS

La figure 7.7 présente un spectre *EXAFS* sur lequel sont représentés les coefficients d'absorption $\mu_0(E)$, $\mu_1(E)$ et $\mu(E)$ à prendre en compte pour la normalisation.

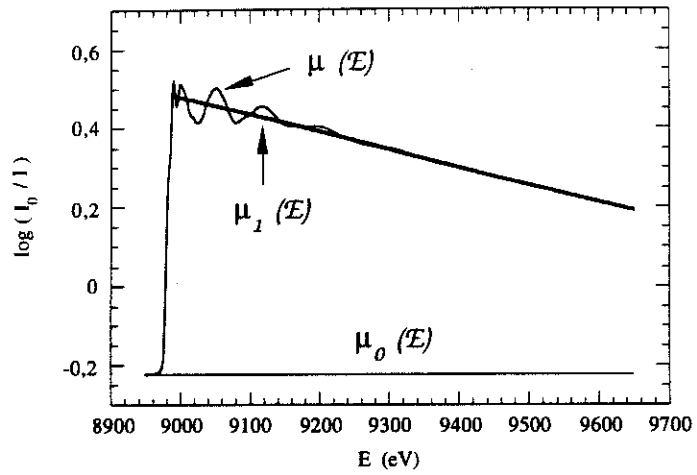


figure 7.7 : extraction du signal *EXAFS* à partir d'un spectre d'absorption X ($K_2Cu(S_2C_2O_2)_2$).

Le composé $K_2Cu(S_2C_2O_2)_2$ illustrera les différentes étapes du traitement du signal *EXAFS* décrites dans ce chapitre. Ce composé a été utilisé comme référence pour l'étude du système $Mn_{1-x}Cu_{2x}PS_3$ menée par A. Michalowicz et coll. [1,9]. L'environnement local de l'atome de cuivre est représenté sur la figure 7.8.

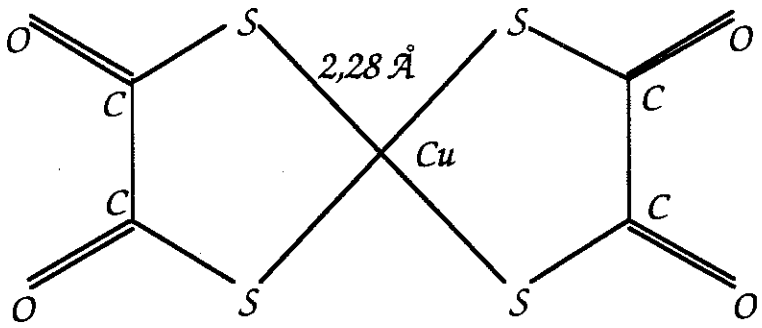


figure 7.8 : environnement de l'atome de cuivre dans le composé $K_2Cu(S_2C_2O_2)_2$ [1,9].

A.4.2.1. Détermination du préseuil

La première étape est la modélisation de l'absorption avant-seuil $\mu_0(E)$. Trois modélisations sont couramment utilisées :

➪ Une modélisation par une *droite* $\mu_0(E) = a.E + b$, dont les coefficients a et b sont ajustés par une méthode de minimisation par moindres carrés.

➪ Lorsque le préseuil présente une courbure importante, une extrapolation empirique proposée par *J.A. Victoreen* est également possible :

$$\mu_0(E) = a.\lambda^4 + b.\lambda^3 + c, \quad avec \quad \lambda_{(\AA)} = \frac{12398,52}{E_{(eV)}}$$

Les coefficients a, b et c sont ajustés par moindres carrés.

➪ Dans certains cas, les deux modélisations précédentes ne permettent pas d'extrapoler correctement $\mu_0(E)$. On peut alors utiliser la méthode de *Lengeler-Eisenberger* consistant à calculer d'abord $\mu_1(E)$ après-seuil, puis d'établir $\mu_0(E)$ avant-seuil à partir de la formule analytique de la différence $\mu_1(E)$ - $\mu_0(E)$.

Le seul paramètre à déterminer par extrapolation est alors la valeur du saut d'absorption $\mu_1(E_0)$ - $\mu_0(E_0)$ au niveau du seuil en $E = E_0$.

En 1944, W. Heitler a donné une expression théorique de la dépendance en k du coefficient d'absorption pour un gaz. Pour des valeurs de k inférieures à 16 $\AA^{-1}$, une approximation de cette dépendance a été proposée par B. Lengeler et P. Eisenberger [4]. La formulation simplifiée de $\mu_1(E)$ - $\mu_0(E)$ s'exprime sous la forme :

$$\Delta\mu(E) = \mu_1(E) - \mu_0(E) = \left[\mu_1(E_0) - \mu_0(E_0)\right] \times \left[1 - \frac{8(E - E_0)}{3E_0}\right]$$

A.4.2.2. Estimation de l'absorption atomique

Afin de séparer la partie oscillante de la partie décroissante du signal *EXAFS*, il est nécessaire de modéliser précisément le coefficient d'absorption atomique $\mu_1(E)$ après-seuil, correspondant à l'absorption de l'atome isolé. Plusieurs possibilités sont envisageables :

➪ *le filtrage de Fourier du spectre* : lorsque les oscillations basses fréquences de l'absorption atomique $\mu_1(E)$ sont très distinctes des oscillations de moyennes fréquences de l'*EXAFS*, il est possible, par filtrage de Fourier, d'éliminer les oscillations basses fréquences en

utilisant un filtre passe-haut. L'utilisation de ce filtrage est délicate, et nécessite une très bonne séparation des différentes fréquences caractéristiques.

⇨ *le polynôme de degré n* : l'absorption $\mu_1(E)$ est souvent ajustée par un polynôme dont les coefficients sont affinés par moindres carrés. On utilise en général un polynôme de degré compris entre 1 et 6 pour une bonne estimation de l'absorption atomique. Il faut noter que ce type d'ajustement est fortement dépendant du choix de l'origine en énergie du polynôme.

⇨ *le lissage binomial itératif* : la modélisation de $\mu_1(E)$ peut être faite à partir d'un lissage itératif dans l'espace des vecteurs d'onde.

⇨ *les fonctions splines* : la modélisation de l'absorption atomique peut être effectuée à l'aide d'une fonction de spline pondérable sur différentes zones dans l'espace des k ou des E. Un coefficient permet d'ajuster la fonction spline sur $\mu_1(E)$. La visualisation de sa dérivée permet de juger du degré de lissage. Le principal risque de cette méthode est la réduction de l'amplitude des oscillations *EXAFS*.

A.4.2.3. Détermination de $\chi(k)$

Cette étape consiste à déterminer la variation de $\chi(k)$ dans l'espace des vecteurs d'onde donnée par :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_1(k)}{\mu_1(k) - \mu_0(k)}$$

Cette opération nécessite la connaissance de l'énergie du seuil E_0 qui s'obtient en général par dérivation du spectre expérimental au voisinage du seuil. Elle correspond au maximum de la dérivée, c'est-à-dire à un point d'inflexion sur le spectre expérimental.

La figure 7.9 présente la variation de $k^2.\chi(k)$ pour le composé $K_2Cu(S_2C_2O_2)_2$.

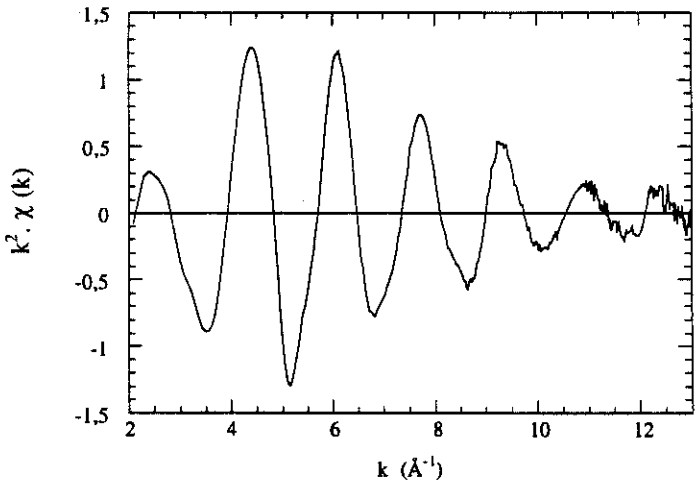


figure 7.9 : variation de $k^2.\chi(k)$ du composé $K_2Cu(S_2C_2O_2)_2$.

L'expression de $\chi(k)$ est souvent multipliée par un facteur k^n. Cette opération a pour but de modifier le poids des points aux grandes valeurs de k.

L'augmentation de l'exposant n assure une meilleure résolution de la transformée de Fourier. Le problème inhérent à cette pratique est l'augmentation du poids du bruit statistique important pour les grandes valeurs de k.

A.4.3. Exploitation du signal EXAFS

A.4.3.1. Transformée de Fourier du signal EXAFS

La fonction de distribution radiale F(r) est obtenue par transformée de Fourier du signal $k^n.\chi(k)$. F(r) est donnée par l'expression :

$$F(r) = c^{te} \int_{-\infty}^{+\infty} k^n.\chi(k).e^{-ik.r}.dk$$

Le domaine expérimental en k n'étant pas *infini*, la transformée de Fourier est calculée entre k_{min} et k_{max}. Afin d'éviter des effets de troncature produisant des lobes secondaires dans la transformée de Fourier, une fonction d'apodisation w(k) vient multiplier le terme $k^n.\chi(k)$. Cette fenêtre d'apodisation est nulle avant k_{min} et après k_{max}, et égale à 1 en $\frac{k_{max} - k_{min}}{2}$ [1].

La fonction de distribution radiale s'obtient alors à partir de l'intégration suivante :

$$F(r) = c^{te} \int_{k_{min}}^{k_{max}} w(k).k^n.\chi(k).e^{-ik.r}.dk$$

Plusieurs types de fenêtres sont utilisées :

⇨ *la fenêtre naturelle* est une fonction égale à *1* entre k_{min} et k_{max}, et nulle partout ailleurs. Cette fenêtre très abrupte est à proscrire puisqu'elle donne lieu à des lobes secondaires importants.

⇨ *la fenêtre de Hamming* est égale à 0,08 en k_{min} et en k_{max}, et varie progressivement jusqu'à 1 en suivant une évolution en cosinus.

⇨ *la fenêtre de Kaiser* est développée à partir de la fonction de Bessel d'ordre 0. Un coefficient noté τ conditionne la valeur et l'*arrondi* de la fenêtre en k_{min} et en k_{max}. Pour τ proche de 0, la fenêtre de Kaiser tend vers une fenêtre naturelle. De façon générale, le coefficient τ est compris entre 3 et 5, valeurs pour lesquelles les lobes secondaires sont minimisés. La fenêtre de Kaiser est

généralement préférée à celle de Hamming car elle produit, à résolution égale, moins de lobes secondaires.

La diminution du coefficient τ conditionne une meilleure résolution de la transformée de Fourier, mais une augmentation des lobes secondaires.

La figure 7.10 présente la transformée de Fourier du signal $k^2.\chi(k)$ pour le composé $K_2Cu(S_2C_2O_2)_2$, calculée pour k compris entre 2,09 $Å^{-1}$ et 12,11 $Å^{-1}$, et à l'aide d'une fenêtre de Kaiser avec $\tau = 4$.

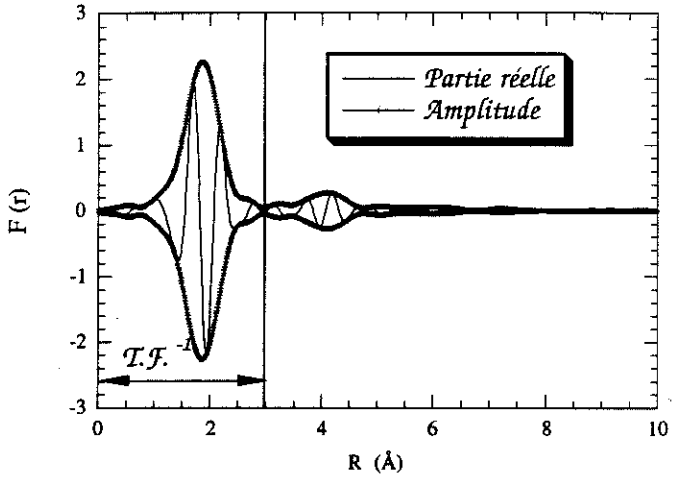


figure 7.10 : transformée de Fourier de $k.\chi(k)$ pour le composé $K_2Cu(S_2C_2O_2)_2$.

A.4.3.2. Filtrage et transformée de Fourier inverse

Cette opération consiste à calculer la contribution d'une couche au signal *EXAFS* total. On sélectionne pour cela, dans l'espace des distances r, le pic correspondant à une couche et on en fait la *transformée de Fourier inverse*. Afin d'éviter les effets de troncature, il est conseillé de prendre une fenêtre large pour la transformée de Fourier inverse, englobant d'éventuels lobes secondaires présents de part et d'autre du pic à filtrer.

La figure 7.11 présente la transformée de Fourier inverse de la partie filtrée indiquée sur la figure 7.10. On compare directement ce signal filtré avec le signal *EXAFS* total.

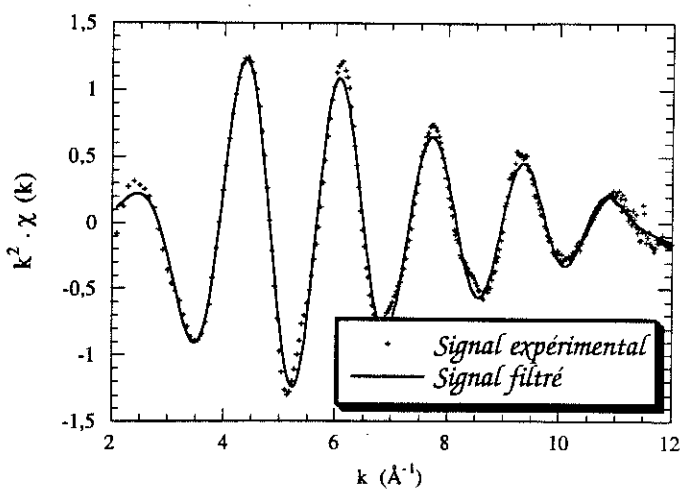


figure 7.11 : transformée de Fourier inverse pour le composé $K_2Cu(S_2C_2O_2)_2$.

A.4.3.3. Affinement des paramètres

L'étape ultime est la modélisation du spectre $\chi(k)$ filtré. L'ajustement du modèle sur le spectre expérimental permet de déterminer les paramètres physiques liés au composé.

Dans le cas d'une seule couche, la formule *EXAFS* s'écrit :

$$k.\chi(k) = -S_0^2.\frac{N}{R^2}.|f(\pi,k)|e^{-2\sigma^2.k^2}.e^{-\frac{2R.\Gamma}{k}}.\sin\left(2k.R+\psi(k)\right)$$

Dans cette expression, deux types de termes apparaissent :

- *des termes d'amplitude :*

  - ☞ *le facteur d'échelle* S_0 compris entre 0,8 et 1, est ajusté pour le composé de référence, puis fixé à cette valeur pour le composé inconnu.
  - ☞ *le nombre de voisins* $\mathcal{N}$ équivalant à un facteur d'échelle.
  - ☞ *le facteur Debye-Waller* σ dont l'influence est plus grande aux grandes valeurs de k.
  - ☞ *le paramètre* Γ *lié au libre parcours moyen du photoélectron* a une influence plus grande aux petites valeurs de k, et il est en général ajusté sur un composé modèle puis fixé à la valeur obtenue pour le composé inconnu.
  - ☞ *l'amplitude de rétrodiffusion* $f(\pi, k)$ est liée au couple absorbeur-rétrodiffuseur. Cette amplitude peut être soit calculée théoriquement (tables de Mc Kale dans l'approximation d'ondes sphériques, ou de Teo et Lee dans l'approximation d'ondes planes), soit extraite d'un composé de référence.

➪ *des termes de phase :*

☞ *la distance absorbeur-rétrodiffuseur* $\mathcal{R}$ est directement liée à la fréquence du signal. Lorsque R augmente, la fréquence du signal augmente.
☞ *le décalage en énergie* $\Delta\mathcal{E}_0$ correspond à une correction l'énergie $\mathcal{E}_0$ du seuil. Ce paramètre a une influence plus grande pour les petites valeurs de k.
☞ *le déphasage* $\psi(\pi, \mathcal{R}, k)$ lié au couple absorbeur-rétrodiffuseur. Comme le terme d'amplitude $f(\pi, k)$, ce déphasage peut être soit calculé soit extrait d'une référence.

Les trois paramètres $\mathcal{N}$, σ, et Γ décrivant l'amplitude du signal sont très corrélés. Il est donc impossible de les ajuster simultanément. De façon générale, l'étude *EXAFS* d'un composé inconnu nécessite une analyse fine préalable d'un composé de référence qui permet l'affinement de Γ et σ connaissant le nombre de voisins $\mathcal{N}$. Pour le composé inconnu, Γ est alors fixé à la valeur obtenue sur la référence, et seuls $\mathcal{N}$ et σ sont ajustés.

Comme il a déjà été dit, l'analyse d'un composé de référence permet aussi l'extraction des phase et amplitude de rétrodiffusion. La transférabilité peut être effectuée à condition que les mêmes couples absorbeur-rétrodiffuseur soient concernés dans la référence et dans le composé inconnu, et que les distances soient peu différentes.

B. Considérations expérimentales

B.1. ✦ Dispositif expérimental

Les expériences de spectroscopie d'absorption X ont été menées sur le spectromètre *EXAFS 2* au *LURE* (Orsay), et sur la ligne IF à l'*ESRF* (Grenoble). Le principe expérimental est résumé sur la figure 7.12 [1] :

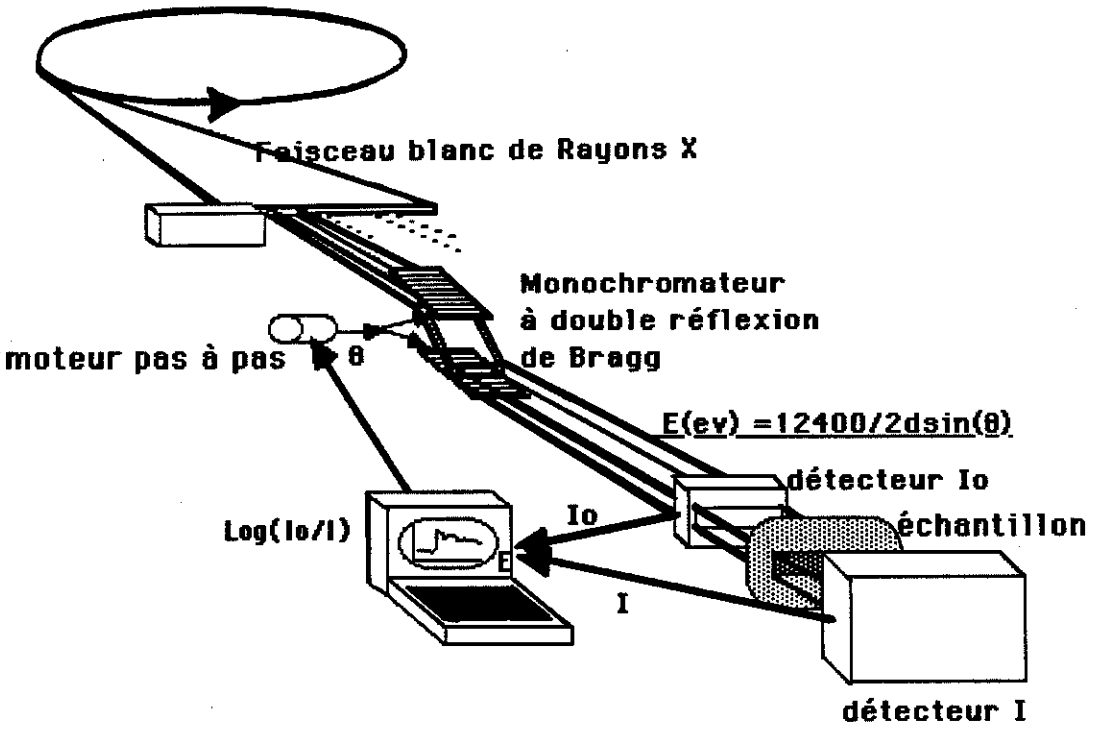


figure 7.12 : schéma d'un montage de spectroscopie d'absorption X en mode transmission [1].

Le faisceau blanc de rayons X provenant de l'anneau de stockage est monochromatisé par un double monochromateur. Le faisceau monochromatique est ensuite collimaté sur l'échantillon, et une première chambre à ionisation mesure l'intensité I_0 du flux incident. En *mode transmission*, une seconde chambre à ionisation, placée après et dans l'alignement de l'échantillon, mesure l'intensité I du faisceau transmis. Le coefficient d'absorption est alors donné par $\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$.

En *mode fluorescence*, l'échantillon fait un angle de 45° avec la direction du faisceau incident, et la seconde chambre à ionisation est remplacée par un scintillateur. Ce second détecteur est placé à 90° de la première chambre à ionisation. Le coefficient d'absorption est alors donné par le rapport $\frac{I}{I_0}$.

B.2. ✦ Les échantillons étudiés

B.2.1. Recuit des échantillons

Les composés *BIFEVOX.20%* et *BICOVOX.15%* ont été soumis aux deux protocoles de recuit suivants :

- un protocole de refroidissement *lent* au passage de la transition $\gamma \rightarrow \gamma'$:
  - palier à 970 K pendant 24 heures.
  - refroidissement à -10 K/h entre 970 K et 850 K.
  - refroidissement à *-3 K/h* entre 850 K et 720 K.
  - refroidissement à -15 K/h de 720 K jusqu'à la température ambiante.
- un protocole de refroidissement *rapide* au passage de la transition $\gamma \rightarrow \gamma'$:
  - palier à 970 K pendant 48 heures.
  - *trempe à l'air.*

B.2.2. Préparation des échantillons et procédure expérimentale

Pour la caractérisation des échantillons, plusieurs seuils ont été étudiés :

- le seuil L_{III} du *bismuth* (Z = 83) à 13419 eV (*en mode transmission*) ;
- le seuil K du *fer* (Z = 26) à 7112 eV (*en mode fluorescence*) ;
- le seuil K du *vanadium* (Z = 23) à 5465 eV (*en mode transmission*).

Pour chaque échantillon, trois spectres *EXAFS* et un spectre *XANES* ont été mesurés.

Pour les mesures en transmission au seuil L_{III} du bismuth, les échantillons polycristallins finement broyés (< 10 µm) ont été mélangés à de la cellulose et compactés sous forme de disque. La densité de poudre a été calculée de façon à obtenir un saut d'absorption proche de 1.

Au seuil K du vanadium, deux feuilles de scotch kapton recouverte de poudre (étalée de façon homogène) ont été collées l'une contre l'autre.

Pour les mesures en fluorescence au seuil K du fer, une couche de poudre de 1mm d'épaisseur environ a été compactée entre deux feuilles de scotch kapton.

Outre les échantillons *BIFEVOX.20%* et *BICOVOX.15%*, des spectres d'absorption ont été mesurés sur des composés de référence tels que $BiVO_4$ et $NaBiO_3$ pour le seuil L_{III} du bismuth, $BiVO_4$ pour le seuil K du vanadium, et γ-FeOOH (lépidocrocite) pour le seuil K du fer.

Ces spectres ont été enregistrés en vue de l'extraction des phases et amplitudes de rétrodiffusion utilisées pour l'exploitation des oscillations *EXAFS* de nos composés.

C. Etude au seuil K du vanadium

C.1. ✦ Etude des spectres XANES

C.1.1. Conditions expérimentales

L'acquisition des spectres d'absorption X des échantillons *BICOVOX.15%*, *BIFEVOX.20%* et $BiVO_4$ (mode *transmission*), s'est effectuée en deux étapes :

⇨ la mesure d'un spectre *XANES* pour lequel le domaine en énergie s'étendait de 50 eV avant le seuil d'absorption à 150 eV après. Le pas en énergie était de 0,2 eV, avec un temps de comptage de 6 secondes par pas.

⇨ la mesure de plusieurs spectres *EXAFS* dans un domaine en énergie s'étendant de 150 eV avant le seuil à 1000 eV après. Le pas en énergie était de 2 eV, et le temps d'acquisition de 2 secondes par pas.

De façon à pousser plus en avant l'exploitation du *XANES*, des spectres acquis dans des conditions similaires par E. Pernot et coll. ont été utilisés [10]. Ces acquisitions ont été menées sur les composés $Bi_4V_2O_{11}$, V_2O_5, NH_4VO_3 et $BiVO_4$.

L'étalonnage en énergie a été effectué à partir du spectre d'absorption d'une feuille de vanadium métallique de 3 µm d'épaisseur.

C.1.2. Normalisation et dérivation des spectres XANES

L'exploitation des spectres *XANES* nécessite une normalisation. Dans notre cas, celle-ci a été effectuée en utilisant le spectre *EXAFS* correspondant au spectre *XANES* mesuré. Le traitement s'est décomposé en plusieurs étapes :

⇨ soustraction de l'absorption avant seuil μ_0 (E), sur les spectres *XANES* et *EXAFS*.

⇨ ajustement par un polynôme de degré 3 de l'absorption atomique μ_1 (E) du spectre *EXAFS*, et détermination de la hauteur du saut d'absorption à l'énergie de référence E_{ref} = 5465 eV.

⇨ division de l'absorption μ (E) du spectre *XANES* par la valeur du saut obtenue sur le spectre *EXAFS*.

La dérivée première des spectres normalisés permet de déterminer les différentes énergies caractéristiques. Cette dérivée est calculée comme suit [8] :

$$\frac{d\mu}{dE} = \frac{\mu(E+\Delta) - \mu(E)}{\Delta}$$

où Δ est le pas en énergie du spectre *XANES*.

En fait, la dérivée est préférentiellement calculée à partir d'une *courbe lissée* décrivant l'absorption normalisée.

C.1.3. Résultats des traitements

C.1.3.1. Visualisation des spectres XANES

La procédure de normalisation a été appliquée à l'ensemble des spectres. La figure 7.13 présente une série de spectres *XANES* mesurés sur les composés V_2O_5, NH_4VO_3, $BiVO_4$, $Bi_4V_2O_{11}$, *BICOVOX.15%* trempé, *BICOVOX.15%* recuit à *-3 K/h*, *BIFEVOX.20%* trempé, et enfin *BIFEVOX.20%* recuit à *-3 K/h*.

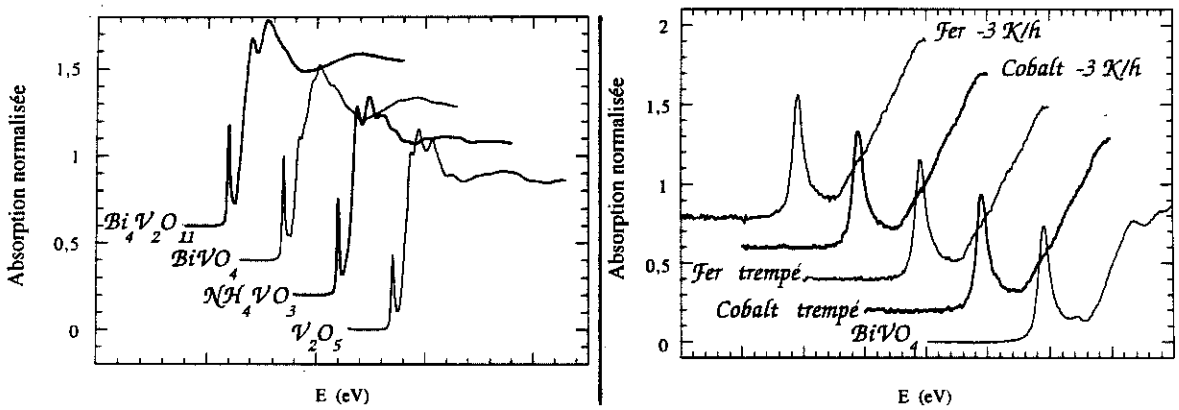


figure 7.13 : spectres *XANES* des différents composés.

C.1.3.2. Confirmation de la valence 5+ du vanadium

Le tableau 7.1 donne les positions en énergie du prépic et du seuil. Les énergies sont données par rapport au seuil théorique obtenu sur le vanadium métal à 5465 eV.

Composés	Position du seuil (± 0,5 eV)	Position du prépic (± 0,1 eV)	Intensité intégrée du prépic (± 0,05 u.a.)
V_2O_5	16,5	5,0	1,75
NH_4VO_3	17,8	4,5	1,80
$BiVO_4$	16,0	4,4	2,10
$Bi_4V_2O_{11}$	17,0	4,4	2,05
BICOVOX.15% trempé	17,2	4,4	2,00
BIFEVOX.20% trempé	17,0	4,3	2,05
BICOVOX.15% refroidi à -3 K/h	17,1	4,3	2,05
BIFEVOX.20% refroidi à -3 K/h	16,9	4,5	2,00

tableau 7.1 : positions du prépic et du seuil, et intensité intégrée du prépic.

Les trois composés de référence NH_4VO_3, $BiVO_4$, et V_2O_5 sont constitués d'atomes de vanadium dans l'état d'oxydation 5+ [8,11-12].

Cette caractéristique est vérifiée par la proximité des énergies des seuils d'absorption. La position des seuils a été déterminée par dérivation première des spectres *XANES* normalisés (tableau 7.1). Les dérivées premières des spectres *XANES* des composés $BiVO_4$ et $Bi_4V_2O_{11}$ sont représentées sur la figure 7.14.

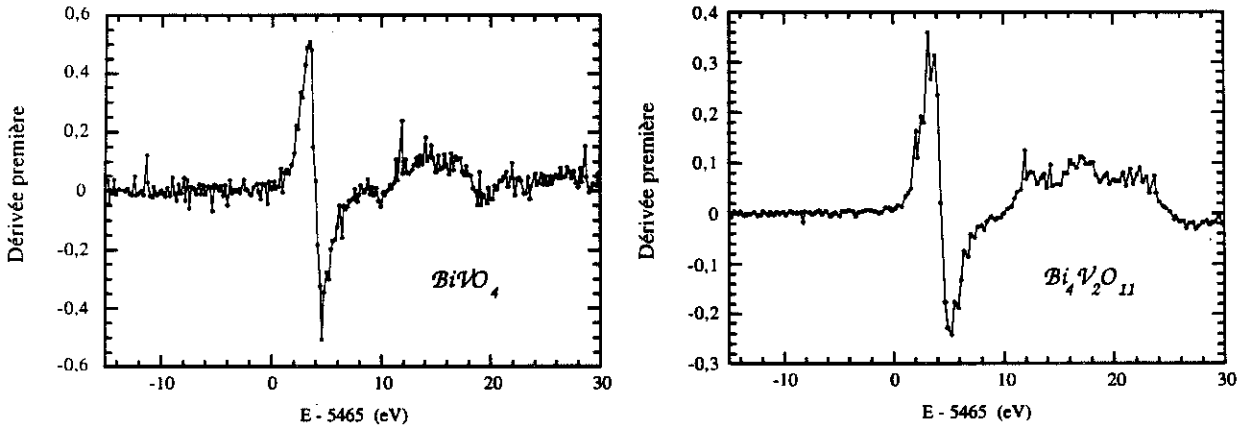
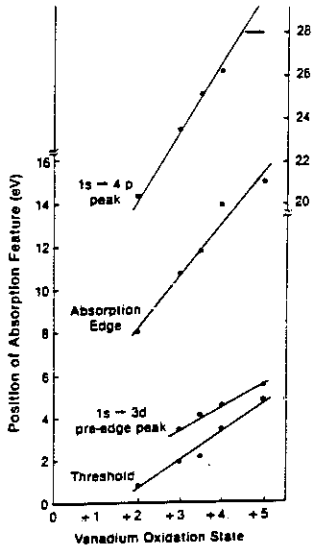


figure 7.14: dérivée première des spectres *XANES* des composés $BiVO_4$ et $Bi_4V_2O_{11}$.

Les positions en énergie obtenues sont en accord avec la courbe proposée par J. Wong et coll. (figure 7.15) reliant la valence du vanadium aux positions des seuils [8].



Oxidation state vs energy positions of various absorption features in the V *K*-edge XANES spectra of various vanadium oxides.

figure 7.15: état d'oxydation du vanadium en fonction des énergies des différents seuils [8].

Les positions des seuils étant voisins pour les composés $Bi_4V_2O_{11}$, *BICOVOX.15%* et *BIFEVOX.20%*, on peut confirmer que le vanadium conserve l'état de valence *5+* quel que soit le traitement thermique appliqué et le type de substitution.

C.1.3.3. Intensité du prépic

La principale caractéristique des spectres *XANES* (figure 7.13) est la présence d'un fort prépic correspondant à une transition 1s → 3d. Comme on l'a vu dans le paragraphe *A.3.2*, cette transition traduit une non-centrosymétrie du site du vanadium. En effet, comme le représente la figure 7.16, dans les composés de référence NH_4VO_3, et $BiVO_4$, le vanadium est en site tétraédrique distordu, alors que dans le composé V_2O_5 il est en site pyramidal à base carrée (distordu) [8,11-12].

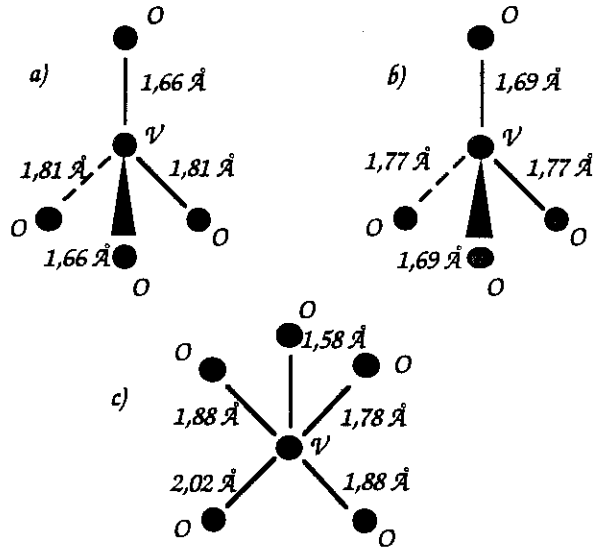


figure 7.16: représentation de la première sphère de coordination des composés *a)* NH_4VO_3, *b)* $BiVO_4$, et *c)* V_2O_5.

Des études antérieures ont montré que l'intensité du prépic était directement liée au degré de distorsion du site [8,11,13-16]. En effet, empiriquement, il semble que l'intensité du prépic soit dépendante de la taille de la *cage moléculaire* définie par les ligands des premiers voisins avec l'atome absorbeur.

En fait, pour une géométrie de site définie, plus la taille de la cage moléculaire est petite, plus l'intensité du prépic est grande.

A partir des spectres normalisés, le prépic a été intégré sur un domaine en énergie s'étendant de 5466 eV à 5474 eV. Le tableau 7.1 présente les résultats de cette intégration.

On peut remarquer que l'intensité obtenue pour les *BIMEVOX* est plus proche de celle du composé $BiVO_4$ que de celles des deux autres composés de référence NH_4VO_3, et V_2O_5. Il semble donc que, dans les *BIMEVOX*, le vanadium soit dans un environnement similaire à celui que l'on trouve dans le composé $BiVO_4$, i.e. en site tétraédrique distordu.

Cette caractéristique justifie le choix de $BiVO_4$ comme *composé de référence* pour les études *EXAFS* qui vont être présentées.

C.2. ✦ Etude des spectres EXAFS

C.2.1. Visualisation des spectres et extraction des oscillations EXAFS

Au seuil K du vanadium, les mesures d'absorption ont été effectuées en mode *transmission*. Compte tenu de la forte proportion de bismuth dans les composés étudiés, et de la faible énergie des photons incidents (E ≈ 5400 eV), le saut d'absorption lié au vanadium se détache très faiblement de la forte absorption du bismuth.

C'est un problème de statistique qui a déterminé le choix du mode transmission au détriment du mode fluorescence.

La figure 7.17 présente les spectres *EXAFS* du composé de référence $BiVO_4$ et du composé *BICOVOX.15%* trempé.

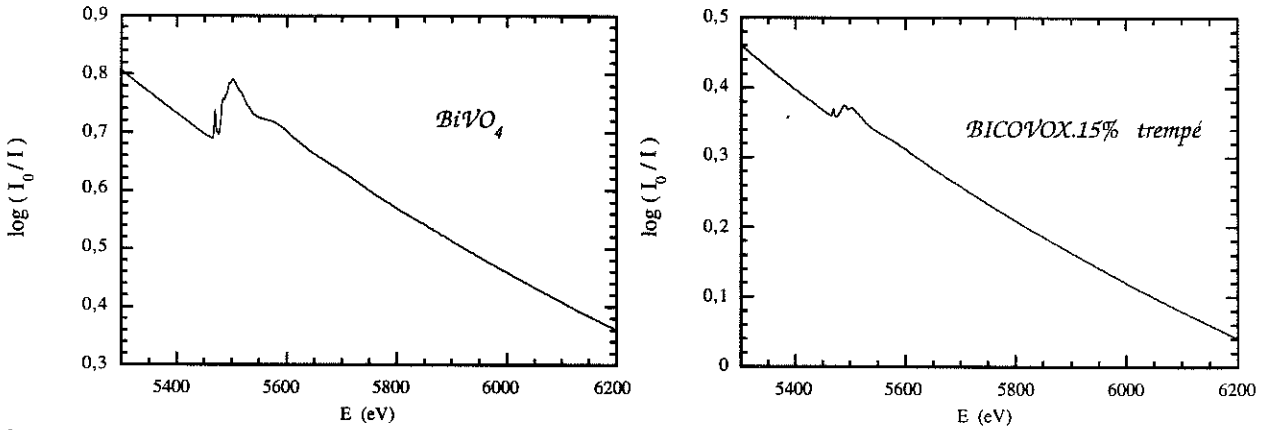


figure 7.17 : spectres *EXAFS* au seuil K du vanadium dans les composés *a*) $BiVO_4$ et *b*) *BICOVOX.15% trempé*.

Compte tenu de ces problèmes d'absorption, le choix de $BiVO_4$ comme composé de référence est satisfaisant, puisqu'il est préférable d'étudier la référence dans des *conditions similaires* à celles du composé inconnu.

La difficulté principale de ce traitement a donc été l'extraction des oscillations *EXAFS* compte tenu de la forte absorption du bismuth. L'extraction de ces oscillations a été menée à l'aide du programme *xafs* de D. Aberdam, qui a apporté des modifications permettant le traitement de ce *genre* de spectres.

Une procédure d'extraction a été définie afin de traiter tous les spectres dans les mêmes conditions. Pour cela, le préseuil a été ajusté par une fonction de Victoreen, la correction de Lengeler-Eisenberger a été appliquée, et l'absorption atomique a été décrite à l'aide d'une fonction de spline.

Sur la figure 7.18 sont représentés les spectres $k^2.\chi(k)$ de la référence et du composé *BICOVOX.15%* trempé.

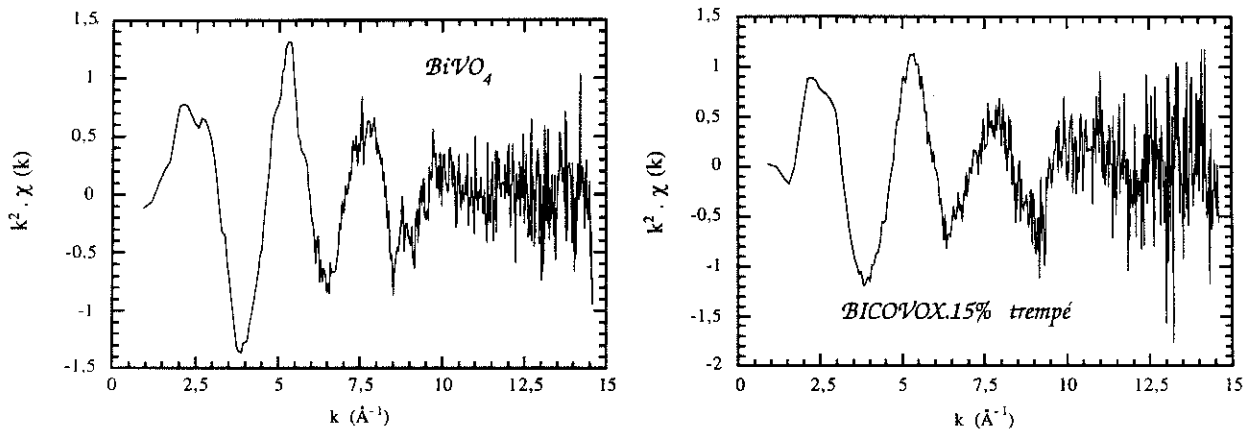


figure 7.18 : spectres $k^2.\chi(k)$ des composés $BiVO_4$ et *BICOVOX.15%* trempé.

L'oxygène étant un rétrodiffuseur léger, l'amplitude de rétrodiffusion est une fonction rapidement décroissante de k. Ceci explique la forte décroissance du signal *EXAFS* avec k. C'est pour cette raison que le spectre $\chi(k)$ a été multiplié par k^2 de façon à limiter l'amplification du bruit statistique, tout en gardant une résolution convenable pour la transformée de Fourier.

C.2.2. Transformées de Fourier

Toutes les transformées de Fourier ont été calculées dans un domaine compris entre k_{min} = 1,18 $Å^{-1}$ et k_{max} = 11,45 $Å^{-1}$, avec une fenêtre d'apodisation de *Kaiser* (τ = 4). Ces transformées de Fourier sont représentées sur la figure 7.19.

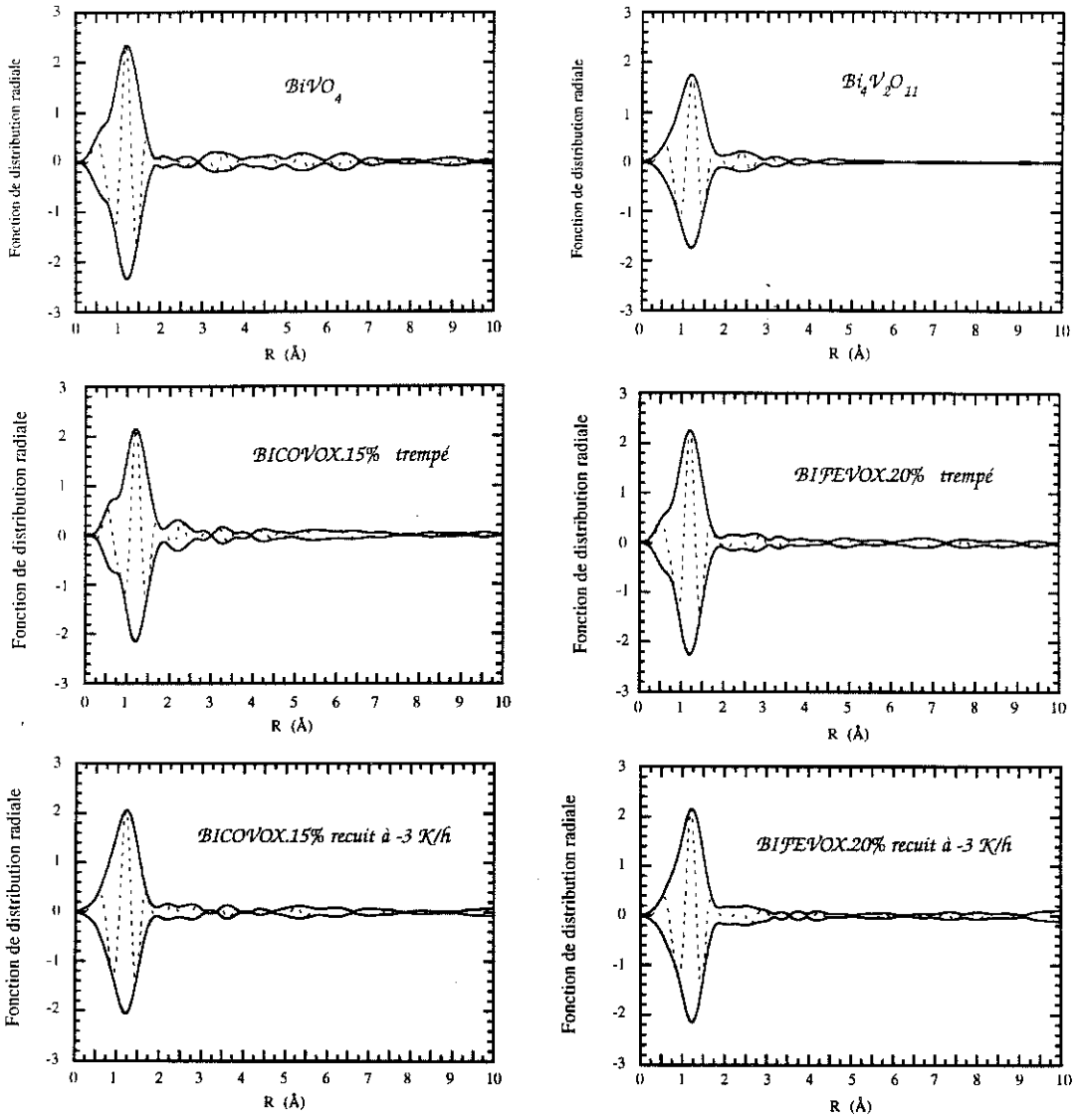
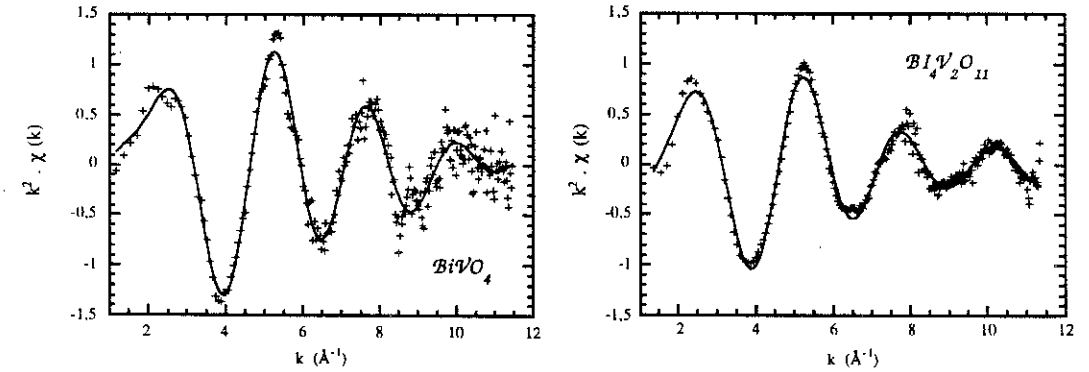


figure 7.19 : transformée de Fourier des spectres $k^2.\chi(k)$ des différents composés étudiés.

C.2.3. Transformées de Fourier inverses

Toutes les transformées de Fourier présentées précédemment ont été filtrées entre 0 et 1,9 Å, et les transformées de Fourier inverses ont été calculées. Ces T.F.$^{-1}$ sont représentées sur la figure 7.20. Le trait continu correspond au signal filtré.



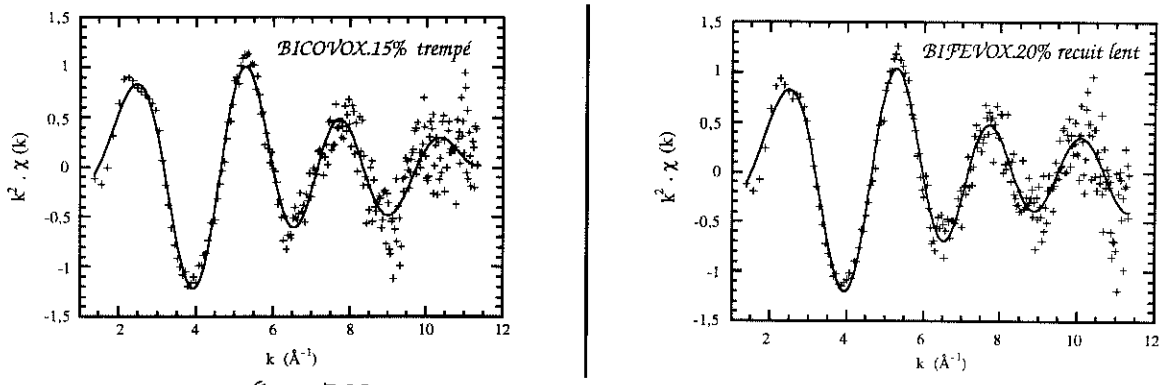


figure 7.20 : comparaison du signal filtré et des données brutes.

Les transformées de Fourier inverses suivent convenablement le signal expérimental, mais le bruit statistique est important aux grandes valeurs de k.

C.2.4. Simulation et affinement des modèles

C.2.4.1. Analyse de la référence

Un composé peut être pris comme une référence lorsque l'atome absorbeur se trouve dans un environnement *isotrope* de premiers voisins, c'est-à-dire avec $\mathcal{N}$ voisins à la même distance. Si tel est le cas, on peut alors extraire, de la référence, la phase et l'amplitude de rétrodiffusion expérimentales pour un couple absorbeur-rétrodiffuseur donné.

Pour le composé $BiVO_4$, nous avons vu précédemment que le vanadium se trouve en site tétraédrique distordu, puisque le cation V^{5+} est entouré de 2 voisins oxygène à la distance 1,69 Å et de 2 autres atomes d'oxygène à 1,77 Å [12]. Il faut donc vérifier que cette distorsion du site ne modifie pas profondément le spectre *EXAFS*.

Deux types d'ajustement ont été réalisés à partir du signal filtré de $BiVO_4$:

⇨ le premier en considérant un environnement tétraédrique *moyen*, c'est-à-dire 4 voisins à une distance moyenne de 1,73 Å.

⇨ le second en considérant les deux familles de voisins (ou 2 *couches*) dans la *première* sphère de coordinence.

Pour ces calculs, les phase et amplitudes théoriques de Mac Kale ont été utilisées pour le couple V-O à une distance moyenne de 1,75 Å.

La figure 7.21 montre les résultats obtenus dans les deux cas.

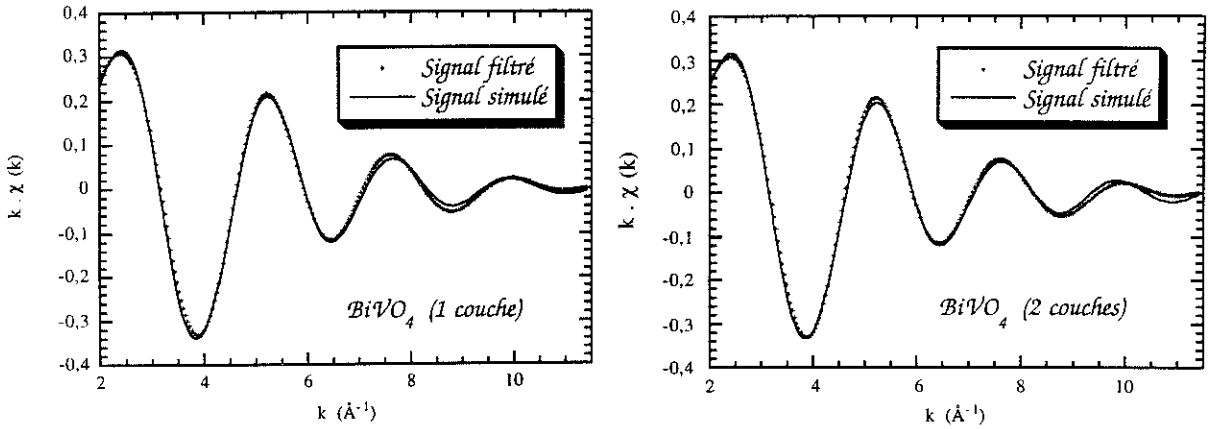


figure 7.21 : spectres expérimentaux et ajustements pour le composé $BiVO_4$.

Les résultats des ajustements à une et deux couches sont donnés dans les tableaux 7.2 et 7.3.

	$\mathcal{N}$ (oxygène)	σ (10^{-2}.Å)	$\mathcal{R}$ (Å)	ΔE_0 (eV)	Γ (Å^{-2})
$BiVO_4$	4 (fixé)	8,68	1,747	3,8	0,778

tableau 7.2 : résultats de l'ajustement à une couche sur le composé de référence $BiVO_4$.

	$\mathcal{N}_1$ (oxygène)	σ_1 (10^{-2}.Å)	$\mathcal{R}_1$ (Å)	$(\Delta E_0)_1$ (eV)	Γ_1 (Å^{-2})
$BiVO_4$	2 (fixé)	11,07	1,709	3,5	0,786
	$\mathcal{N}_2$ (oxygène)	σ_2 (10^{-2}.Å)	$\mathcal{R}_2$ (Å)	$(\Delta E_0)_2$ (eV)	Γ_2 (Å^{-2})
$BiVO_4$	2 (fixé)	5,52	1,766	3,5	0,786

tableau 7.3 : résultats de l'ajustement à deux couches pour le composé $BiVO_4$.

L'ajustement réalisé en considérant deux couches de premiers voisins autour du vanadium, donne des distances comparables à celles déterminées par Cox et coll. [12]. La différence dans les facteurs de Debye-Waller obtenus traduit des états de désordre différents pour les deux paires d'atomes. Si l'on moyenne ces facteurs de Debye-Waller et les distances issues de l'ajustement à deux couches, on trouve des résultats proches de ceux obtenus par un ajustement à une couche.

Entre les deux types d'affinements, les paramètres Γ et $\Delta E0$ obtenus sont presque identiques.

Compte tenu de ces résultats, on peut en déduire que la distorsion du site du vanadium est faible, et qu'il est entouré de quatre atomes d'oxygène situés à une distance moyenne de 1,747 Å. Cependant, cette situation moyenne devra être prise en compte pour les interprétations ultérieures.

Le site du vanadium étant considéré comme tétraédrique, on peut extraire la phase et l'amplitude de rétrodiffusion expérimentales pour le couple vanadium-oxygène. La figure 7.22 compare les phases et amplitudes théoriques (tables de Mac Kale) et expérimentales.

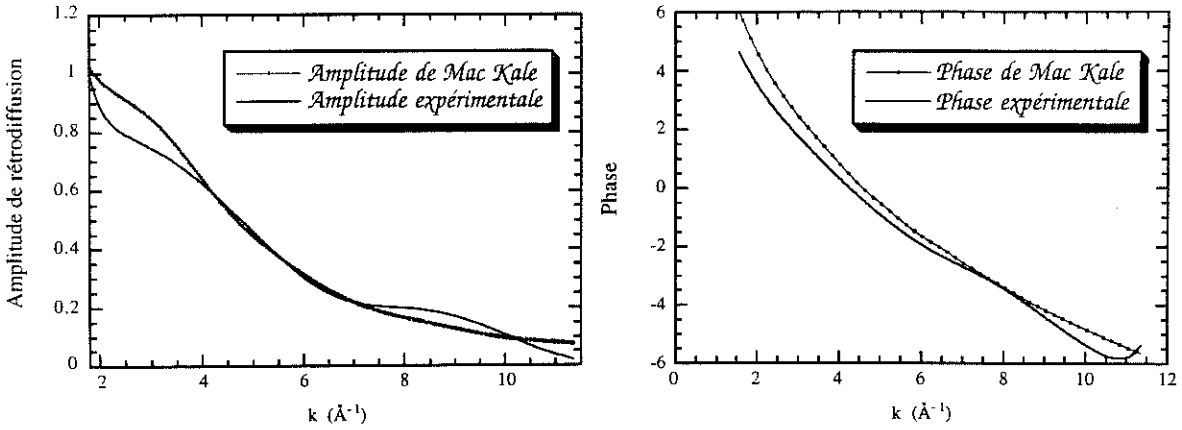


figure 7.22 : comparaison des phases et amplitudes théoriques et expérimentales.

C.2.4.2. Ajustement à une couche

Dans un premier temps, des ajustements ont été menés en considérant un environnement *moyen* à une couche, tel que celui décrit précédemment pour $BiVO_4$.

Les transformées de Fourier inverses ont été ajustées à partir du modèle moyen de $BiVO_4$. Seuls les paramètres N, σ, R et ΔE_0 ont été affinés, Γ étant fixé à la valeur obtenue sur le composé de référence. Les phase et amplitude extraites de $BiVO_4$ ont été utilisées pour la description complète du modèle.

Les erreurs indiquées pour les différents paramètres ont été obtenues à partir de la différence entre le signal brut et le signal filtré. Un *sigma moyen* constant sur tout le domaine en k a été déterminé. Le résidu donné dans le tableau correspond à la différence entre le modèle et le spectre filtré.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7.4. Les résidus sont donnés pour k compris entre **3 Å^{-1}** et **11,4 Å^{-1}**.

	BICOVOX.15% trempé	*BIFEVOX.20% trempé*	*BICOVOX.15% -3 K/h*	*BIFEVOX.20% -3 K/h*
N (oxygène)	*3,7± 0,4*	*3,8± 0,3*	*3,6± 0,3*	*3,7± 0,4*
σ (10^{-2}.Å)	*8,93± 1,13*	*8,72± 0,95*	*8,89± 1,15*	*8,70± 1,11*
R (Å)	*1,729± 0,010*	*1,734± 0,009*	*1,733± 0,011*	*1,736± 0,010*
ΔE_0 (eV)	*-1,4± 0,5*	*-1,2± 0,3*	*-1,3± 0,3*	*-0,8± 0,8*
Résidu (10^{-3})	*5,5*	*1,6*	*6,9*	*6,4*

tableau 7.4 : résultats des ajustements à une couche.

Les ajustements correspondants sont présentés sur la figure 7.23.

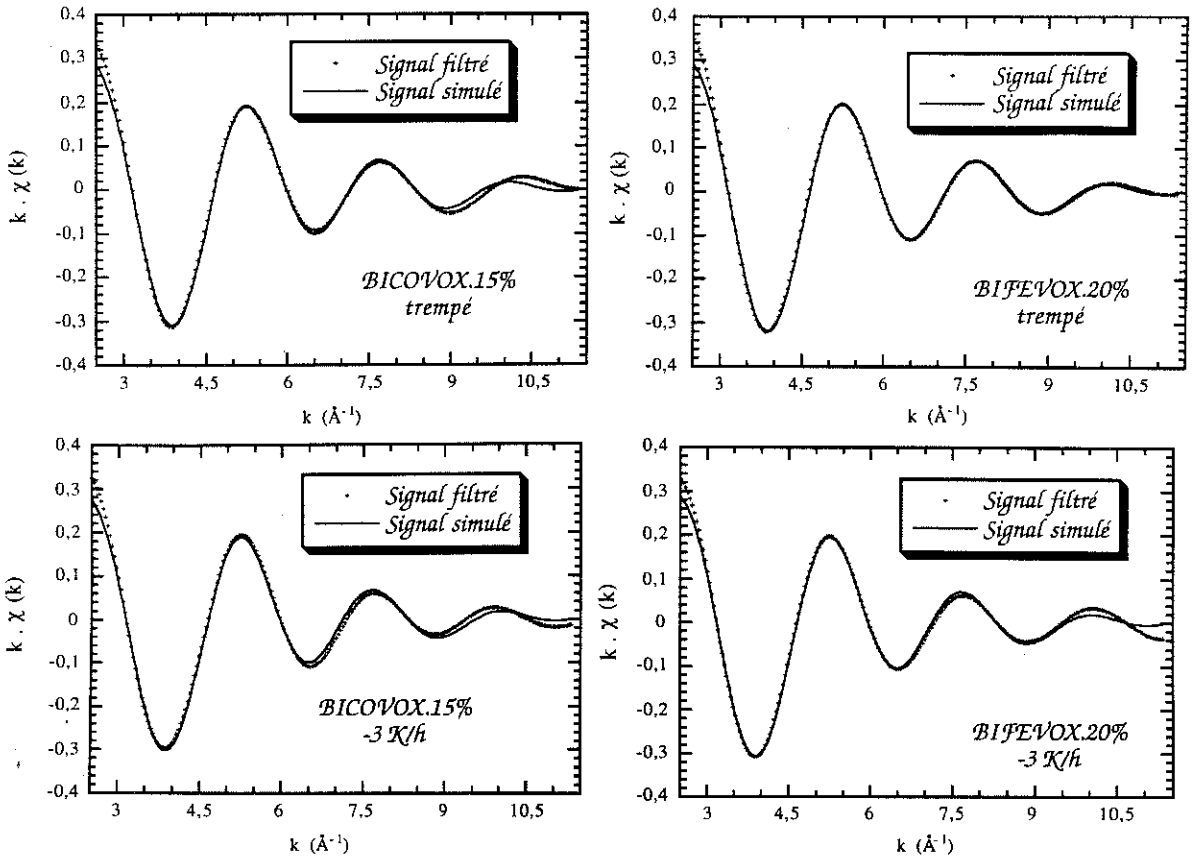


figure 7.23 : ajustements à une couche.

D'une façon synthétique, tous les composés présentent des environnements similaires, puisque les résultats obtenus montrent que le vanadium est probablement dans un environnement tétraédrique avec une distance moyenne V-O de l'ordre de 1,73 Å. Tous les facteurs de Debye-Waller affinés sont du même ordre de grandeur, indiquant que le désordre (thermique et statique) n'est pas plus important que dans le composé de référence pour lequel $\sigma = 8{,}68.10^{-2}$ Å.

Pour le composé $Bi_4V_2O_{11}$, les résultats de l'ajustement sont donnés dans le tableau 7.5, et la figure 7.24 compare l'ajustement et le signal filtré.

	$\mathcal{N}$ (oxygène)	σ (10^{-2}.Å)	$\mathcal{R}$ (Å)	ΔE_0 (eV)	Résidu (10^{-3})
$Bi_4V_2O_{11}$	3,5± 0,4	10,00± 1,15	1,737± 0,015	-1,5± 0,6	5,5

tableau 7.5 : résultats de l'ajustement à une couche pour le composé $Bi_4V_2O_{11}$.

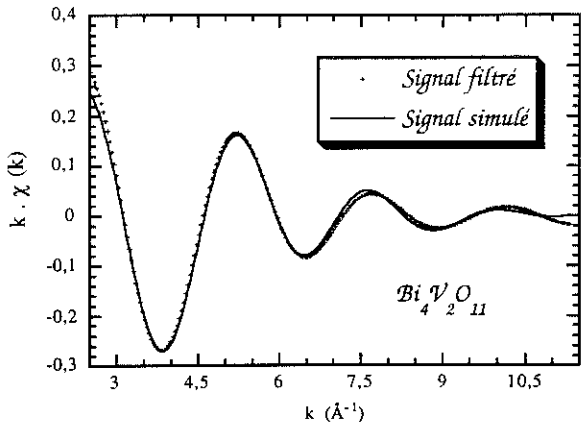


figure 7.24 : ajustements à une couche pour le composé $Bi_4V_2O_{11}$.

Pour le composé non substitué, le nombre de voisins est aussi de l'ordre de 4, avec la même distance V-O de 1,73 Å. Par contre, le facteur de Debye-Waller issu de l'ajustement est plus élevé que ceux trouvés précédemment pour les composés substitués au cobalt et au fer.

En conclusion, le vanadium possède un environnement *moyen tétraédrique* avec une distance V-O de 1,73 Å environ. Cependant, pour les deux composés refroidis lentement à *-3 K/h* au passage de la transition de phase, les ajustements ne sont pas aussi satisfaisants que pour les deux composés trempés. La comparaison du composé $Bi_4V_2O_{11}$ avec les composés substitués indique que le vanadium est toujours en site moyen tétraédrique, et que la substitution ne modifie pas le nombre de voisins.

C.2.4.3. Ajustement à deux couches

De façon à mettre en évidence une éventuelle distorsion du site, des ajustements à deux couches ont été effectués sur les différents composés.

Pour chacune des deux couches, Γ a été fixé à 0,778 $Å^{-2}$, et les phase et amplitude extraites de la référence $BiVO_4$ ont été utilisées.

Les résultats sont donnés dans le tableau 7.6. Les résultats sont issus des affinements des paramètres entre **3 $Å^{-1}$** et **11,4 $Å^{-1}$** pour les composés *trempés* et **3 $Å^{-1}$** et **10,6 $Å^{-1}$** pour les composés *refroidis lentement.*

	BICOVOX.15% trempé	BIFEVOX.20% trempé	BICOVOX.15% -3 K/h	BIFEVOX.20% -3 K/h
$\mathcal{N}_1$ (oxygène)	1,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2	0,8 ± 0,3	0,9 ± 0,3
σ_1 (10^{-2}.Å)	1,17 ± 11,40	3,63 ± 4,38	8,93 ± 4,62	4,24 ± 4,90
$\mathcal{R}_1$ (Å)	1,714 ± 0,021	1,703 ± 0,022	1,724 ± 0,041	1,733 ± 0,028
$(\Delta E_0)_1$ (eV)	-0,6 ± 0,7	-0,6 ± 0,6	-1,4 ± 0,7	-0,7 ± 0,8
$\mathcal{N}_2$ (oxygène)	3,3 ± 0,5	3,1 ± 0,4	2,8 ± 0,4	3,0 ± 0,4
σ_2 (10^{-2}.Å)	12,86 ± 1,56	10,29 ± 1,29	8,89 ± 1,42	10,75 ± 1,49
$\mathcal{R}_2$ (Å)	1,759 ± 0,018	1,763 ± 0,013	1,735 ± 0,012	1,740 ± 0,015
$(\Delta E_0)_2$ (eV)	-0,6 ± 0,7	-0,6 ± 0,6	-1,4 ± 0,8	-0,7 ± 0,8
Résidu (10^{-3})	2,4	0,5	3,1	5,7

tableau 7.6 : résultats de l'ajustement à deux couches.

Les représentations des ajustements sont données sur la figure 7.25.

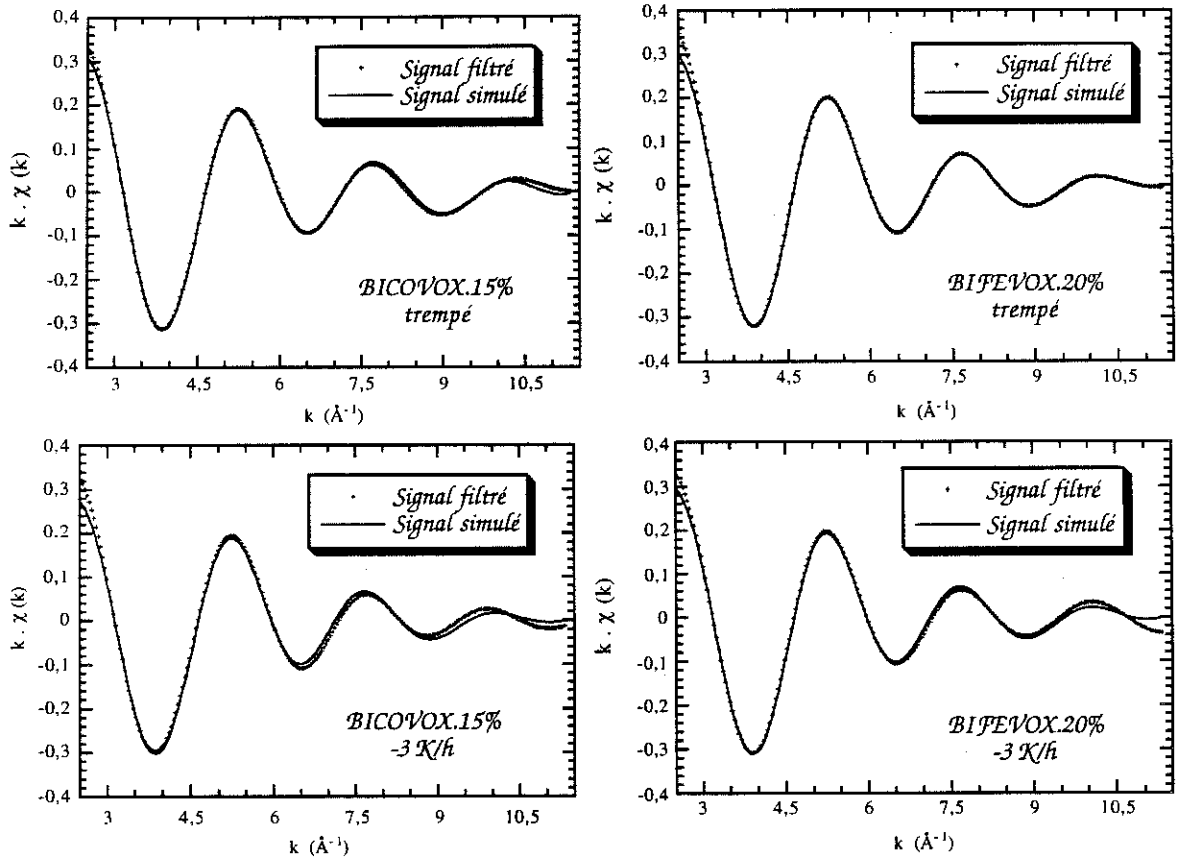


figure 7.25 : comparaison des ajustements à deux couches.

Dans tous les cas, l'ajustement à deux couches est meilleur que celui obtenu à une couche.

La somme $\mathcal{N}_1+\mathcal{N}_2$ des nombres de voisins est égale, dans l'ensemble des cas, à 4. On retrouve ainsi l'environnement à 4 voisins déterminé précédemment avec l'ajustement à une couche.

Pour les composés *trempés*, les ajustements donnent un voisin à une distance courte de l'ordre de 1,71 Å, avec un facteur de Debye-Waller faible, et trois autres à une distance plus longue de 1,76 Å, avec des facteurs de Debye-Waller élevés.

Pour les composés *recuits lentement*, on retrouve la configuration 1 voisin / 3 voisins, mais avec des distances plus proches (1,725 Å & 1,735 Å en moyenne), et des facteurs de Debye-Waller équivalents pour les quatre voisins.

Pour le composé $Bi_4V_2O_{11}$, les résultats de l'ajustement à deux couches sont donnés dans le tableau 7.7, et la figure 7.26 permet de comparer l'ajustement et le signal filtré.

	N_1 (oxygène)	σ_1 (10^{-2}.Å)	R_1 (Å)	$(\Delta E_0)_1$ (eV)	Résidu (10^{-3})
$Bi_4V_2O_{11}$	1,8± 0,2	7,07± 1,33	1,706± 0,011	-0,5± 0,5	3,2
	N_2 (oxygène)	σ_2 (10^{-2}.Å)	R_2 (Å)	$(\Delta E_0)_2$ (eV)	
$Bi_4V_2O_{11}$	2,0± 0,3	10,92± 1,57	1,818± 0,017	-0,5± 0,5	

tableau 7.7 : résultats de l'ajustement à deux couches pour le composé $Bi_4V_2O_{11}$.

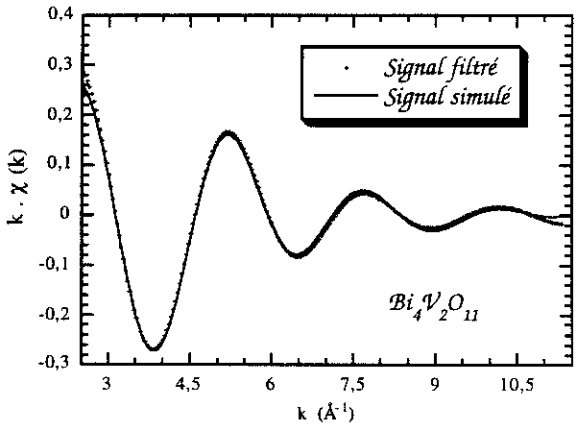


figure 7.26 : ajustement à deux couches sur le composé $Bi_4V_2O_{11}$.

Pour le composé $Bi_4V_2O_{11}$, on retrouve également en moyenne 4 voisins. Cependant, l'environnement obtenu par l'ajustement à deux couches est différent de celui trouvé précédemment. En effet, on trouve 2 voisins à une distance courte de 1,71 Å, et 2 autres voisins à 1,81 Å. Les facteurs de Debye-Waller déterminés pour les deux couches sont équivalents et assez élevés.

C.3. ✦ Conclusion

L'étude du *XANES* a permis de vérifier, par comparaison avec des spectres de référence, que le vanadium était bien dans un état d'oxydation 5+. De plus, l'absence de déplacement des seuils a montré que la valence ne changeait pas entre le composé non substitué, et les composés substitués au cobalt et au fer.

L'intégration du prépic, traduisant une non-centrosymétrie du site, a révélé une similarité des environnements du vanadium dans $BiVO_4$ et dans nos composés. Cette caractéristique a justifié le choix de $BiVO_4$ comme référence pour l'étude *EXAFS*.

L'étude *EXAFS* a montré qu'en moyenne, dans les *BIMEVOX*, le vanadium se trouvait en site tétraédrique, avec une distance V-O de 1,73 Å environ. Cet environnement ne semble pas dépendre de la substitution.

Un ajustement à deux couches a été effectué sur les différents composés substitués, et a mis en évidence un environnement formé d'un atome d'oxygène à une distance courte, et de trois autres à une distance plus longue (figure 7.27 *a* & *b*).

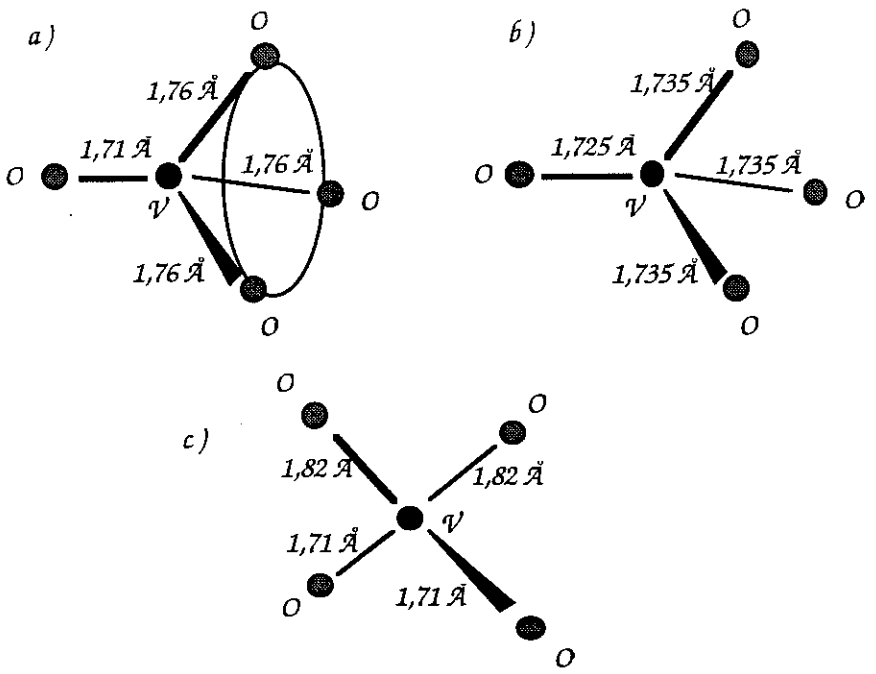


figure 7.27 : environnements déterminés *a*) sur les composés trempés, *b*) sur les composés recuits lentement, et *c*) sur le composé non-substitué $Bi_4V_2O_{11}$.

Pour les deux composés trempés, la différence des deux distances est de 0,05 Å environ, alors qu'elle n'est que de 0,01 Å pour les composés recuits lentement. Les traitements thermiques appliqués aux composés semblent donc avoir un effet direct sur l'environnement du vanadium.

Les facteurs de Debye-Waller varient également en fonction du traitement thermique. En effet, pour les composés trempés, le facteur σ affecté à l'atome le plus proche du vanadium est très faible, alors que celui attaché aux trois autres atomes d'oxygène est élevé. Avec un refroidissement lent, la disparité des valeurs des facteurs de Debye-Waller diminue. D'une façon générale, on remarque que les facteurs Debye-Waller sont plus faibles pour les atomes d'oxygène les plus proches du vanadium.

Conformément au chapitre *5*, un refroidissement lent au passage de la transition modifie l'état d'ordre dans la phase γ', en augmentant les longueurs de cohérence des domaines ordonnés. Ainsi, les échantillons *trempés* et les échantillons *recuits lentement* ne sont pas dans un même *état d'ordre.*

En supposant que les environnements du vanadium soient différents dans les domaines ordonnés, et dans la matrice désordonnée, l'*EXAFS*, intéressant pour sa grande sélectivité, ne *voit* pourtant qu'une *situation moyenne*, correspondant à la superposition des deux états.

Par conséquent, l'environnement obtenu sur les deux composés trempés pourrait refléter une situation désordonnée telle qu'elle est en phase γ. La diffusion de l'oxygène pourrait s'effectuer par rotation des trois atomes d'oxygène autour d'un axe passant par le quatrième atome (cercle schématisé sur la figure 7.27 *a*).

En relation avec les cartes de densité obtenues dans le chapitre *6*, on peut envisager que les trois atomes décrivant une rotation sur un cercle sont en fait les atomes d'oxygène O(2) et O(3) de la structure.

Les densités nucléaires allongées observées autour des sites O(2) et O(3) présentées dans la chapitre *6* peuvent être décomposées en 10 sites distincts comme l'indique la figure 7.28.

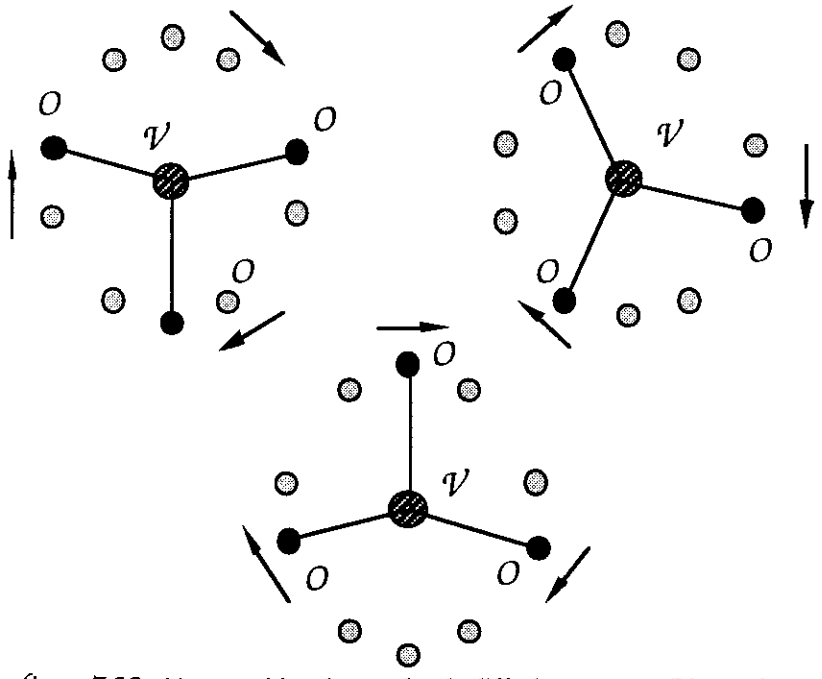


figure 7.28 : décomposition des cercles de diffusion en sauts élémentaires.

Si on considère que les synthèses de Fourier obtenues à partir du modèle structural moyen, représentent une superposition des différents environnements du vanadium, on peut décomposer le *cercle de diffusion* en 10 positions possibles pour les atomes d'oxygène.

Les résultats d'*EXAFS* peuvent donc être interprétés en terme de rotation des trois atomes d'oxygène O(2) et O(3) sur 10 positions possibles (figure 7.28). On serait ainsi dans un cas de diffusion corrélée des anions O^{2-}.

Dans les composés refroidis lentement, où la proportion d'ordre est plus importante, l'environnement moyen obtenu est une superposition des environnements présents dans les domaines ordonnés et de ceux présents dans la matrice désordonnée.

Pour le composé $Bi_4V_2O_{11}$, l'ajustement à deux couches a révélé un environnement différent formé par deux atomes d'oxygène à 1,71 Å et deux autres à 1,81 Å (figure 7.27 *c*). On observe encore que les deux atomes les plus proches du vanadium sont ceux dont les facteurs de Debye-Waller sont les plus faibles.

Cet environnement, plus rigide, pourrait être la raison de la conductivité ionique plus faible observée, à température ambiante, sur le composé non substitué.

D. Etude au seuil L_{III} du bismuth

D.1. ✦ Etude des spectres XANES

D.1.1. Visualisation des spectres

Les spectres *XANES* ont été enregistrés sur les composés de référence $NaBiO_3$, $BaBiO_3$, $BiVO_4$, et sur les échantillons *BICOVOX.15%* trempé, *BICOVOX.15%* recuit à *-3 K/h*, *BIFEVOX.20%* trempé, et enfin *BIFEVOX.20%* recuit à *-3 K/h*.

Ces spectres normalisés sont présentés sur la figure 7.29.

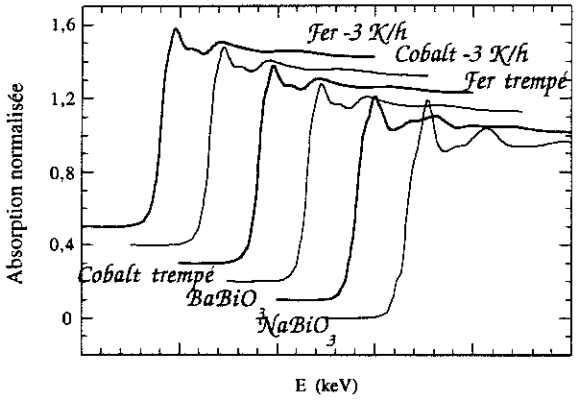


figure 7.29: spectres *XANES* des différents composés.

D.1.2. Confirmation de la valence 3+ du bismuth

La structure des seuils des composés $BiVO_4$, $NaBiO_3$, $BaBiO_3$, et *BICOVOX.15%* trempé est présentée sur la figure 7.30.

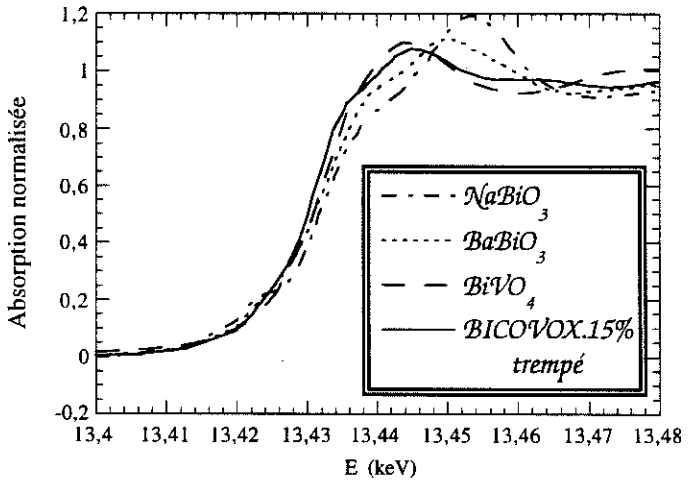


figure 7.30: déplacement du seuil en fonction du degré d'oxydation de l'atome absorbeur.

Dans le composé $NaBiO_3$, le bismuth a un degré d'oxydation *5+*. Dans le composé $BaBiO_3$, le bismuth occupe deux sites cristallographiques distincts, avec une valence différente sur chacun d'eux : valence *5+* sur l'un, et *3+* sur l'autre [17]. Dans le composé $BiVO_4$, le bismuth est dans un état d'oxydation *3+* [12].

Le paragraphe *A.3.1.* de ce chapitre a montré que le seuil se déplaçait vers les hautes énergies lorsque la valence de l'atome absorbeur augmentait. La figure 7.30 confirme ce comportement. En effet, les structures du seuil se déplacent vers les hautes énergies lorsque l'on passe successivement du composé *BICOVOX.15%*, à $BiVO_4$ (valence *3+*), à $BaBiO_3$ (mélange de valences *3+* et *5+*), et à $NaBiO_3$ (valence *5+*). Les structures du seuil de $BiVO_4$ sont très proches de celles du composé *BICOVOX.15%*.

Le tableau 7.7 donne la position du seuil et la valence des différents composés. La position du seuil est donnée par rapport à l'énergie de référence E_0 = 13418,6 eV.

Composés	*Position du seuil (eV)*	*Valence*
$NaBiO_3$	*35*	*5+*
$BaBiO_3$	*31*	*3+ & 5+*
$BiVO_4$	*25*	*3+*
BICOVOX.15% trempé	*27*	-
BIFEVOX.20% trempé	*27*	-
BICOVOX.15% refroidi à -3 K/h	*26*	-
BIFEVOX.20% refroidi à -3 K/h	*27*	-

tableau 7.7 : positions du seuil et valence des différents composés.

La structure des seuils des composés substitués se rapproche plus de celle du seuil du composé $BiVO_4$, que de celle des autres composés de valence moyenne plus élevée. Il semble donc que le bismuth ait un degré d'oxydation *3+*.

Malgré le degré d'oxydation différent de celui de nos échantillons, le composé $NaBiO_3$ sera tout de même pris comme référence pour l'étude *EXAFS*. En effet, c'est le seul qui possède un atome de bismuth en site octaédrique peu distordu. Le composé $BaBiO_3$ présente deux sites de bismuth, et dans $BiVO_4$, le bismuth est entouré des 4 paires d'atomes d'oxygène à des distances toutes différentes.

D.2. ✦ Etude des spectres EXAFS

D.2.1. Visualisation des spectres et extraction des oscillations EXAFS

Au seuil L_{III} du bismuth, les mesures d'absorption ont été effectuées en mode *transmission*. La figure 7.31 présente les spectres *EXAFS* obtenus sur le composé de référence $NaBiO_3$ et sur l'échantillon de *BICOVOX.15%* trempé.

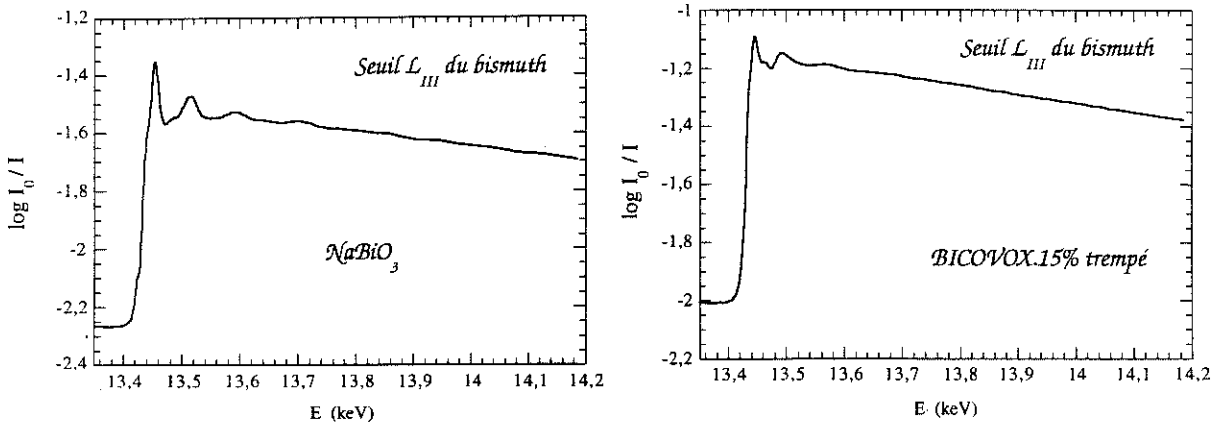


figure 7.31 : spectres *EXAFS* au seuil L_{III} du bismuth.

L'extraction des oscillations *EXAFS* a été réalisée avec le programme *xafs*.

Une procédure d'extraction a été établie et appliquée à l'ensemble des spectres à traiter. Le préseuil a été ajusté par une droite, et l'absorption atomique par une fonction de spline.

La figure 7.32 présente les spectres $k^2.\chi(k)$ de la référence et du composé *BICOVOX.15%* trempé.

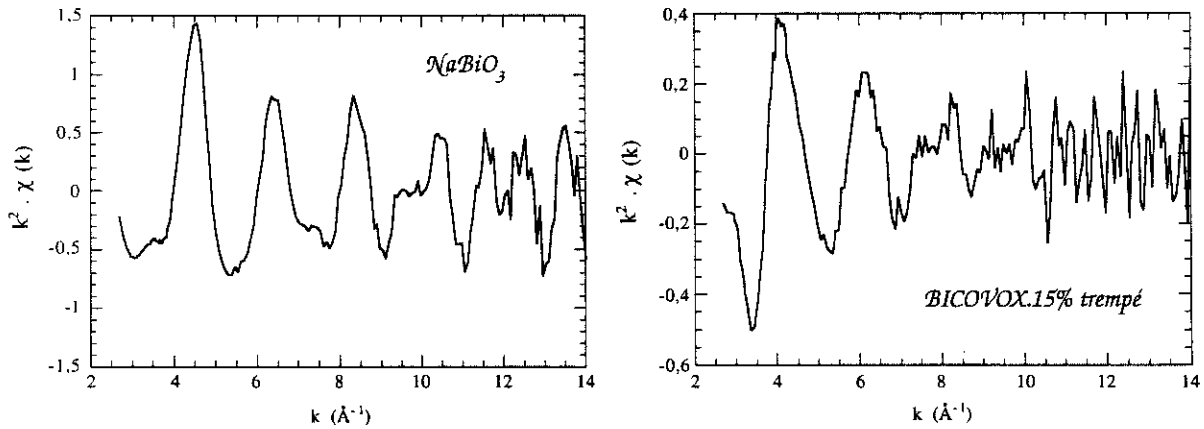


figure 7.32 : spectres $k^2.\chi(k)$ des composés $NaBiO_3$, et *BICOVOX.15% trempé*.

D.2.2. Transformées de Fourier

Les transformées de Fourier des spectres $k^2.\chi(k)$ ont été calculées entre 2,7 $Å^{-1}$ et 14,0 $Å^{-1}$, avec une fenêtre de *Kaiser* ($\tau = 4$) (figure 7.33).

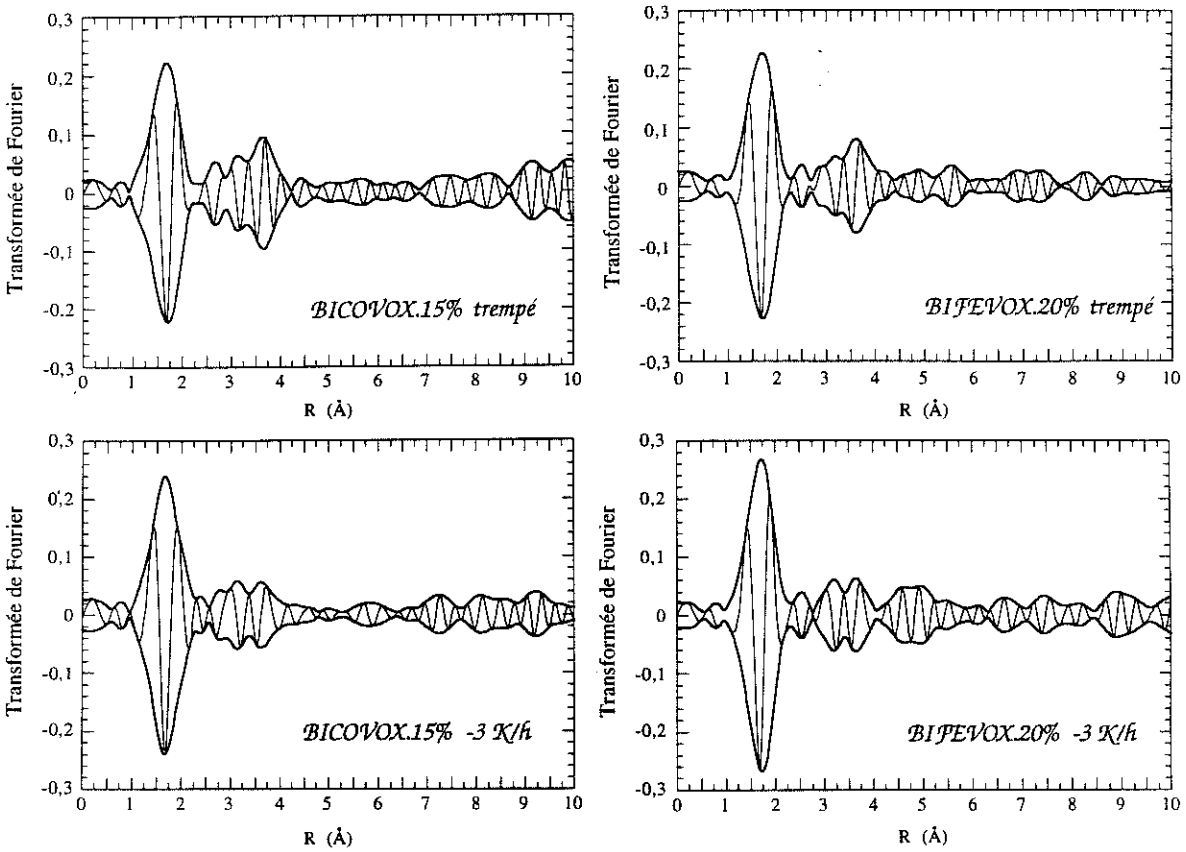


figure 7.33 : transformée de Fourier des spectres $k^2.\chi(k)$ des différents composés étudiés.

Une différence apparaît entre les transformées de Fourier des composés trempés et celles des composés refroidis lentement. En effet, les transformées de Fourier des composés trempés présentent, entre 2 et 4 Å, des pics de seconds voisins plus intenses.

La figure 7.34 présente la *simulation* de la fonction de distribution radiale obtenue sur le composé $Bi_4V_2O_{11}$ (la figure de droite est un agrandissement).

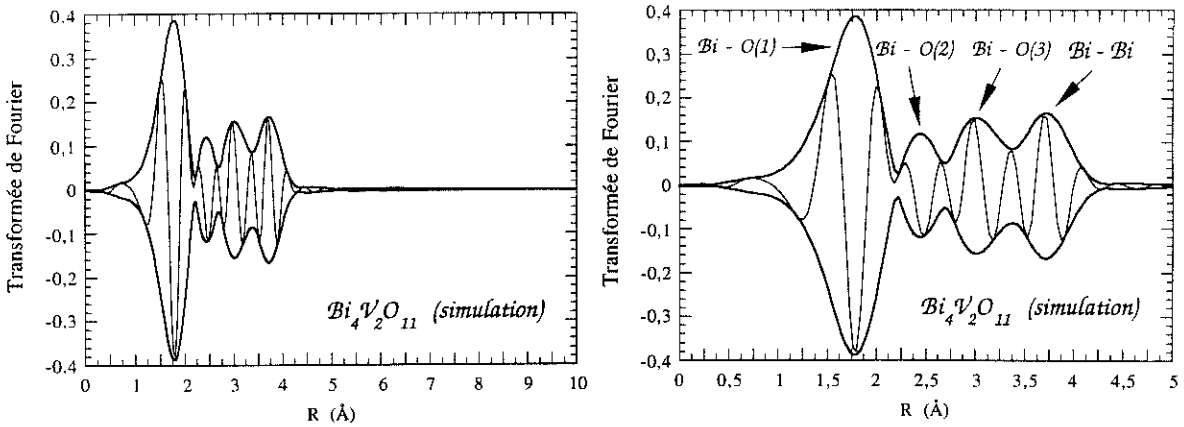


figure 7.34: simulation de la transformée de Fourier du composé $Bi_4V_2O_{11}$.

Le modèle structural de la phase γ-$Bi_4V_2O_{11}$, défini par E. Pernot et coll., a permis de calculer les distances Bi-O(1), Bi-O(2), Bi-O(3) et Bi-Bi [10]. Un spectre *EXAFS* a été simulé à partir des nombres de voisins donnés par le modèle et des distances correspondantes.

En prenant le figure 7.34 comme référence, on reconnaît, sur la figure 7.33, les pics correspondant aux différents couples d'atomes. On remarque que le pic lié à la distance Bi-Bi, est moins visible sur les composés refroidis lentement, que sur les composés trempés.

Dans les composés recuits à *-3 K/h*, on a une superposition d'un état ordonné, i.e. les domaines, et d'un état désordonné, i.e. la matrice de type phase γ. On peut supposer que dans chacun des deux états, les environnements cationiques soient différents.

Par conséquent, dans les composés refroidis lentement, l'*EXAFS* moyenne les deux types d'environnements, et l'information résultante est médiocre. En revanche, dans les composés trempés, le seul type d'environnement moyen est présent et permet d'avoir une information à plus longue distance.

Finalement, le refroidissement lent entraîne des distorsions locales qui empêchent de collecter une information à longue distance.

D.2.3. Simulation

Dans les traitements qui vont être présentés ici, le calcul des transformées de Fourier a été limité au domaine **2,7 $Å^{-1}$ - 11,3 $Å^{-1}$**. Des ajustements ont été menés sur les transformées de Fourier inverses calculées entre 0,6 Å et 2,3 Å.

D.2.3.1. Analyse de la référence

Le composé $NaBiO_3$ est constitué de cations Bi^{5+} en sites octaédriques. Afin de déterminer le paramètre Γ correspondant au libre parcours moyen du photoélectron, un ajustement du spectre filtré a été fait. Les phase et amplitude de Mac Kale pour le couple Bi-O ont été utilisées.

La figure 7.35 présente le résultat de cet ajustement.

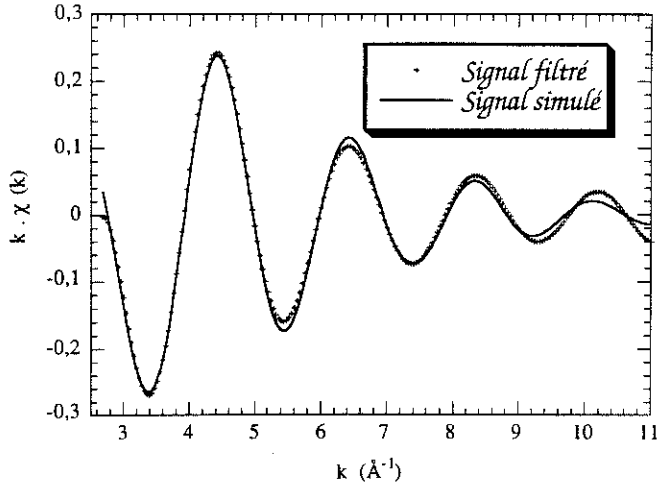


figure 7.35 : ajustement à une couche pour la référence $NaBiO_3$.

Pour cet ajustement, le nombre de voisins a été *fixé* à 6, et les paramètres σ, Γ, R et ΔE_0 ont été affinés. Leurs valeurs à l'issue de l'ajustement sont données dans le tableau 7.8.

	$\mathcal{N}$ (oxygène)	σ (10^{-2}.Å)	Γ (Å-2)	$\mathcal{R}$ (Å)	ΔE_0 (eV)
$NaBiO_3$	6 (fixé)	8,54	0,812	2,125	2,6

tableau 7.8 : résultats de l'ajustement à une couche sur le composé de référence $NaBiO_3$.

L'accord entre le signal filtré et le signal simulé étant correct, les phase et amplitude expérimentales ont été extraites de la référence (figure 7.36).

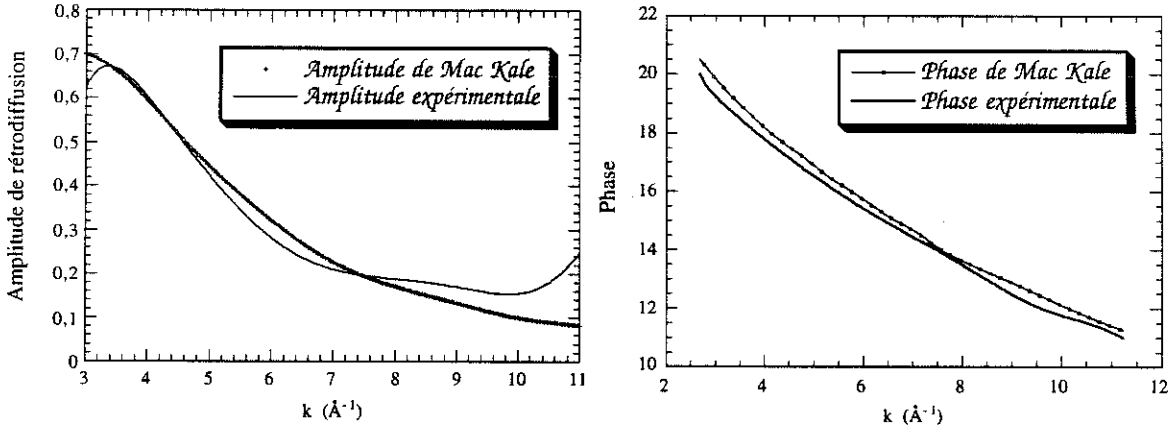


figure 7.36 : comparaison des phases et amplitudes théoriques et expérimentales.

Les phase et amplitude expérimentales suivent convenablement l'évolution des phase et amplitudes de Mac Kale. Cependant, aux valeurs extrêmes de k, des variations sont visibles, correspondant à l'ajustement imparfait du modèle sur le spectre filtré (figure 7.35).

De façon à vérifier que ces écarts ne faussent pas les résultats, les ajustements qui vont être présentés ont été obtenus en utilisant les phases et amplitudes théoriques (Mac Kale) et expérimentales.

D.2.3.2. Ajustement à une couche

Les transformées de Fourier inverses ont été ajustées à partir d'un modèle octaédrique. Seuls les paramètres N, σ, R et ΔE_0 ont été affinés, Γ étant fixé à 0,812 $Å^{-2}$, valeur obtenue sur le composé $NaBiO_3$.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 7.9, et sont issus de l'affinement des paramètres entre **3,6 $Å^{-1}$** et **10,2 $Å^{-1}$**. Les indices *MK* ou *exp* correspondent aux ajustements menés respectivement avec les phases et amplitudes de Mac Kale ou expérimentales.

	BICOVOX.15% trempé	*BIFEVOX.20% trempé*	*BICOVOX.15% -3 K/h*	*BIFEVOX.20% -3 K/h*
N_{exp} *(oxygène)*	3,0	2,3	2,6	2,6
σ_{exp} $(10^{-2}.Å)$	11,81	10,50	10,78	10,21
R_{exp} $(Å)$	2,221	2,213	2,215	2,220
$(\Delta E_0)_{exp}$ (eV)	0,9	0,4	0,3	1,3
Résidu (10^{-3})	3,8	4,5	7,4	3,7
N_{MK} *(oxygène)*	2,9	2,3	2,5	2,6
σ_{MK} $(10^{-2}.Å)$	11,87	10,77	10,79	10,46
R_{MK} $(Å)$	2,218	2,210	2,214	2,216
$(\Delta E_0)_{MK}$ (eV)	3,5	3,0	3,1	3,9
Résidu (10^{-3})	3,2	4,1	3,9	3,5

tableau 7.9 : résultats des ajustements à une couche.

La figure 7.37 compare les ajustements obtenus sur les différents composés.

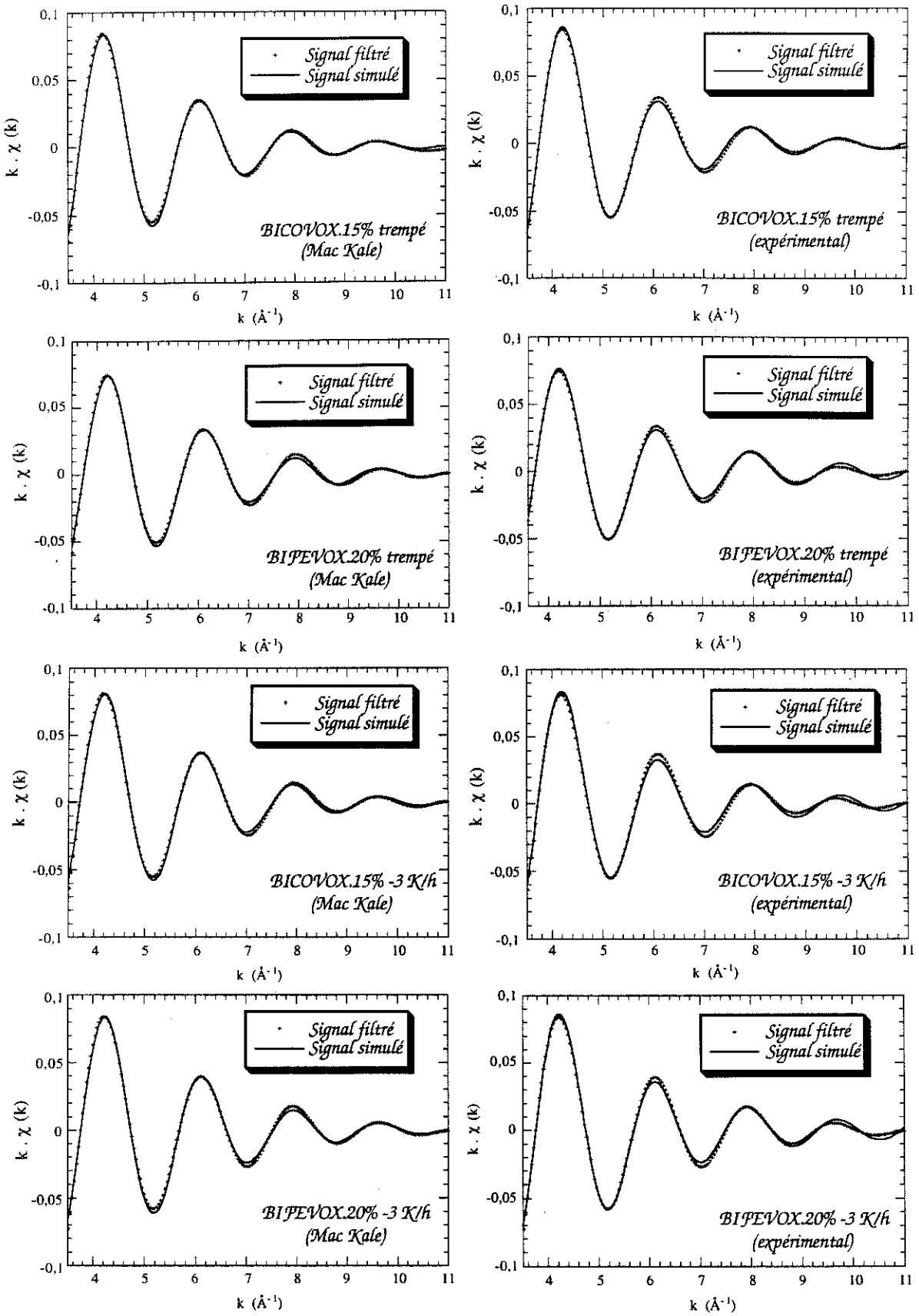


figure 7.37 : comparaison des ajustements à une couche.

Les résultats obtenus à l'issue de l'ajustement sont indépendants du choix des phases et amplitudes (Mac Kale ou expérimentales), puisque les paramètres σ, N et R ne varient pratiquement pas.

Cependant, les résidus montrent que les ajustements sont meilleurs lorsque l'on utilise les amplitude et déphasage théoriques. Il semble donc que l'imperfection du modèle utilisé pour le composé de référence $NaBiO_3$ introduise de petites distorsions. La comportement oscillant de l'amplitude expérimentale aux grandes valeurs de k entraîne un mauvais ajustement du modèle.

L'ensemble des résultats obtenus par exploitation des oscillations *EXAFS* donne schématiquement 2,5 premiers voisins oxygène à 2,22 Å. Les facteurs de Debye-Waller correspondants sont assez élevés, et de l'ordre de 0,1 Å (figure 7.38).

Comme cela a été détaillé dans le chapitre *6*, le modèle cristallographique moyen décrit dans le groupe d'espace *I4/mmm*, place les atomes de bismuth aux sommets de pyramides dont la base est formée par 4 atomes d'oxygène O(1) (feuillets Bi_2O_2). L'affinement effectué dans le chapitre *6* confirme que les distances moyennes Bi-O(1) sont de l'ordre de 2,33 Å environ (figure 7.38) [10,18-19].

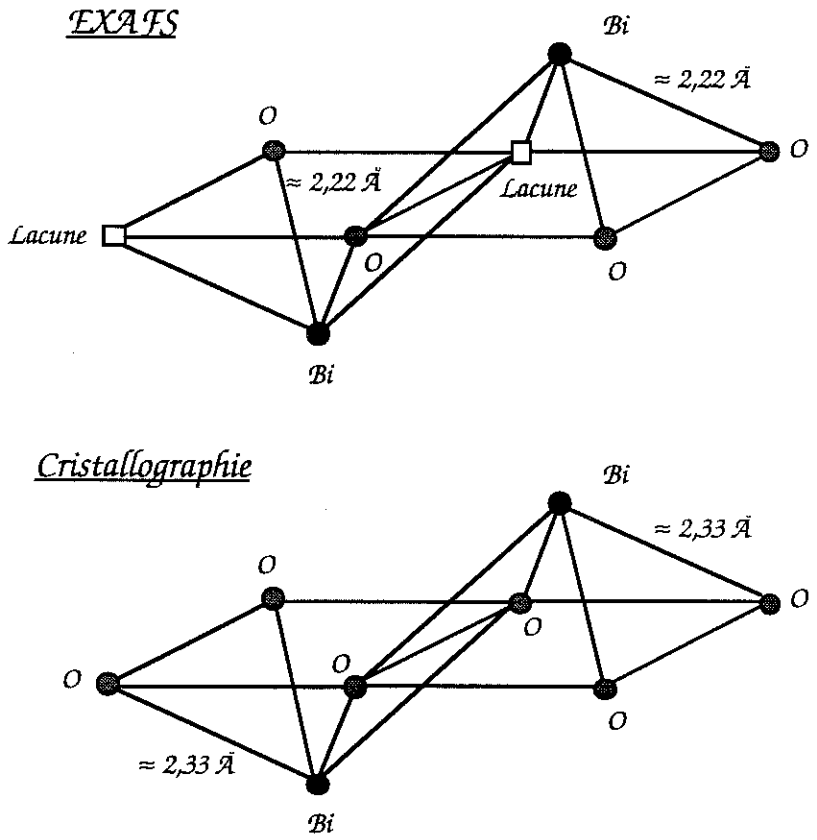


figure 7.38 : environnements du bismuth dans les feuillets Bi_2O_2.

Par conséquent, l'*EXAFS* donne un nombre de premiers voisins faible, avec une distance Bi-O *courte*, et des facteurs de Debye-Waller élevés. Par rapport au modèle cristallographique, on détermine un taux d'occupation de 2/3 des atomes d'oxygène O(1) sur leur site.

L'affinement de structure effectué dans le chapitre *6* a montré que les couches Bi_2O_2 n'étaient pas lacunaires en oxygène. De plus, la faible conductivité ionique mesurée selon l'axe $\vec{c}$ confirme une faible concentration de défauts (lacunes) permettant la migration des anions O^{2-} à travers ces couches.

Deux types d'arguments peuvent être envisagés pour expliquer ces résultats :

⇨ il y a tout d'abord le choix de la référence. Dans nos composés, l'environnement de premiers voisins du bismuth est peu commun. Une référence telle que le composé Bi_2MoO_6, qui possède également des couches Bi_2O_2, aurait été préférable.

⇨ la seconde possibilité concerne une éventuelle *distorsion* du site. En effet, une analyse *EXAFS classique* peut parfois aboutir à des résultats trop différents par rapport à ceux donnés par la cristallographie. En effet, lorsque l'environnement de l'atome absorbeur est distordu, la distribution gaussienne de distances peut artificiellement diminuer le nombre de voisins et la distance absorbeur-rétrodiffuseur. Pour *remédier* à cette situation, on peut utiliser un développement anharmonique utilisant la *méthode des cumulants*, ou modifier la distribution de distances.

Des essais ont donc été menés dans ce sens.

D.2.3.3. Distribution asymétrique de distances

Dans la chaîne de programmes "*EXAFS pour le MAC*" développée par A. Michalowicz, on trouve le logiciel *Midnight special* qui permet de décrire un modèle en utilisant une distribution *asymétrique* de distances.

Cette distribution asymétrique est obtenue par convolution d'une distribution gaussienne et d'une fonction exponentielle décroissante. La formule *EXAFS* se réécrit alors sous la forme donnée dans la figure 7.39 (entête du programme *Midnight special*).

The command New Simulation works like in ROUND MIDNIGHT

Assymetric distribution : $P(r) = \frac{1}{s}\exp(-\frac{r - R_i}{s_i})$ $r \geq R_i$

$k\chi(k) = S_0^2 \sum_i F_i G_i$ $\qquad \overline{R_i} = R_i + s_i$

$$F_i = N_i A_i(k_i)\exp(-2\sigma_i^2 k_i^2 - \frac{2(R_i+s_i)}{\lambda})$$

$$G_i = \frac{[1 + 2k_i s_i.\mathrm{cotg}(2k_i R_i + \Phi_i(k_i)]}{[4k_i^2 s_i^2 + 1](R_i + s_i)^2}\sin(2k_i R_i + \Phi_i(k_i))$$

figure 7.39 : formule *EXAFS* modifiée pour une distribution asymétrique de distances.

Des ajustements des spectres filtrés ont été effectués en utilisant cette distribution asymétrique de distance. Comme il est précisé dans la figure 7.39, la véritable distance absorbeur-rétrodiffuseur est donnée par la somme de la distance R affinée et du paramètre d'asymétrie s.

Comme on l'a vu précédemment, le choix des phase et amplitude ne modifie pas les résultats finaux. Cependant, les phase et amplitude expérimentales introduisant de petites distorsions, on a préféré utiliser les déphasage et amplitude de Mac Kale. Γ a été fixé à 0,812 $Å^{-2}$.

De façon à limiter le nombre de degrés de liberté, le nombre de voisins a été fixé à la valeur cristallographique, c'est-à-dire 4. L'ajustement simultané de trois paramètres d'amplitude pourrait aboutir à de fausses solutions. Le tableau 7.10 présente les résultats obtenus à l'issue de l'ajustement des spectres entre **3,6 Å^{-1}** et **10,2 Å^{-1}**.

	BICOVOX.15% trempé	*BIFEVOX.20% trempé*	*BICOVOX.15% -3 K/h*	*BIFEVOX.20% -3 K/h*
σ (10^{-2}.Å)	*9,43*	*7,11*	*7,95*	*7,00*
$\mathcal{R}$ (Å)	*2,142*	*2,137*	*2,139*	*2,145*
s (Å)	*0,139*	*0,188*	*0,162*	*0,163*
ΔE_0 (eV)	*5,0*	*5,7*	*5,2*	*6,2*
$\mathcal{R}_{moy}$ (Å)	*2,281*	*2,325*	*2,301*	*2,308*
Résidu (10^{-3})	*1,6*	*2,8*	*2,6*	*3,3*

tableau 7.10 : résultats des ajustements effectués avec une distribution asymétrique de distances.

La figure 7.40 présente les résultats de l'ajustement à une couche.

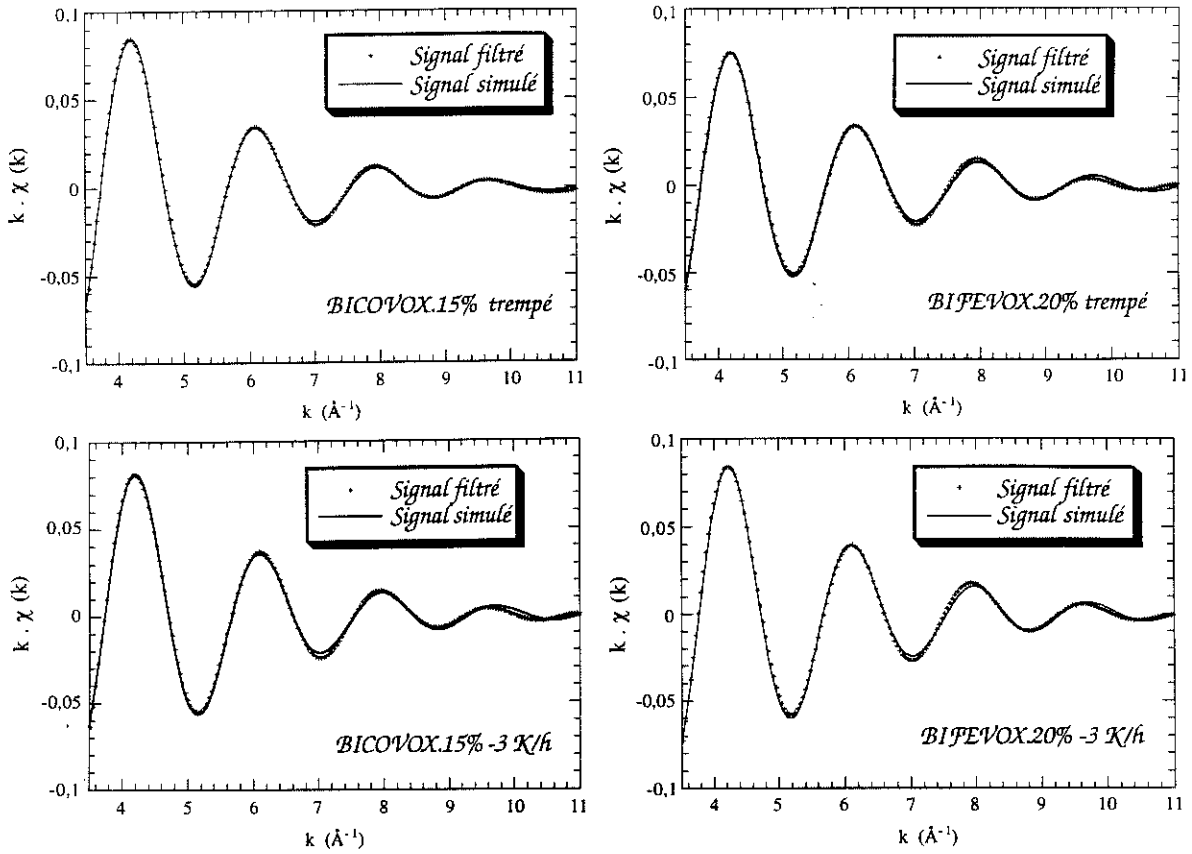


figure 7.40 : comparaison des spectres filtrés et des spectres calculés à partir d'une distribution asymétrique de distances.

Dans l'ensemble, les résultats sont meilleurs que ceux obtenus précédemment avec une distribution gaussienne de distances (tableau 7.9).

Le paramètre d'asymétrie s donne le degré de distorsion du site cristallographique occupé par les cations Bi^{3+}. En moyenne, ce paramètre est de l'ordre de 0,16 Å, ce qui est élevé.

La distance moyenne, égale à la somme de s et R (distance affinée), est proche de 2,30 Å. Il semble donc que la description asymétrique permette de retrouver une distance proche de la distance cristallographique. Les facteurs de Debye-Waller obtenus à l'issue de l'ajustement sont plus faibles que ceux affinés précédemment.

La figure 7.41 présente une simulation menée avec une distribution gaussienne de distance, et les paramètres issus de l'ajustement avec une distribution asymétrique.

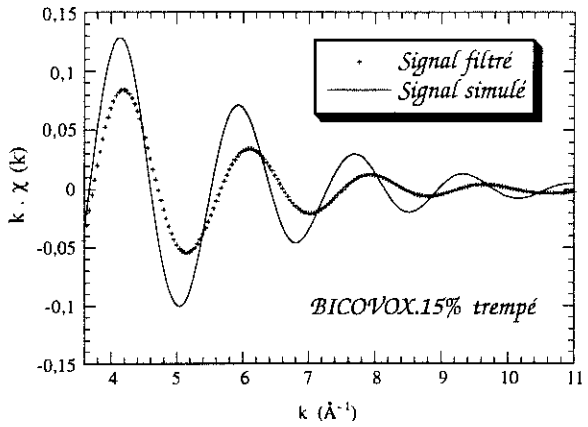


figure 7.41 : simulation d'une distribution gaussienne des distances.

La figure 7.41 met en évidence l'effet de la distribution asymétrique de distance par le mauvais accord entre la simulation et le spectre filtré.

D.3. ✦ Conclusion

La formule *EXAFS* classique utilise une distribution gaussienne de distances. Les ajustements menés à l'aide de cette description ont donné un nombre de premiers voisins faible et une distance Bi-O courte comparativement aux résultats donnés par la cristallographie.

En revanche, la description par une distribution asymétrique permet de retrouver la distance cristallographique attendue. Cependant, le paramètre d'asymétrie s correspondant est élevé puisqu'il vaut 0,16 Å environ.

D'après les résultats du chapitre *6*, l'environnement du bismuth semble très stable puisque les densités nucléaires observées sont très peu déformées. En revanche, les affinements de la structure moyenne par diffraction des rayons X ne donnent des résultats corrects que dans la mesure où le site cristallographique du bismuth est éclaté [18,19].

Dans ces conditions, le paramètre d'asymétrie s élevé pourrait être à l'origine :

- d'une distorsion du site du bismuth ;
- de la superposition de plusieurs environnements réguliers, mais avec une distribution des distances Bi-O. On ferait alors une moyenne statistique sur les différents sites.

Il est difficile de juger de la réalité physique des deux modèles, puisque subsiste toujours le problème de la référence peut-être mal adaptée à notre étude.

E. EXAFS au seuil K du fer

E.1. ✦ Visualisation des spectres et extraction des oscillations EXAFS

Les spectres *EXAFS* ont été enregistrés sur le composé de référence γ-FeOOH, et sur les échantillons de *BIFEVOX.20%* trempé, et de *BIFEVOX.20%* refroidi à *-3 K/h*.

Les données ont été collectées en mode transmission sur le composé de référence, et en mode fluorescence sur les échantillons de *BIFEVOX.20%*. La figure 7.42 présente les spectres *EXAFS* obtenus sur γ-FeOOH et l'échantillon de *BIFEVOX.20%* trempé.

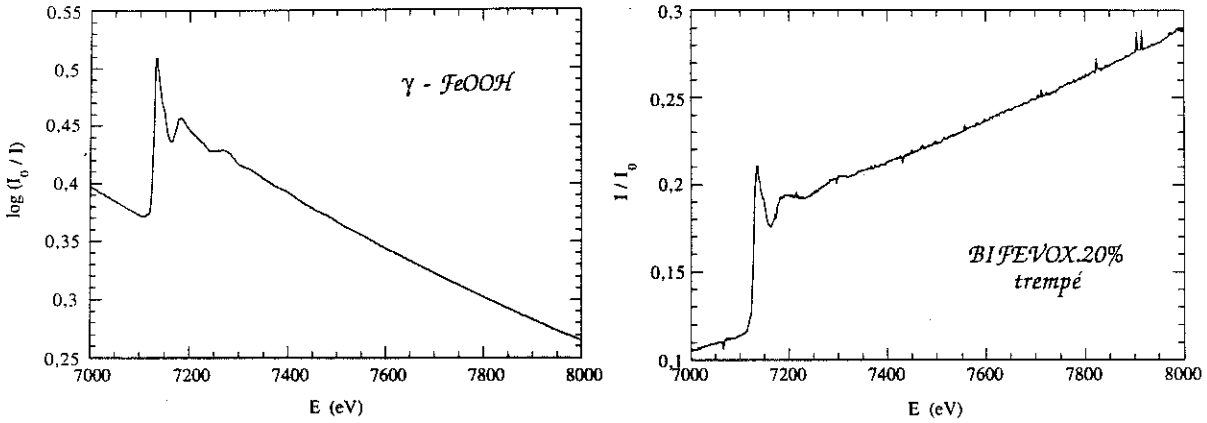


figure 7.42: visualisation des spectres *EXAFS*.

Les oscillations *EXAFS* ont été extraites à l'aide du programme *χafs*. Une procédure d'extraction a été établie et appliquée à l'ensemble des spectres à traiter. Le préseuil a été ajusté par une droite, et l'absorption atomique par une fonction de spline.

La figure 7.43 présente les spectres k.χ(k) de la référence et du composé *BIFEVOX.20%* trempé. Le choix d'une représentation en k.χ(k) est lié à la statistique médiocre obtenue sur les spectres.

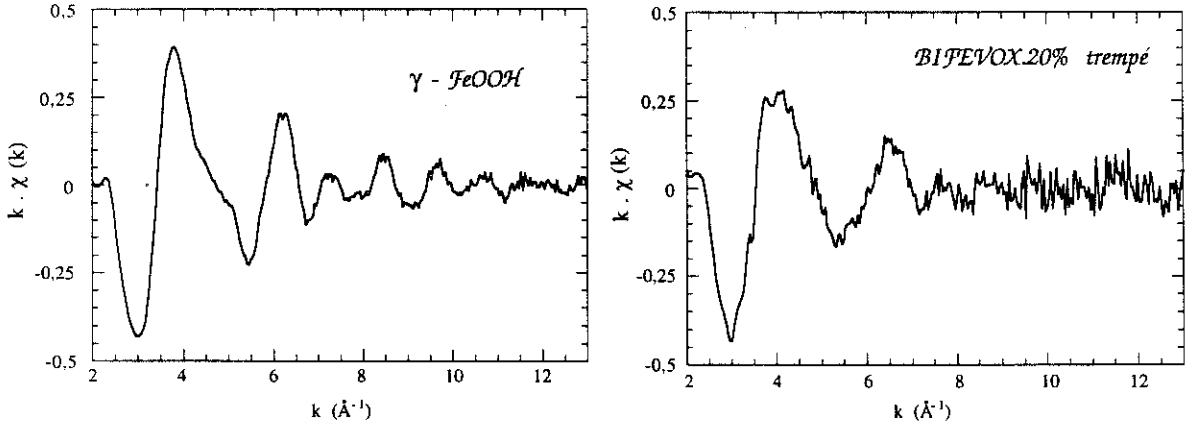


figure 7.43: spectres k.χ(k) des composés γ-FeOOH et *BIFEVOX.20% trempé*.

Les transformées de Fourier des spectres k.χ(k) ont été calculées entre 2 Å^{-1} et 11 Å^{-1}, avec une fenêtre de *Kaiser* (τ = 4) (figure 7.44).

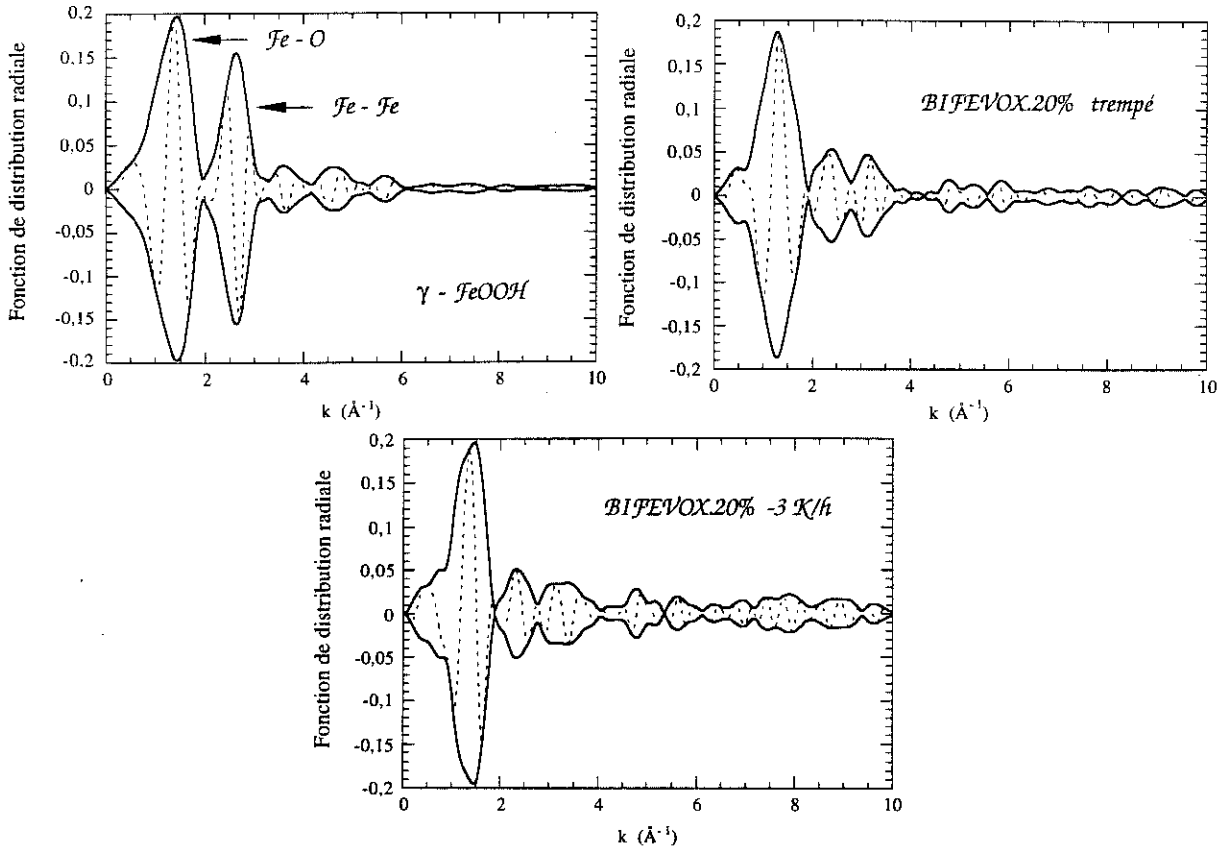


figure 7.44 : transformées de Fourier des spectres k.χ(k) des différents composés.

La fonction de distribution radiale du composé de référence γ-FeOOH présente un pic second voisin caractéristique du couple Fe-Fe [20].

Les transformées de Fourier inverses ont été calculées entre 0,5 Å et 2 Å.

E.2. ✦ Ajustement des spectres filtrés

E.2.1. Analyse de la référence

Dans le composé γ-FeOOH ou lépidocrocite, les atomes de fer se trouvent en site octaédrique, avec 6 atomes d'oxygène à une distance de l'ordre de 2 Å.

Un ajustement a été effectué à partir de ce modèle. Les résultats correspondant sont présentés dans le tableau 7.11, et la figure 7.45 donne la qualité de l'ajustement.

	N (oxygène)	σ (10^{-2}.Å)	Γ (Å^{-2})	R (Å)	ΔE$_0$ (eV)
γ-FeOOH	6 (fixé)	10,87	0,817	1,987	6.10^{-3}

tableau 7.11 : résultats de l'ajustement à une couche sur le composé de référence γ-FeOOH.

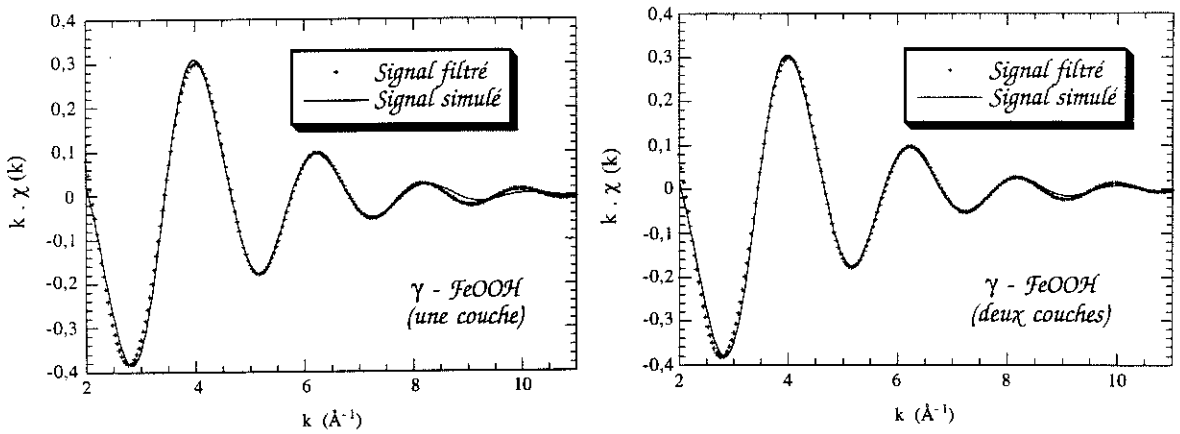


figure 7.45 : ajustements effectués sur le composé de référence γ-FeOOH.

A partir d'études *EXAFS*, J.L. Hazemann et coll. ont montré qu'en fait l'environnement du fer était faiblement distordu. En effet, les atomes de fer sont entourés de 2,6 atomes d'oxygène à 2,10 Å, et 3,2 atomes d'oxygène à 1,94 Å.

Ainsi, un ajustement à deux couches a été mené à partir du *modèle distordu* (figure 7.44). Les résultats sont donnés dans le tableau 7.12.

	N_1 (oxygène)	σ_1 (10^{-2}.Å)	R_1 (Å)	$(\Delta E_0)_1$ (eV)	Γ_1 (Å^{-2})
γ - FeOOH	3,2 (fixé)	9,48	1,955	0,21	0,795
	N_2 (oxygène)	σ_2 (10^{-2}.Å)	R_2 (Å)	$(\Delta E_0)_2$ (eV)	Γ_2 (Å^{-2})
γ - FeOOH	2,6 (fixé)	10,27	2,045	0,21	0,795

tableau 7.12 : résultats de l'ajustement à deux couches pour le composé γ-FeOOH.

L'ajustement à deux couches est sensiblement meilleur, notamment aux grandes valeurs de k. Les distances obtenues sont proches de celles déterminées par J.L. Hazemann et coll. [20]. Cependant, la description moyenne est tout à fait convenable, et permet l'extraction des phases et amplitudes expérimentales (figure 7.46).

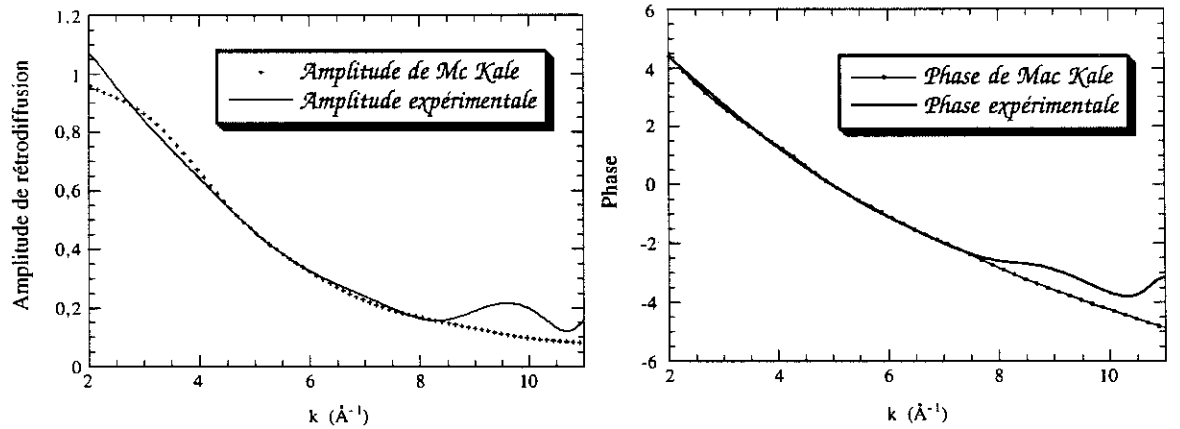


figure 7.46 : comparaison des phases et amplitudes théoriques et expérimentales.

La figure 7.45 a montré que le modèle à une couche était mal ajusté aux grandes valeurs de k. Ces imperfections se retrouvent également sur les phase et amplitude extraites à partir de ce modèle.

E.2.2. Analyse du composé BIFEVOX.20%

Les spectres filtrés ont été ajustés à partir d'un modèle octaédrique moyen. Les phase et amplitude expérimentales ont été utilisées, et le paramètre Γ a été fixé à la valeur de 0,817 $Å^{-2}$ obtenue sur le composé de référence.

Le tableau 7.13 présente les résultats obtenus sur les deux échantillons de *BIFEVOX.20%*. Les paramètres ont été affinés entre 2,2 $Å^{-1}$ et 9,5 $Å^{-1}$.

	$\mathcal{N}$ (oxygène)	σ (10^{-2}.Å)	$\mathcal{R}$ (Å)	(ΔE_0) (eV)	Résidus (10^{-3})
BIFEVOX.20% trempé	5,3	11,17	1,931	-0,9	4,0
BIFEVOX.20% -3 K/h	5,0	9,40	1,958	0,1	7,2

tableau 7.13 : résultats de l'ajustement à une couche pour les composés *BIFEVOX.20%*.

La figure 7.47 compare les spectres filtrés aux spectres ajustés.

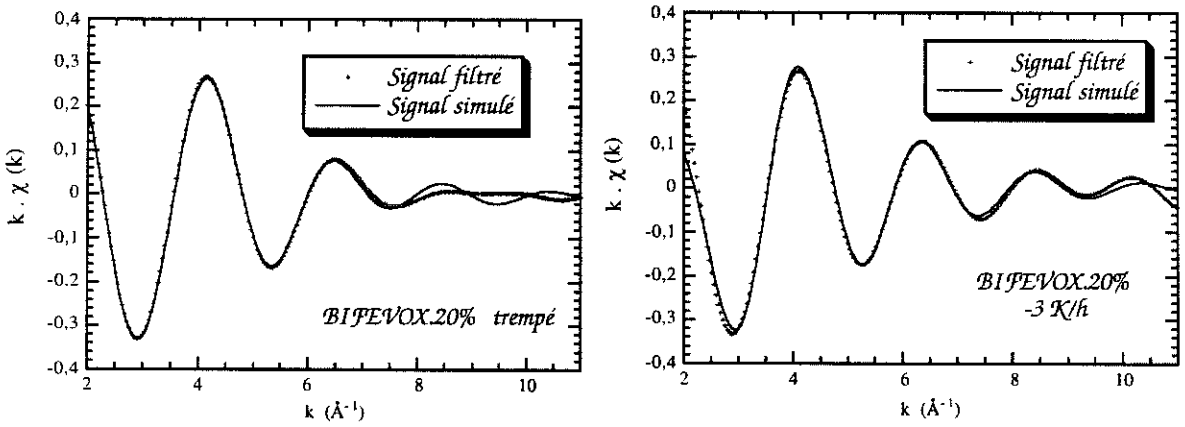


figure 7.47: ajustements à une couche effectués sur les composés *BIFEVOX.20%*.

Les cations Fe^{3+} semblent être entourés de 5 atomes d'oxygène à une distance moyenne de 1,94 Å. Les facteurs de Debye-Waller obtenus ont des valeurs élevées qui indiquent un fort désordre statique et/ou thermique.

E.3. ✦ Conclusion et rapprochement avec les résultats de spectroscopie Mössbauer

L'étude des oscillations EXAFS a mis en évidence un environnement d'ordre 5 pour les cations Fe^{3+}. Cette coordination ne semble pas être influencée par le type de refroidissement qu'ont subi les échantillons. Les valeurs élevées des facteurs de Debye-Waller indiquent que le site est probablement très distordu.

La qualité médiocre des spectres obtenus en mode fluorescence ne permet pas de réaliser un ajustement à deux couches fiable.

Ayant à notre disposition deux techniques spectroscopiques assurant un accès sélectif aux environnements des cations Fe^{3+}, il semblait intéressant de rapprocher les résultats.

La figure 7.48 présente les spectres Mössbauer mesurés sur l'échantillon de référence γ-FeOOH, et sur un échantillon de *BIFEVOX.20%*.

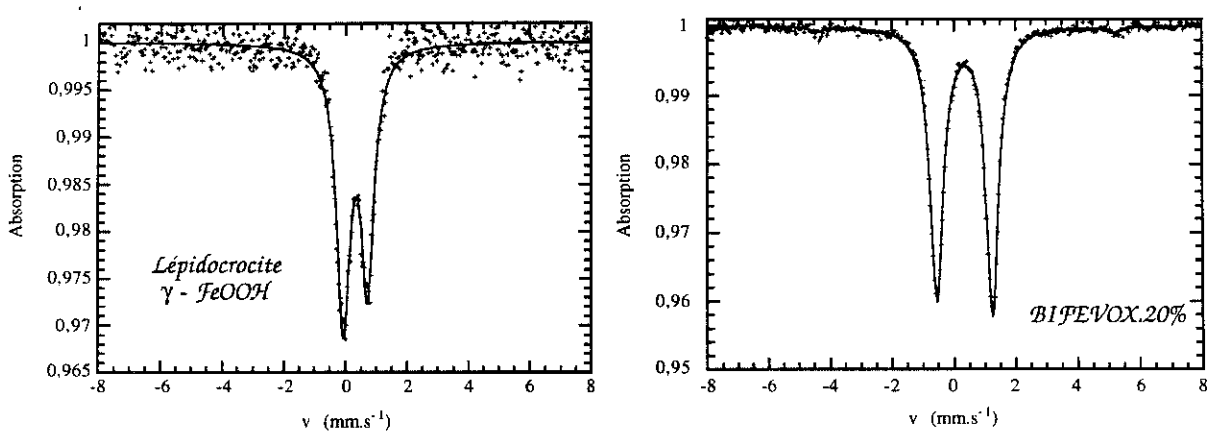


figure 7.48: spectres Mössbauer des composés γ-FeOOH et *BIFEVOX.20%*..

Dans le composé de référence, la légère distorsion du site octaédrique crée un gradient de champ électrique autour du noyau de fer qui, par effet quadrupolaire (chapitre 3), donne un spectre Mössbauer à deux raies (figure 7.48). L'éclatement quadrupolaire est de l'ordre de 0,77 $mm.s^{-1}$. Ainsi, le spectre Mössbauer confirme la faible distorsion du site mise en évidence par J.L. Hazemann et coll. [20].

Sur le composé *BIFEVOX.20%*, la spectrométrie Mössbauer a mis en évidence un éclatement quadrupolaire tout à fait inhabituel pour un cation Fe^{3+} (figure 7.48). Cette caractéristique indique qualitativement une forte distorsion du site. La coordination 5 distordue déterminée par EXAFS peut expliquer la présence de gradients de champs électriques intenses donnant lieu à un effet quadrupolaire très important.

La collecte de spectres EXAFS de meilleure qualité pourrait permettre de déterminer plus précisément les environnements des cations Fe^{3+}, notamment à partir d'ajustements multicouches.

F. Synthèse

Plusieurs études par spectroscopie d'absorption des rayons X ont été ainsi effectuées :

☞ L'étude *EXAFS* au seuil K du vanadium a permis de mettre en évidence un nombre de premiers voisins égal à 4 pour les cations V^{5+}. Cet environnement n'est pas modifié par la substitution cationique, puisque le composé $Bi_4V_2O_{11}$ comme les composés *BICOVOX.15%* et *BIFEVOX.20%* présentent un environnement de premiers voisins identique.

En revanche, ces environnements dépendent de l'état d'ordre des composés. En effet, les composés substitués au cobalt ou au fer présentent des environnements différents selon le type de refroidissement qu'ils ont subi.

Les composés trempés depuis 970 K présentent une configuration atomique "*dynamique*" avec 3 anions O^{2-} affectés de facteurs de Debye-Waller élevés, et un quatrième presque immobile. Les *cercles de diffusion* observés sur les cartes de densités nucléaires du chapitre *6* peuvent être décomposés en 10 sites possibles pour les atomes d'oxygène des couches de type perovskite. Les résultats apportés par l'*EXAFS* permettent de supposer un échange des atomes d'oxygène O(2) et O(3) par une rotation sur trois sites (figure 7.28).

Le refroidissement lent de *-3 K/h* au passage de la transition de phase impose une configuration plus resserrée autour des cations V^{5+} moins favorable à la diffusion de l'oxygène.

Cependant, il semble y avoir contradiction entre ces résultats et le fait que la stœchiométrie en oxygène de nos composés conduit à un environnement moyen du vanadium d'ordre 5. En fait, le modèle *EXAFS* n'a pris en compte que les quatre premiers voisins correspondant aux distances les plus courtes, et il est possible que la sphère de coordinance fasse intervenir une cinquième distance plus longue.

☞ Au seuil L_{III} du bismuth, la formule *EXAFS* classique utilisant une distribution gaussienne de distances a donné un nombre de premiers voisins de l'ordre de 2,5 avec une distance Bi-O(1) courte de 2,22 Å. En revanche, la diffraction des neutrons sur monocristal a permis de déterminer une distance Bi-O(1) de 2,33 Å et a montré que les sites d'oxygène entre les couches de bismuth n'étaient pas lacunaires (cf chapitre *6*).

Par conséquent, l'étude *EXAFS* conduit à une distance Bi-O(1) trop courte et à un nombre de premiers voisins trop faible comparativement aux résultats cristallographiques.

Une première explication possible de ces résultats est liée au choix de la référence : un composé tel que Bi_2MoO_6 possédant également des feuillets Bi_2O_2 aurait été certainement mieux adapté que le composé $NaBiO_3$.

Une seconde explication peut cependant être envisagée : une mauvaise description de la distribution des distances peut aboutir à des résultats faussés. Des problèmes similaires ont déjà été observés par P.D. Battle et coll. dans l'étude du système Y_2O_3/Bi_2O_3 au seuil L_{III} du bismuth [21].

La description de la distribution des distances par une fonction asymétrique a permis, en imposant un nombre de premiers voisins égal à 4, de retrouver la distance cristallographique attendue. Le paramètre d'asymétrie s résultant de cet ajustement est égal à 0,16 Å environ.

La valeur du paramètre s est assez élevée, et peut indiquer :

- ⇨ soit une distorsion du site du bismuth ;
- ⇨ soit la superposition d'environnements symétriques mais légèrement différents les uns des autres se traduisant par une distribution de distances Bi-O.

Cette valeur élevée du paramètre s est en accord avec la structures cristallographique affinée à partir de données de diffraction des rayons X [18,19]. En effet, dans cette structure, la position du bismuth est éclatée en plusieurs sites autour de l'axe d'ordre 4, ce qui conduit à des distances Bi-O(1) inégales.

En revanche, les densités *nucléaires* peu déformées autour des atomes de bismuth et d'oxygène O(1) (cf chapitre 6) semblent indiquer une grande régularité des feuillets Bi_2O_2.

En fait, la paire libre d'électrons $6s^2$ confère à l'ion Bi^{3+} une forte polarisabilité qui lui procure une grande aptitude à se déformer afin notamment de faciliter la diffusion de l'oxygène et donc de modifier son environnement local. Par conséquent, on peut penser que la position du noyau de bismuth est fixe, mais que son nuage électronique est déformé. L'*EXAFS* étant sensible *au nuage électronique*, la détermination d'un paramètre d'asymétrie s élevé n'est pas nécessairement en contradiction avec la faible déformation des *densités nucléaires* autour du bismuth.

Le paramètre s n'évolue pas de façon caractéristique avec le type de substitution et la vitesse de refroidissement au passage de la transition de phase. Ceci semble montrer que l'état ordonné du matériau est essentiellement lié à la répartition des anions O^{2-} dans les couches de type perovskite.

☞ L'étude *EXAFS* au seuil K du fer a permis de définir une coordination 5 des cations Fe^{3+}. La qualité médiocre des données expérimentales n'a pas permis d'aller plus loin dans la description des environnements.

Cependant, cette coordination qui semble être assez distordue du fait des facteurs de Debye-Waller obtenus, peut expliquer l'éclatement quadrupolaire inhabituel observé par spectroscopie Mössbauer.

La grande sélectivité chimique de la spectroscopie d'absorption X a constitué un moyen efficace de sonder les environnements locaux des cations V^{5+}, Bi^{3+} et Fe^{3+}. Cependant, la structure partiellement désordonnée de nos matériaux rend l'exploitation longue et difficile.

Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 7

[1] *Méthodes et programmes d'analyse des spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Applications à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques.*
A. Michalowicz, Thèse d'état, Université Paris Val de Marne (1990).

[2] *Interaction of X-rays with matter : absorption spectroscopy.*
A. Fontaine, cours de la formation doctorale *HERCULES.*
Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies. Volume I, Theory, instruments and method.
édité par J. Baruchel, J.L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R.Regnard, C. Schlenker, Les éditions de la physique - Springer-Verlag (1994) 323.

[3] *Study of the K edges of 3d transition metals in pure and oxide form by x-ray absorption spectroscopy.*
L.A. Grunes, Phys. Rev. B, **27**(4) (1983) 2111.

[4] *Extented x-ray absorption fine structure analysis of interatomic distances, coordination numbers, and mean relative displacements in disordered alloys.*
B. Lengeler, P. Eisenberger, Phys. Rev. B, **21**(10) (1980) 4507.

[5] *La spectroscopie d'absorption X.*
M.T. Vandenborre, école sur les procédés sol-gel.

[6] *Etudes des défauts structuraux dans les composés substitués $YBa_2(Cu2)_2(Cu1, M)_1O_{6+x}$, M = Co, Au.*
H. Renevier, Thèse, Université J. Fourier de Grenoble I (1991).

[7] *XANES of manganese coordination complexes.*
C. Cartier, M. Verdaguer, S. Menage, J.J. Girerd, J.P. Tuchagues, B. Mabad, J. de Physique, Colloque C8, supplément N°**12**(47) (1986) C8-623.

[8] *K-edge absorption spectra of selected vanadium compounds.*
J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer, D.H. Maylotte, Phys. Rev. B, **30**(10) (1984) 5596.

[9] *EXAFS studies of disorder in crystalline lamellar compounds of the $MnPS_3$ familly.*
Y. Mathey, H. Mercier, A. Michalowicz, J. de Physique, Colloque C8, supplément N°**12**(47) (1986) C8-875.

[10] *Relations entre synthèse, structure et conductivité dans $Bi_4V_2O_{11}$ et ses substitués (Cu, Ni).*
E. Pernot, Thèse, Université J. Fourier de Grenoble I (1994).

[11] *XANES and ^{51}V NMR study of vanadium-oxygen compounds.*
M. Nabavi, F. Taulelle, C. Sanchez, M. Verdaguer, J. Phys. Chem. Solids, **51**(12) (1990) 1375.

[12] *Crystal growth and structure of $BiVO_4$.*
A.W. Sleight, H.Y. Chen, A. Ferretti, D.E. Cox, Mat. Res. Bull., **14** (1979) 1571.

[13] *X-ray absorption spectroscopic investigation of trace vanadium sites in coal.*
D.H. Maylotte, J. Wong, R.L. S[T]. Peters, F.W. Lytle, R.B. Greegor, Science, **214** (1981) 554.

[14] *X-ray absorption near-edge structure of titanium and vanadium in $(Ti,V)O_2$ rutile solid solutions.*
B. Poumellec, J.F. Marucco, B. Touzelin, Phys. Rev. B, **35**(5) (1987) 2284.

[15] *Polarized XANES and EXAFS at the V K-edge of $VOPO_4.2H_2O$ gel, comparison with the V K-edge in V_2O_5 xerogel.*
B. Poumellec, R. Cortes, C. Sanchez, J. Berthon, C. Fretigny, J. Phys. Chem. Solids, **54**(6) (1993) 751.

[16] *Investigation of TiO_2-SiO_2 glasses by x-ray absorption spectroscopy.*
R.B. Greegor, F.W. Lytle, D.R. Sandstrom, J. Wong, P. Schultz, J. Non Cryst. Solids, **55** (1983) 27.

[17] *Contribution à l'étude du système $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. Relation entre les propriétés structurales, chimiques et physiques.*
C. Chaillout-Bougerol, Thèse, Université J. Fourier Grenoble (1986).

[18] *Contribution à l'étude de quelques phases d'Aurivillius : $Bi_4V_{2-x}M_xO_{11-\delta}$ ($M = Sb^V$, Nb^V, Fe^{III}, Cr^{III}). Cristallochimie, transition de phase et conductivité ionique.*
O. Joubert, Thèse, Université de Nantes (1993).

[19] *BICOVOX family of oxide anion conductors : chemical, electrical and structural studies.*
S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, G. Mairesse, C. Muller, M. Anne, P. Strobel, J. Mater. Chem., **5**(9) (1995) 1395.

[20] *Structure of the α-$Fe_xAl_{1-x}OOH$ solid solution.*
J.L. Hazemann, A. Manceau, Ph. Sainctavit, C. Malgrange, Phys. Chem. Minerals, **19** (1992) 25.

[21] *EXAFS studies of fluorite oxides.*
P.D. Battle, C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves, L.M. Moroney, J. de Physique, Colloque C8, supplément N°**12**(47) (1986) C8-669.

CHAPITRE 8

DIFFUSION QUASIELASTIQUE DES NEUTRONS

Contrairement aux mesures de conductivité qui donnent une information *macroscopique* sur la diffusion des anions O^{2-}, la diffusion quasiélastique des neutrons permet d'accéder à la diffusion *microscopique* des ions dans les matériaux, et à la géométrie de leurs mouvements.

En préambule, il faut préciser que cette étude concerne la diffusion quasiélastique *cohérente* de l'oxygène, de faible intensité dans le cas de nos composés, et dont la théorie est compliquée. Cependant, une approximation permet d'exprimer la loi de diffusion cohérente à partir de la loi de diffusion *incohérente*.

"C'est le microscopique qui est la réalité profonde, car il sous-tend le macroscopique : c'est en lui qu'il faut chercher les ultimes arcanes de la réalité qui, dans le macroscopique se dissimulent sous l'imprécision des données sensorielles et dans la masse confuse des moyennes statistiques"

Louis de BROGLIE

$\mathcal{A}$. *Aspects fondamentaux de la diffusion quasiélastique des neutrons*

La synthèse présentée dans ce paragraphe a été effectuée à partir des articles de base donnés en référence [1-5].

$\mathcal{A}$.1. ✦ *Diffusion des neutrons*

Lorsqu'un flux de neutrons incidents monochromatiques est diffusé par N noyaux, le flux sortant est proportionnel à la section efficace de diffusion différentielle $\frac{d^2\sigma}{d\omega.d\Omega}$. Cette section efficace représente la probabilité de diffusion d'un neutron incident d'énergie $\hbar\omega$ dans un angle solide dΩ, avec une énergie comprise entre $\hbar\omega$ et $\hbar\omega$ + d($\hbar\omega$) (figure 8.1).

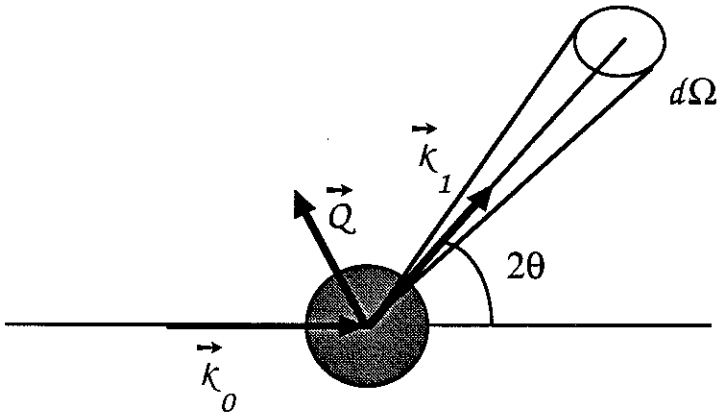


figure 8.1 : diffusion d'un flux de neutrons par un noyau.

Les neutrons diffusés sont caractérisés par :

- un transfert de moment : $\vec{Q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$.
- un transfert d'énergie : $\hbar\omega = E_1 - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m_n}(k_1^2 - k_0^2)$.

Dans le cas de la diffusion élastique, le transfert d'énergie $\hbar\omega$ est nul, et le transfert de moment est égal à $4\pi\frac{\sin\theta}{\lambda}$, où $\lambda = \frac{2\pi}{k_0}$.

La section efficace double différentielle de diffusion s'écrit [1] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega.d\Omega} = N\frac{k_1}{k_0}S(\vec{Q},\omega) = N\frac{k_1}{k_0}\{b_{coh}^2.S_{coh}(\vec{Q},\omega) + b_{inc}^2.S_{inc}(\vec{Q},\omega)\}$$

La section efficace différentielle peut s'écrire en général comme la somme d'une loi de diffusion cohérente et d'une loi de diffusion incohérente. Les longueurs de diffusion cohérente et incohérente sont définies par :

$$b_{coh} = < b >, \quad et \quad b_{inc} = \sqrt{< b^2 > - < b >^2}$$

Les valeurs de b_{coh} *et* b_{inc} dépendent de l'état de spin du noyau et de l'incohérence de ses isotopes. <b> et <b^2> sont les moyennes des longueurs de diffusion et de leurs carrés correspondant aux différents états de spin des noyaux diffuseurs et à l'incohérence de leurs isotopes.

La partie élastique de la diffusion cohérente correspond à la diffraction.

La diffusion *incohérente* donne des informations sur le mouvement *individuel* d'un noyau (autocorrélation), alors que la diffusion *cohérente* renseigne sur les mouvements *corrélés* de plusieurs noyaux (corrélation de paires).

La loi de diffusion générale est définie par la transformée de Fourier temporelle de la fonction intermédiaire de diffusion $I(\vec{Q},t)$:

$$S(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{Q},t).e^{-i\omega t}.dt$$

Si on considère que tous les noyaux sont identiques, la fonction intermédiaire de diffusion $I(\vec{Q},t)$ est égale à la somme de la fonction intermédiaire d'autocorrélation et de la fonction intermédiaire de corrélation de paires, dans l'hypothèse de la séparation des effets :

Fonction intermédiaire d'autocorrélation :

$$I_{auto}(\vec{Q},t) = \frac{1}{N} \sum_{m} \left\langle e^{i\vec{Q}.(\vec{r}_m(t)-\vec{r}_m(0))} \right\rangle$$

Fonction intermédiaire de corrélation de paires :

$$I_{paire}(\vec{Q},t) = \frac{1}{N} \sum_{m,n} \left\langle e^{i\vec{Q}.(\vec{r}_m(t)-\vec{r}_n(0))} \right\rangle$$

Dans l'expression de la fonction intermédiaire d'autocorrélation, on retrouve la corrélation temporelle entre les instants t = 0 et t de la particule m avec elle-même.

En revanche, la fonction intermédiaire de corrélation de paire donne la corrélation dans l'espace et dans le temps d'une paire de noyaux m et n.

A.2. ✦ Diffusion inélastique et quasiélastique

La diffusion des neutrons est sensible aux différents types de mouvements des noyaux. On classe ces mouvements en fonction de l'échelle de temps sur laquelle ils ont lieu (tableau 8.1).

La diffusion inélastique correspond aux transferts d'énergies élevés liés à l'interaction des neutrons avec les *vibrations du réseau* (phonons), qui font partie des mouvements très rapides.

Pour des valeurs de transferts d'énergie plus faibles, on accède d'abord aux *mouvements localisés rapides* (rotations de molécules par exemple), puis aux mouvements plus lents de *diffusion translationnelle* (mouvements stochastiques). C'est l'échelle de temps correspondant à la diffusion quasiélastique des neutrons.

	Transferts d'énergie	Temps caractéristiques	Fréquences caractéristiques
Phonons	4 meV - 400 meV	10^{-12} - 10^{-14} s	10^{12} - 10^{14} Hz
Mouvements localisés	0,1 meV - 1 meV	10^{-11} - 10^{-12} s	10^{11} - 10^{12} Hz
Diffusion translationnelle	1 µeV - 10 µeV	10^{-9} - 10^{-10} s	10^{9} - 10^{10} Hz

tableau 8.1 : ordre de grandeur des transferts d'énergie correspondant aux différents types de mouvements.

A.3. ✦ Loi de diffusion incohérente

A.3.1. Décomposition en mouvements indépendants

La position d'un noyau animé de mouvements de rotation, de translation et de vibration, peut être repérée de la façon suivante :

$$\vec{r} = \vec{d} + \vec{\rho} + \vec{u}$$

$\vec{d}$ est le vecteur position du centre de rotation ;

$\vec{\rho}$ est le vecteur position du noyau autour du centre de rotation ;

$\vec{u}$ est le déplacement vibrationnel du noyau autour de sa position moyenne.

En supposant indépendants les trois types de mouvements, la fonction intermédiaire peut se mettre sous la forme :

$$I_{inc}(\vec{Q},t) = I_{inc}^{trans}(\vec{Q},t).I_{inc}^{rot}(\vec{Q},t).I_{inc}^{vib}(\vec{Q},t)$$

Par transformée de Fourier, on obtient la loi de diffusion incohérente :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = S_{inc}^{trans}(\vec{Q},\omega) \otimes S_{inc}^{rot}(\vec{Q},\omega) \otimes S_{inc}^{vib}(\vec{Q},\omega)$$

La loi de diffusion totale est le produit de convolution des lois de diffusion correspondant aux mouvements élémentaires.

Dans la région quasiélastique, on montre que le terme $I_{inc}^{vib}(\vec{Q},t)$ n'est autre que le facteur de Debye-Waller :

$$I_{inc}^{vib}(\vec{Q},t) = e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle}$$

A.3.2. Diffusion quasiélastique incohérente

La diffusion des neutrons par des noyaux fortement liés au réseau cristallin est représentée par une fonction de Dirac $\delta(\omega)$ (figure 8.2 *a*).

Lorsque les atomes sont affectés de mouvements de diffusion à longue distance, il y a élargissement du pic de Dirac (figure 8.2 *b*).

Si les atomes sont animés de mouvements localisés, tels que des rotations ou des réorientations, cela se traduit par une composante large centrée en $\hbar\omega = 0$, surmontée d'un pic de Dirac (figure 8.2 *c*).

Enfin, si les mouvements localisés et les mouvements à longue distance (supposés indépendants) sont présents simultanément, la une composante large est surmontée d'un pic de Dirac élargi (figure 8.2 *d*).

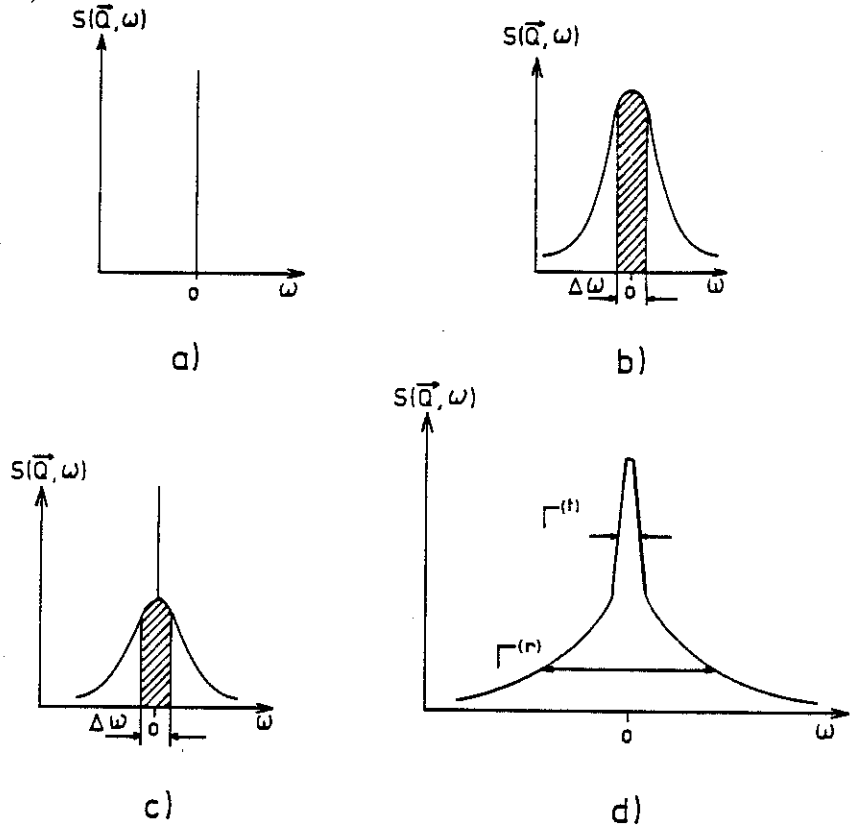


figure 8.2 : allure des spectres de diffusion quasiélastique incohérente des neutrons.

A.3.2.1. Diffusion translationnelle

Considérons le cas simple d'une diffusion translationnelle continue et isotrope [6]. La distribution de probabilité G_s associée à la particule à la position $\vec{d}(t)$ est solution de l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial G_s(\vec{d},\vec{d}_0,t)}{\partial t} = D_t.\nabla_d^2 G_s(\vec{d},\vec{d}_0,t)$$

où $G_s(\vec{d},\vec{d}_0,t)$ est la probabilité de trouver la particule à la position $\vec{d}$ au temps t sachant qu'elle était en $\vec{d}_0$ à l'instant t = 0.

La loi de diffusion obtenue par transformée de Fourier de la solution de l'équation de diffusion s'écrit alors :

$$S_{inc}^{trans}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{D_t Q^2}{(D_t Q^2)^2 + \omega^2}$$

Cette loi de diffusion est une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur Γ est égale à $\Gamma = 2D_t Q^2$ (figure 8.2 *b*).

Dans ce modèle, la composante quasiélastique s'élargit avec Q, mais son intensité reste constante.

Au lieu d'une diffusion continue, on peut envisager une diffusion par sauts instantanés d'un site à un autre. La loi de diffusion s'écrit alors [7] :

$$S_{inc}^{trans}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{\pi}\frac{f(\vec{Q})}{f^2(\vec{Q}) + \omega^2}$$

où $f(\vec{Q})$ dépend du temps de résidence sur un site, et des distances entre les sites.

Cette fois, la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne est $\Gamma = 2f(\vec{Q})$, et on peut montrer que pour les petites valeurs de Q, $\Gamma \rightarrow 2D_t Q^2$.

A.3.2.2. Mouvements localisés

Pour des mouvements localisés, la loi de diffusion est, d'une façon générale, la somme d'une fonction $\delta(\omega)$ et d'un certain nombre de lorentziennes normalisées (figure 8.2 *c*):

$$S_{inc}^{rot}(\vec{Q},\omega) = A_0(\vec{Q}).\delta(\omega) + \sum_{i=1}^{n} A_i(\vec{Q})\frac{1}{\pi}\frac{\tau_i}{1+(\omega\tau_i)^2}$$

La partie purement élastique est pondérée par le terme $A_0(\vec{Q})$, appelé *facteur de structure incohérent élastique* (*EISF*), et la partie quasiélastique est composée de plusieurs lorentziennes pondérées par les termes $A_i(\vec{Q})$. La somme de tous les termes $A_i(\vec{Q})$ (i = 0 .. n) est égale à 1.

$1/\tau_i$ représente la demi-largeur à mi-hauteur de la i^{ème} lorentzienne. τ_i est le temps de résidence des particules sur leurs sites.

Le facteur de structure incohérent élastique reflète la *géométrie* du mouvement indépendamment de la dynamique.

Plusieurs modèles de mouvements localisés sont connus :

- rotation continue sur une sphère [8] ;
- diffusion à l'intérieur d'une sphère [9] ;
- rotation uniaxiale continue ou discrète sur un cercle [11] ;
- diffusion uniaxiale sur N sites équidistants [10,11] ;
- ...

A.3.2.3. Superposition de mouvements localisés et translationnels

Lorsqu'il y a superposition de mouvements localisés et translationnels, supposés indépendants, la loi de diffusion s'écrit, pour un même noyau, comme la convolution des lois de diffusion translationnelle et localisée (figure 8.2 *d*) :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = A_0(\vec{Q}).\frac{1}{\pi}\frac{D_tQ^2}{\omega^2 + (D_tQ^2)^2} + \sum_{i=1}^{n} A_i(\vec{Q}).\frac{1}{\pi}\frac{D_tQ^2 + 1/\tau_i}{\omega^2 + (D_tQ^2 + 1/\tau_i)^2}$$

A.4. ✦ Loi de diffusion cohérente

En l'absence de traitement général et rigoureux, les mouvements corrélés de paires d'atomes peuvent être décrits à partir d'une approximation, utilisée pour la première fois en 1967 par K. Sköld pour l'étude de l'argon liquide, puis en 1976 par G. Eckold et coll. pour l'étude des mouvements diffusifs des atomes d'argent dans α-AgI. En 1979, P. Aldebert et coll. l'appliquent à l'étude de la diffusion de l'oxygène dans La_2O_3 [4,12-14].

Cette approximation permet de décrire la loi de diffusion quasiélastique dans des *liquides* ou dans des solides possédant un sous-réseau *quasi-liquide*.

Elle consiste à exprimer la loi de diffusion *cohérente* à partir de la loi de diffusion *incohérente*. Dans le cas de la diffusion cohérente de l'oxygène, on a la relation suivante :

$$S_{coh}^{Ox,Ox}(\vec{Q},\omega) = S_{inc}^{Ox}(\frac{Q}{\sqrt{S^{Ox}(\vec{Q})}},\omega).S^{Ox}(\vec{Q})$$

où $S^{Ox}(\vec{Q})$ est le *facteur de structure statique* de l'oxygène, obtenu à partir de résultats expérimentaux ou théoriques.

La transformée de Fourier de $S^{Ox}(\vec{Q})$ est la fonction de distribution des paires d'atomes $g(\vec{r})$. $g(\vec{r})$ est définie comme étant la probabilité de trouver un atome en r s'il y en a un en r = 0. Pour les petites valeurs de r, $g(\vec{r})$ traduit le comportement répulsif des atomes, et l'indépendance des atomes quand r tend vers l'infini [15].

Dans cette approximation, on définit un moment effectif Q_{eff} exprimé en fonction de Q :

$$Q_{eff} = \frac{Q}{\sqrt{S^{Ox}(\vec{Q})}}$$

B. Diffusion à longue distance

B.1. ✦ Méthodes expérimentales

B.1.1. Description du spectromètre

Les expériences ont été effectuées sur le spectromètre *IN16* placé sur le guide de neutrons froids H53 de l'Institut Laue Langevin (*Cold Neutron Backscattering spectrometer*). Cet instrument est adapté à la mesure de faibles transferts d'énergie de l'ordre du μeV. Son principe expérimental est décrit dans la figure 8.3 [16].

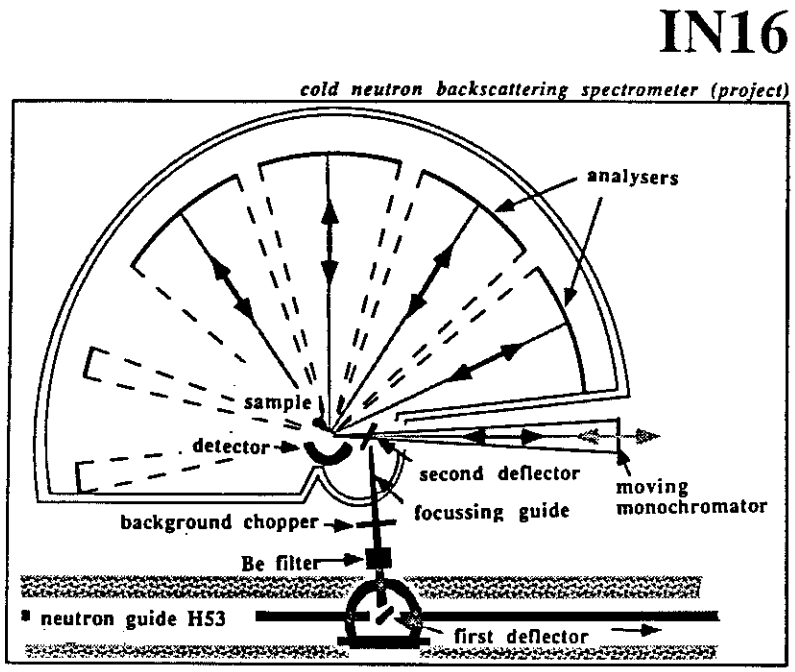


figure 8.3 : spectromètre *IN16* à l'*ILL*.

Deux monochromateurs en graphite, orientés selon la direction (002), permettent de sélectionner un faisceau de neutrons quasi-monochromatiques. Ce faisceau est ensuite dirigé vers un monochromateur en silicium orienté (111), de forme sphérique, et animé d'un mouvement alternatif, permettant une sélection très précise, par effet Doppler, de l'énergie des neutrons.

Les neutrons diffusés par l'échantillon sont analysés par des monocristaux de silicium orientés (111). Les neutrons vérifiant exactement la condition de diffraction en retour (backscattering) sont diffusés vers un multidétecteur formé de 20 compteurs individuels.

L'état de surface des analyseurs conditionne la résolution en énergie. Dans nos expériences des analyseurs non-polis ont été utilisés, donnant ainsi une résolution de 1,2 μeV.

La fenêtre de transfert d'énergie était comprise entre -12 μeV et +12 μeV, et les transferts de moment étaient compris entre 0,9 $Å^{-1}$ et 1,83 $Å^{-1}$.

B.1.2. Préparation de l'échantillon

L'échantillon était constitué d'une mosaïque de monocristaux de *BICOVOX.15%* placés dans un porte-échantillon rectangulaire. Les axes cristallographiques $\vec{c}$ des cristaux étaient orientés perpendiculairement aux faces du porte-échantillon.

Afin d'éviter une désorientation lors du passage du porte-échantillon en position verticale, les cristaux ont été calés avec de la poudre de *BICOVOX.15%*. La masse de monocristaux représentait 4/5 de la masse totale.

Deux orientations de l'échantillon ont été utilisées de façon à placer le vecteur $\vec{Q}$ parallèlement aux couches Bi_2O_2 (orientation à 135°, figure 8.4 *a*), ou perpendiculairement à ces couches (orientation à 45°, figure 8.4 *b*).

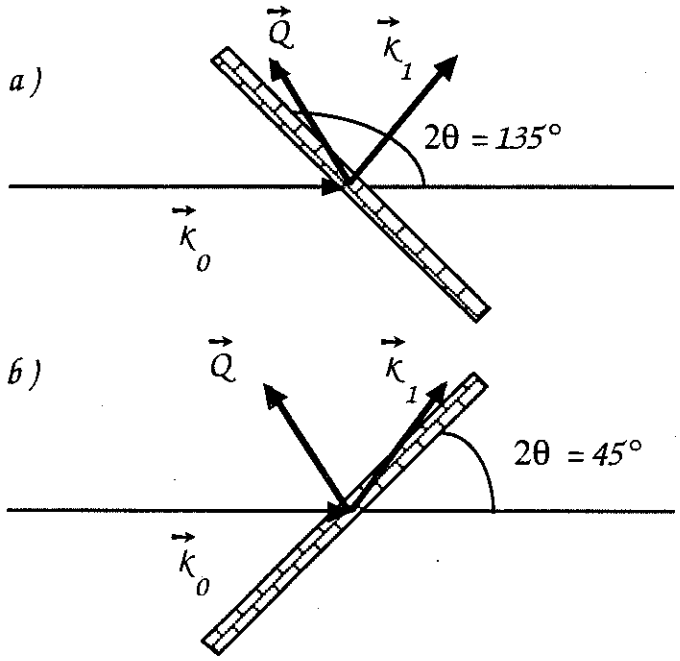


figure 8.4 : orientations de l'échantillon.

Les spectres ont été collectés à 60 K, 680 K et 810 K, et dans les deux orientations de l'échantillon à 135° et à 45°.

B.1.3. Analyse des spectres

La diffusion du porte-échantillon a été soustraite des données brutes, et les corrections d'efficacité des détecteurs et d'absorption ont été effectuées à l'aide du programme *SQW*.

Les spectres expérimentaux $S_{exp}(\vec{Q},\omega)$ sont le résultat de la convolution de la loi de diffusion $S(\vec{Q},\omega)$ avec la fonction de résolution expérimentale $R(\vec{Q},\omega)$:

$$S_{exp}(\vec{Q},\omega) = S(\vec{Q},\omega) \otimes R(\vec{Q},\omega)$$

Compte tenu de la faible intensité du signal quasiélastique, l'analyse des spectres a été effectuée à l'aide du programme $\mathcal{WLK}$ permettant une minimisation par la méthode des moindres carrés généralisée [3,17]. Cette méthode prend en compte les erreurs statistiques des données de l'échantillon et de la résolution.

Dans ce programme, la loi de diffusion est décrite par la somme d'une fonction de Dirac et d'une ou plusieurs autres fonctions, telles que des lorentziennes ou des gaussiennes. La convolution de ces fonctions avec la résolution instrumentale est ajustée au profil expérimental de l'échantillon. Les paramètres affinables sont les positions en énergie, les demi-largeurs à mi-hauteur et les poids respectifs des différentes composantes.

$\mathcal{B}.2.$ ✦ *Scan élastique*

Un scan élastique consiste à mesurer, en fonction de la température, l'intensité du spectre à transfert d'énergie nul, i.e. à $\hbar\omega = 0$ [18]. Par cette méthode, il est possible de déceler de faibles variations d'intensité liées à l'évolution des composantes quasiélastiques et au facteur de Debye-Waller.

La figure 8.5 présente le scan élastique mesuré sur le composé $\mathcal{BICOVOX.15\%}$, de 60 K à 810 K. Cette évolution a été obtenue pour une valeur moyenne Q ≈ 1,6 Å^{-1}.

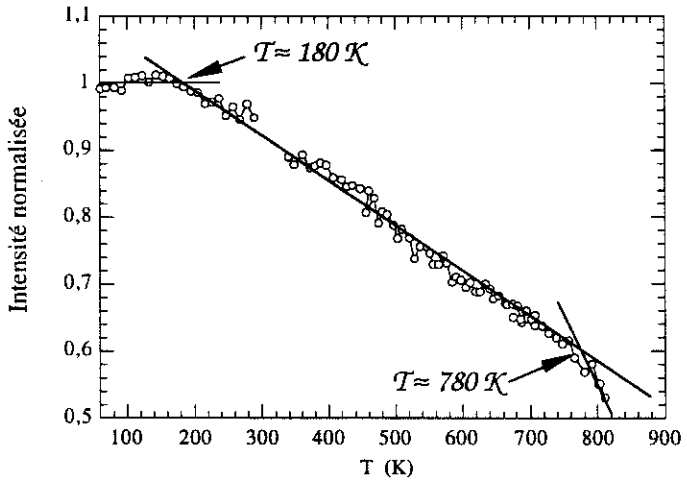


figure 8.5 : scan élastique mesuré sur le composé $\mathcal{BICOVOX.15\%}$.

La discontinuité observée vers 180 K est liée à un élargissement de la composante quasiélastique, correspondant à un *dégel* des mouvements diffusifs de l'oxygène et qui s'accompagne d'une augmentation des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques.

Entre 180 K et 780 K, l'intensité décroît de façon régulière, ce qui s'explique par l'élargissement de la composante quasiélastique et l'augmentation des déplacements quadratiques moyens.

Vers 780 K, il apparaît une faible discontinuité, caractérisant la transition de phase $\gamma' \rightarrow \gamma$. L'apparition d'un nouveau mode de diffusion des anions O^{2-}, accompagnée d'une augmentation des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques, liée à des modifications structurales, entraîne une diminution de l'intensité élastique.

Ce scan élastique confirme les résultats déjà obtenus en thermodiffractométrie des neutrons puisqu'on retrouve les discontinuités observées sur les $<u^2>$, à basse et haute température (cf chapitres *3 & 5*). On retrouve une température de *dégel* proche de celle estimée par spectroscopie Mössbauer (cf paragraphe *C* du chapitre *3*).

B.3. ✦ Exploitation des spectres

B.3.1. Description qualitative des spectres

La figure 8.6 compare un spectre expérimental avec un spectre correspondant à la résolution. Le spectre expérimental a été enregistré à 810 K, avec une orientation de 135° par rapport au faisceau incident, et à Q = 1,83 $Å^{-1}$.

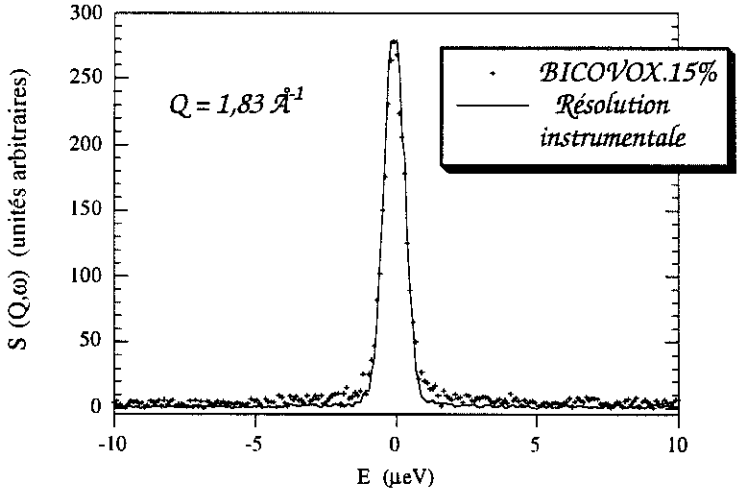


figure 8.6 : visualisation de l'intensité quasiélastique.

Cette figure met en évidence la très faible intensité du signal quasiélastique, qui n'apparaît qu'aux *pieds* du pic élastique, à cause de la faible proportion d'atomes diffuseurs.

B.3.2. Extraction du signal quasiélastique

Les traitements ont été menés à l'aide du programme *WLK*. La loi de diffusion a été décrite par une fonction de Dirac (pic élastique) et par une lorentzienne (composante quasiélastique). Ce modèle a été convolué à la résolution instrumentale représentée par les spectres enregistrés à 60 K sur l'échantillon (en accord avec le scan élastique de la figure 8.10, on suppose qu'à 60 K il n'y a pas de mouvements diffusifs).

Les ajustements ont été effectués sur les spectres enregistrés à 810 K (orientation à 135° et 45°) et à 680 K (orientation à 135°).

Dans le tableau 8.2 sont données les demi-largeurs à mi-hauteur (Γ/2) des lorentziennes obtenues pour différentes valeurs de Q.

	Γ/2 (μeV) 810 K - 135°	Γ/2 (μeV) 680 K - 135°	Γ/2 (μeV) 810 K - 45°
Q = 1,83 Å^{-1}	2,25	0,90	✗
Q = 1,73 Å^{-1}	1,98	0,64	✗
Q = 1,60 Å^{-1}	2,16	0,64	✗
Q = 1,46 Å^{-1}	2,26	0,71	✗
Q < 1,46 Å^{-1}	✗	✗	✗

tableau 8.2 : valeurs des demi-largeurs à mi-hauteur des lorentziennes.

On peut constater que les largeurs à mi-hauteur obtenues sont de l'ordre de grandeur de la résolution.

Dans l'orientation à 45° à 810 K, aucun signal quasiélastique n'a pu être extrait des données expérimentales. La résolution de l'instrument n'est pas suffisante pour mettre en évidence la diffusion perpendiculairement aux couches Bi_2O_2.

On confirme ainsi que la diffusion des anions O^{2-} est plus importante parallèlement aux couches Bi_2O_2 que perpendiculairement. Ce résultat corrobore les observations faites à partir des mesures de conductivité (cf chapitre *4*).

Les résultats obtenus pour l'orientation à 135°, montrent (i) que la largeur du signal quasiélastique reste à peu près constante sur le domaine en Q étudié, et (ii) que la largeur du signal diminue nettement avec la température. Il faut ajouter qu'en dessous de 1,46 Å^{-1}, le signal quasiélastique n'a pu être extrait.

C. Mouvements localisés

C.1. ✦ Méthodes expérimentales

C.1.1. Description du spectromètre

Les expériences ont été effectuées sur le spectromètre *IN5* placé sur le guide de neutrons froids H16 de l'Institut Laue Langevin (*Cold Neutron Multichopper spectrometer*). Cet instrument est adapté à la mesure de transferts d'énergie compris entre 10 μeV et 250 meV. Son principe expérimental est décrit sur la figure 8.7 [16].

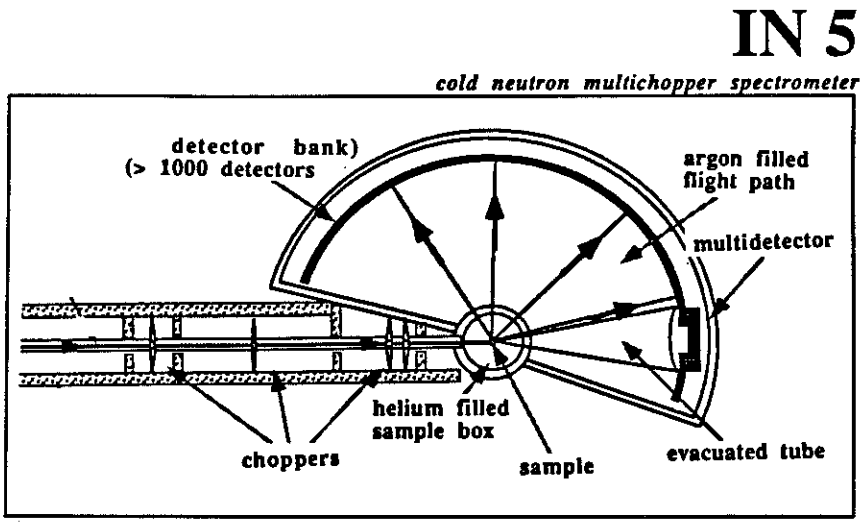


figure 8.7 : spectromètre *IN5* à l'*ILL*.

Un multichopper formé de quatre disques tournant à grande vitesse produit des paquets de neutrons monoénergétiques dirigés vers l'échantillon. L'énergie des neutrons diffusés par l'échantillon est mesurée par temps de vol, i.e. le temps que met un neutron pour aller de l'échantillon au détecteur. Les neutrons diffusés sont collectés dans un "*radar*" formé de 1000 détecteurs individuels à ^{3}He.

Les expériences ont été effectuées avec deux longueurs d'onde différentes. Le tableau 8.3 résume les conditions expérimentales correspondantes.

	Résolution (μeV)	Q_{max} ($Å^{-1}$)	Transfert d'énergie (meV)
IN5, $\lambda = 5$ Å	110	2,3	-1001,08 → 1,18
IN5, $\lambda = 9$ Å	19	1,28	-1001,71 → 0,46

tableau 8.3 : conditions expérimentales.

Le choix de la longueur d'onde est un compromis entre le flux et la résolution. A 5 Å, on privilégie le flux avec une résolution moyenne, alors qu'à 9 Å on privilégie la résolution avec un faible flux.

C.1.2. Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon a été identique à celle effectuée pour les expériences de diffusion quasiélastique à haute résolution. Il s'agissait encore de monocristaux de *BICOVOX.15%* calés par de la poudre de même composition. Les proportions en masse étaient 2/3 de monocristaux pour 1/3 de poudre.

Conformément à la figure 8.4, l'échantillon a été orienté à 135° et à 45° par rapport au faisceau de neutrons incidents.

Les acquisitions ont été faites à des températures comprises entre 300 K et 845 K.

C.1.3. Analyse des spectres

La réduction des données a été effectuée à l'aide du programme *INX* (diffusion du porte-échantillon, absorption, normalisation).

A nouveau, la faible intensité du signal quasiélastique a imposé le choix du programme *WLK* pour l'analyse des spectres.

C.2. ✦ Expériences à $\lambda = 9$ Å

Comme on l'a dit précédemment, la longueur d'onde de 9 Å assure une bonne résolution en énergie, mais avec en contrepartie un flux de neutrons moins important.

Compte tenu du faible signal quasiélastique et du flux peu important, la correction de diffusion du porte-échantillon n'a pu être effectuée (statistique insuffisante).

Les mesures ont été effectuées à 845 K et pour les deux orientations de l'échantillon (135° et 45°).

La figure 8.8 présente les spectres obtenus dans les deux orientations et pour les valeurs extrémales de Q.

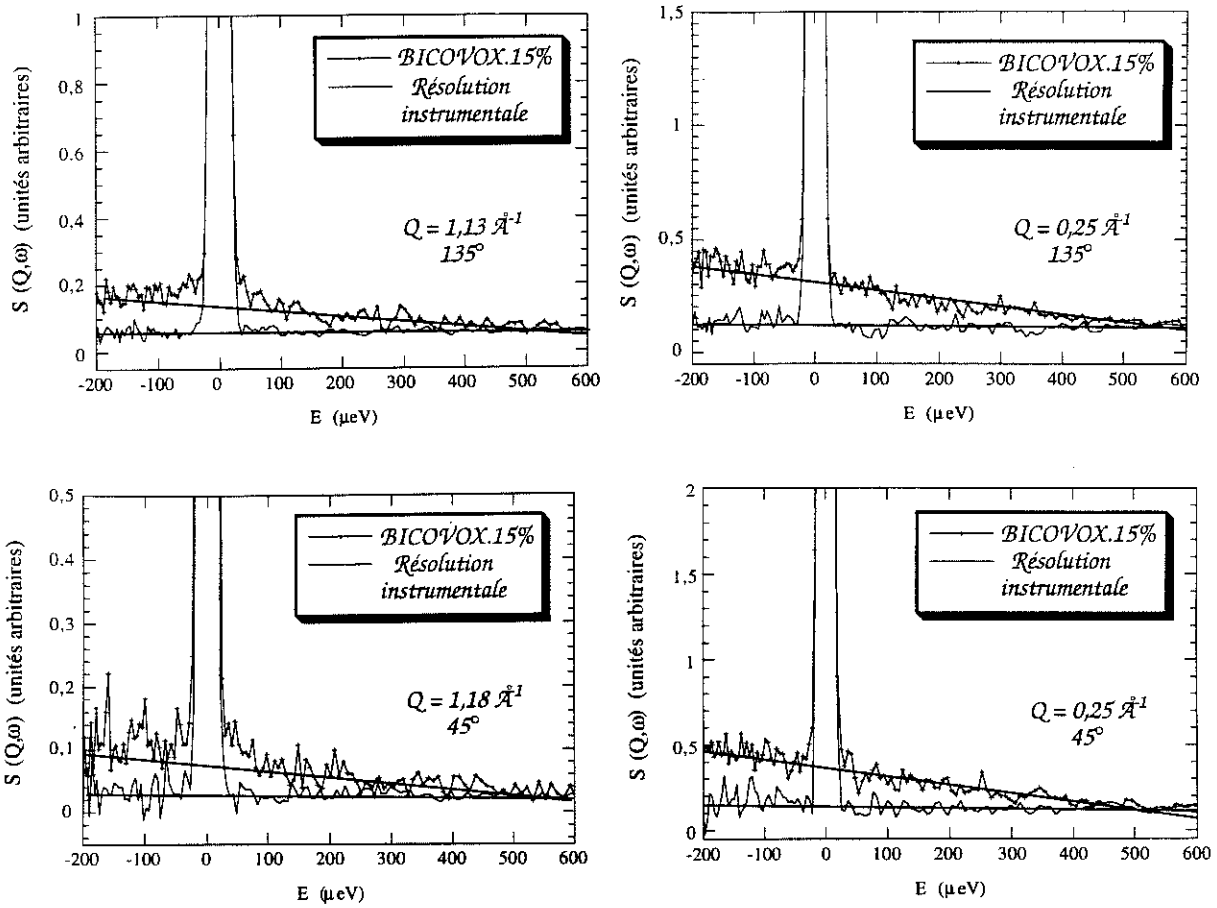


figure 8.8 : spectres enregistrés à $\lambda = 9$ Å, dans les deux orientations.

L'intensité quasiélastique étant très faible et les données de mauvaise qualité, seuls les spectres correspondant à la valeur de Q la plus élevée ont pu être traités.

La figure 8.8 met en évidence un faible signal quasiélastique pour les plus grandes valeurs de transfert de moment, indiquant qu'il existe une composante de diffusion quasiélastique dans les deux orientations de l'échantillon.

Un ajustement des profils expérimentaux mesurés dans les orientations à 45° et à 135° a été obtenu par convolution :

- de la résolution instrumentale donnée par la diffusion purement incohérente du vanadium (mesuré dans les deux orientations) ;
- et de la loi de diffusion décrite par une fonction de Dirac et une lorentzienne de demi-largeur à mi-hauteur de $140\,\mu eV$.

Ces résultats permettent donc d'éliminer l'hypothèse de mouvements localisés rapides apparaissant uniquement dans le plan cristallographique $(\vec{a}, \vec{b})$. Cette observation est en parfait accord avec les cartes de Fourier présentées dans le chapitre *6*, qui indiquent des densités nucléaires circulaires joignant les atomes d'oxygène apicaux O(2) et équatoriaux O(3).

On peut donc envisager un modèle de mouvements localisés permettant l'échange des atomes d'oxygène entre les sites O(2) et les sites O(3).

C.3. ✦ Expériences à $\lambda = 5$ Å

Les expériences à 5 Å ont été effectuées sur l'échantillon orienté à 135° par rapport au faisceau incident, et pour différentes températures entre 740 K et 845 K.

Pour des raisons expérimentales, les données de diffusion du vanadium n'ont pu être utilisées pour décrire la résolution instrumentale. Le signal quasiélastique n'apparaissant qu'à haute température, le spectre mesuré à 300 K sur l'échantillon a donc servi à décrire la résolution de l'instrument.

La figure 8.9 présente le signal quasiélastique mesuré sur l'échantillon à 845 K, pour différentes valeurs de Q.

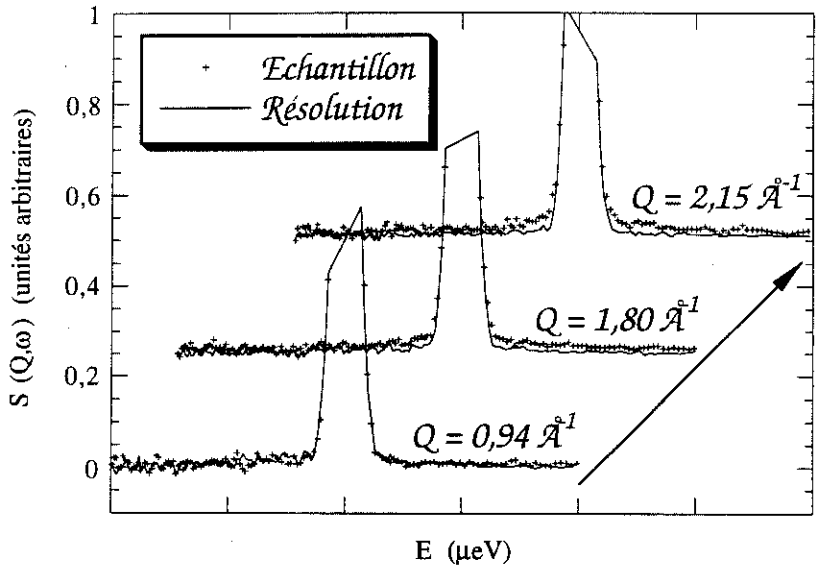


figure 8.9 : signal quasiélastique à 845 K pour différentes valeurs de Q.

On note une fois encore la faible intensité du signal quasiélastique qui apparaît aux pieds du pic élastique. Ce signal augmente avec Q.

Les ajustements du profil expérimental ont été effectués en convoluant la résolution instrumentale par la loi de diffusion décrite à l'aide d'une fonction de Dirac et d'*une* lorentzienne. Les poids relatifs des deux composantes ont été affinés, ainsi que le fond continu et la demi-largeur à mi-hauteur de la lorentzienne.

Une étude précise a été effectuée sur le spectre mesuré à 845 K. Le tableau 8.4 donne l'évolution du poids $w(\delta)$ de la composante élastique par rapport à l'intensité totale.

Q (Å^{-1})	$Q < 0,94$	0,96	1,21	1,39	1,57	1,80	1,93	2,15
$w(\delta)$	1	0,988	0,978	0,948	0,913	0,912	0,837	0,881

tableau 8.4 : poids de la composante élastique en fonction de Q.

En décrivant toujours la loi de diffusion à l'aide d'une une fonction de Dirac et d'une lorentzienne, la demi-largeur à mi-hauteur Γ/2 de la lorentzienne a été affinée pour plusieurs températures (tableau 8.5).

IN5, 5 Å	*845 K*	*822 K*	*804 K*	*781 K*	*763 K*	*742 K*
Γ / 2 *(meV)*	*0,140*	*0,095*	*0,072*	*0,058*	*0,052*	*0,048*

tableau 8.5 : évolution des demi-largeurs à mi-hauteur en fonction de la température.

A 845 K, on retrouve le même élargissement que celui déterminé précédemment à partir des données d'*IN5* à λ = 9 Å.

Des problèmes de normalisation des spectres expérimentaux n'ont pas permis de suivre l'évolution du facteur de Debye-Waller en fonction de la température.

$\mathcal{D}$. Détermination du facteur de structure statique de l'oxygène

L'exploitation *quantitative* des données obtenues en diffusion quasiélastique *cohérente* nécessite la détermination du facteur de structure statique $S^{Ox}(\vec{Q})$, extrait des diagrammes de diffraction des neutrons à haute température présentés dans le paragraphe $\mathcal{D}$ du chapitre 5.

Nous avons procédé comme P. Aldebert et A.J. Dianoux dans l'étude de l'oxyde réfractaire La_2O_3 [4,14].

La figure 8.10 rappelle l'évolution du bruit de fond des diagrammes de diffraction obtenus en phase γ et en phase γ'.

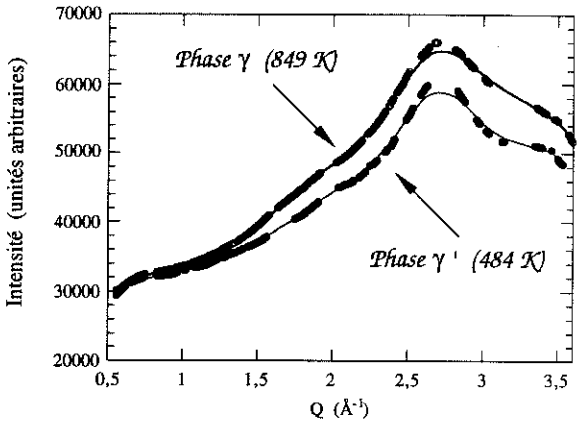


figure 8.10 : évolution du bruit de fond des diagrammes de diffraction.

Cette évolution met en évidence une augmentation :

- de la diffusion diffuse inélastique d'origine thermique I_{TDS} ;
- de la diffusion diffuse élastique liée à un désordre statique local I_{EDS}.

La figure 8.11 montre l'augmentation, au passage de la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$, des distances de corrélation de paires désordonnées d'atomes d'oxygène (cf paragraphe $\mathcal{D}$ du chapitre 5).

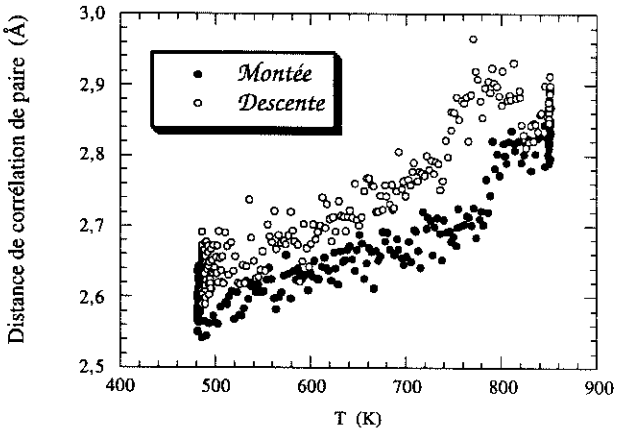


figure 8.11 : évolution des distances de corrélation de paire.

Cette augmentation est liée à une augmentation du désordre statique au passage de la transition de phase.

On peut écrire, respectivement pour les phases γ et γ', l'expression du bruit de fond :

$$\underline{\textit{phase } \gamma'} : \qquad I^{\gamma'}(Q) = I_{inc} + k.I^{\gamma'}_{TDS}(Q) + I^{\gamma'}_{EDS}(Q)$$

$$\underline{\textit{phase } \gamma} : \qquad I^{\gamma}(Q) = I_{inc} + k.I^{\gamma}_{TDS}(Q) + I^{\gamma}_{EDS}(Q)$$

où k est une constante de proportionnalité liée au nombre de diffuseurs et à la résolution instrumentale. On supposera que cette constante est la même pour les phases γ et γ'.

En se limitant au domaine en Q compris entre 0 $Å^{-1}$ et 2,5 $Å^{-1}$, on peut supposer que le terme de désordre statique $I^{\gamma'}_{EDS}(Q)$ en phase γ' est petit devant les autres termes. En revanche, le terme $I^{\gamma}_{EDS}(Q)$, plus important en phase γ et en relation avec l'intensité quasiélastique observée à haute température, peut être exprimé en fonction des autres quantités composant le fond continu.

$$I^{\gamma}_{EDS}(Q) = I^{\gamma}(Q) - I_{inc} - (I^{\gamma'}(Q) - I_{inc})\frac{I^{\gamma}_{TDS}(Q)}{I^{\gamma'}_{TDS}(Q)}$$

Pour le calcul des termes de diffusion diffuse d'origine thermique, les écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques déterminés dans le chapitre 5 ont été utilisés.

$$I^{\gamma}_{EDS}(Q) = I^{\gamma}(Q) - I_{inc} - (I^{\gamma'}(Q) - I_{inc})\frac{(1 - e^{-<u^2>_{849K}\cdot Q^2})}{(1 - e^{-<u^2>_{484K}\cdot Q^2})}$$

Le facteur de structure statique normalisé de l'oxygène a été déterminé de la façon suivante :

$$S^{Ox}(Q) = \frac{I^{\gamma}_{EDS}(Q)}{I^{\gamma}_{EDS}(Q \to \infty)}$$

L'allure de $S^{Ox}(\vec{Q})$ est donnée sur la figure 8.12 *a*. La figure 8.12 *b* présente le facteur de structure statique de l'oxygène $S^{Ox}(\vec{Q})$ obtenu par P. Aldebert et coll. sur la phase $\mathcal{H}$ de La_2O_3.

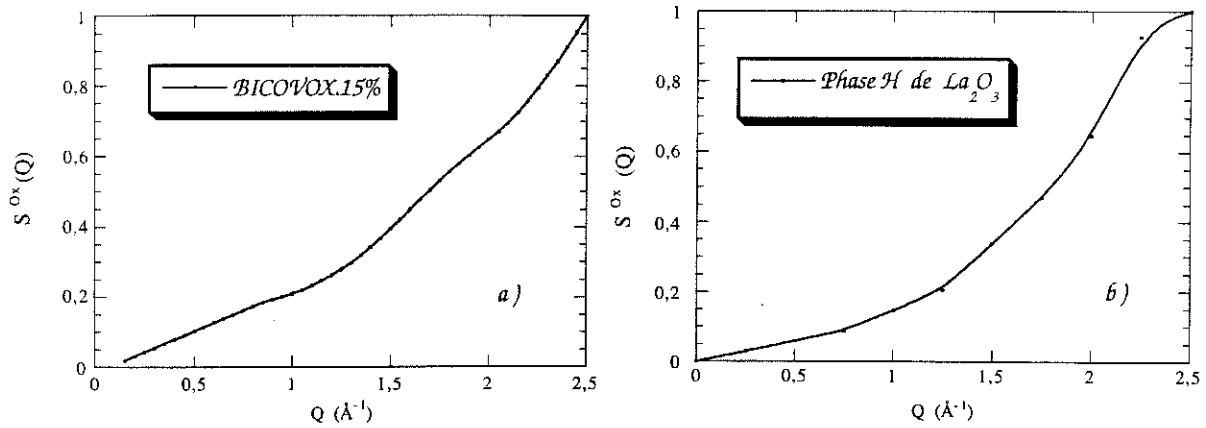


figure 8.12 : facteur de structure statique de l'oxygène : *a*) du composé *BICOVOX.15%*, et *b*) de la phase H de La_2O_3 [4,14].

Les allures des facteurs de structure statiques de l'oxygène sont voisines. La détermination de $S^{Ox}(\vec{Q})$ permet finalement de calculer le transfert de moment effectif :

$$Q_{eff} = \frac{Q}{\sqrt{S^{Ox}(\vec{Q})}}$$

L'allure de Q_{eff} en fonction de Q est donnée dans la figure 8.13. Les figures *a* et *b* permettent de comparer nos résultats à ceux obtenus par P. Aldebert et coll..

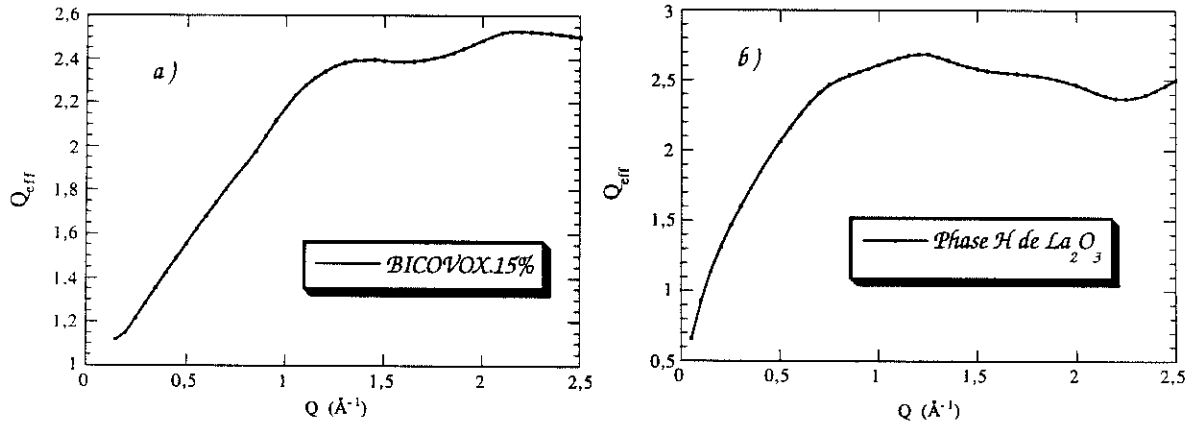


figure 8.13 : transfert de moment effectif : *a*) pour le composé *BICOVOX.15%*, et *b*) pour la phase H de La_2O_3 [4,14].

E. Modèles de diffusion et interprétation des résultats

E.1. ✦ Loi de diffusion totale

Les expériences de diffusion quasiélastique des neutrons ont porté sur des monocristaux de *BICOVOX.15%*, dont la formule chimique est $Bi_4(V_{0,835}Co_{0,125}Bi_{0,04})_2O_{10,545}$ (cf chapitre 6).

Les divers noyaux de ce composé donnent des contributions différentes :

⇨ les noyaux de *bismuth* sont des diffuseurs purement *cohérents*, supposés immobiles dans la structure cristalline. Ils contribuent donc à la diffraction, et aux vibrations collectives (phonons). Ils ne participent pas à la diffusion dans la région élastique/quasiélastique en dehors des réflexions de Bragg.

⇨ les noyaux de *vanadium* et de *cobalt* sont des diffuseurs essentiellement *incohérents*, supposés immobiles, et contribuent uniquement à l'intensité du pic élastique.

⇨ les noyaux d'*oxygène* sont des diffuseurs purement *cohérents*. Une partie de ceux-ci, supposés immobiles, contribuent à la diffraction et aux phonons, les autres, mobiles, sont à l'origine du signal quasiélastique. On notera n_f le nombre de noyaux fixes, et n_m le nombre de noyaux mobiles, avec $n_f + n_m = 10,545$.

A partir de ces considérations, on peut justifier l'écriture de la loi de diffusion totale :

$$S_{tot}(\vec{Q},\omega) \propto 2\times 0,835.\sigma_{inc}^{(V)}.S_{inc}^{(V)}(\vec{Q},\omega) + 2\times 0,125.\sigma_{inc}^{(Co)}.S_{inc}^{(Co)}(\vec{Q},\omega)$$
$$+ n_m.\sigma_{coh}^{(Ox)}.S_{coh}^{(Ox,Ox)}(\vec{Q},\omega)$$

Comme on l'a vu précédemment, la loi de diffusion *cohérente* s'écrit :

$$S_{coh}^{(Ox,Ox)}(\vec{Q},\omega) = S_{inc}^{Ox}(Q_{eff},\omega).S^{Ox}(\vec{Q})$$

Dans l'hypothèse d'une superposition de mouvements diffusifs translationnels et de mouvements rotationnels localisés, mouvements supposés indépendants, la loi de diffusion incohérente s'écrit :

$$S_{inc}^{Ox}(Q_{eff},\omega) = S_{inc}^{rot}(Q_{eff},\omega) \otimes S_{inc}^{trans}(Q_{eff},\omega)$$

Les élargissements en énergie, obtenus à partir des données de l'instrument *IN16* correspondent à des mouvements diffusifs lents à longue distance. L'anisotropie de la conductivité ionique observée dans le chapitre *4* suggère un modèle de *diffusion translationnelle anisotrope* [11] :

$$S_{inc}^{trans}(Q_{eff},\omega)=\frac{1}{\pi}\frac{(D_{//}.\cos^2\alpha+D_{\perp}.\sin^2\alpha)Q_{eff}^2}{(D_{//}.\cos^2\alpha+D_{\perp}.\sin^2\alpha)^2Q_{eff}^4+\omega^2}$$

où $D_{//}$ et $D_{\perp}$ représentent les coefficients d'autodiffusion parallèlement et perpendiculairement à l'axe cristallographique $\vec{c}$; α est l'angle entre le vecteur $\vec{Q}$ et l'axe $\vec{c}$.

De même, on peut associer aux élargissements observés sur l'instrument *IN5* un mouvement localisé plus rapide. L'étude *EXAFS* au seuil K du vanadium a permis de proposer un modèle de rotation localisée de l'oxygène entre 3 sites. Tirant partie des synthèses de Fourier du chapitre *6*, on peut envisager un mouvement localisé échangeant les atomes d'oxygène entre les sites O(2) et les sites O(3) sur 3 positions.

Nous avons ainsi utilisé un modèle de rotation sur 3 sites équidistants [11]. Les cristaux composant l'échantillon étant orientés selon l'axe $\vec{c}$, une moyenne a été faite afin de tenir compte de la désorientation des plans cristallographiques $(\vec{a},\vec{b})$.

Ce modèle est décrit par une fonction de Dirac et une lorentzienne de largeur à mi-hauteur $3/\tau$, et dans lequel le rayon du cercle *a*, déterminé par diffraction, est égal à 2 Å. La loi de diffusion incohérente s'écrit :

$$S_{inc}^{rot}(Q_{eff},\omega)=\frac{1}{3}(1+2j_0(\sqrt{3}Q_{eff}a)).\delta(\omega)+\frac{1}{3}(2-2j_0(\sqrt{3}Q_{eff}a))\frac{1}{\pi}\frac{3/2\tau}{(3/2\tau)^2+\omega^2}$$

$$\text{où}\qquad j_0(x)=\frac{\sin x}{x}$$

La figure 8.14 donne l'évolution en fonction de Q des composantes élastique (*EISF*) et quasiélastique.

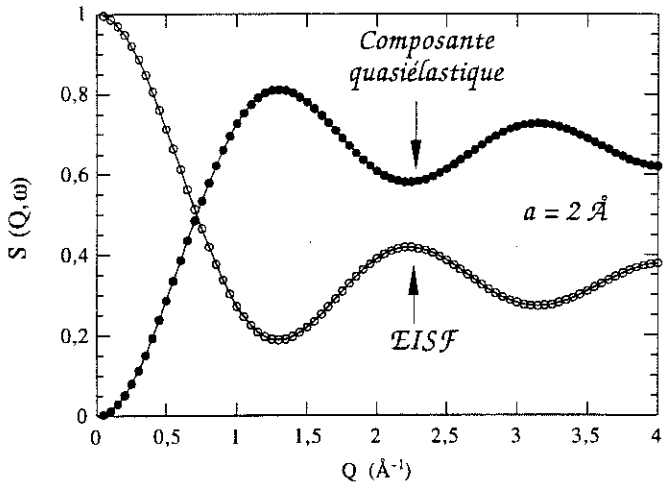


figure 8.14 : évolution en fonction de Q de l'$\mathcal{EISF}$ et de la composante quasiélastique.

La loi de diffusion $S_{inc}^{Ox}(Q_{eff}, \omega)$ s'écrit sous la forme [11] :

$$S_{inc}^{Ox}(Q_{eff}, \omega) = \frac{1}{3\pi}(1 + 2j_0(\sqrt{3}Q_{eff}a)).\frac{(D_{//}.\cos^2\alpha + D_{\perp}.\sin^2\alpha)Q_{eff}^2}{(D_{//}.\cos^2\alpha + D_{\perp}.\sin^2\alpha)^2 Q_{eff}^4 + \omega^2}$$

$$+\frac{2}{3\pi}(1 - j_0(\sqrt{3}Q_{eff}a)).\frac{3/2\tau + (D_{//}.\cos^2\alpha + D_{\perp}.\sin^2\alpha)Q_{eff}^2}{(3/2\tau)^2 + (D_{//}.\cos^2\alpha + D_{\perp}.\sin^2\alpha)^2 Q_{eff}^4 + \omega^2}$$

$\mathcal{E}$.2. ✦ *Diffusion à longue distance*

$\mathcal{E}$.2.1. *Loi de diffusion cohérente*

Les expériences effectuées sur l'instrument $IN16$ n'ont révélé aucun signal quasiélastique lorsque l'échantillon est orienté à 45° par rapport au faisceau incident. On peut donc simplifier le modèle de diffusion en considérant $D_{//} = 0$.

De plus, le signal quasiélastique lié aux mouvements *localisés* étant très large devant la résolution de cet instrument, on peut considérer qu'il contribue uniquement à l'augmentation du bruit de fond.

A partir de ces simplifications, on peut réécrire la loi de diffusion totale dans le cas de mouvements de diffusion à longue distance :

$$S_{tot}^{IN16}(\vec{Q}, \omega) \propto (1,67.\sigma_{inc}^{(V)} + 0,25.\sigma_{inc}^{(Co)})\,\delta(\omega)$$

$$+\frac{n_m.\sigma_{coh}^{(Ox)}}{3\pi}(1 + 2j_0(\sqrt{3}Q_{eff}a)).\frac{D_{\perp}.\sin^2\alpha.Q_{eff}^2}{(D_{\perp}.\sin^2\alpha.Q_{eff}^2)^2 + \omega^2}S^{Ox}(Q)$$

Dans ce modèle, la composante quasiélastique est décrite par une lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur Γ est égale à :

$$\Gamma = 2D_{\perp}.sin^2\,\alpha.\frac{Q^2}{S^{Ox}(Q)}$$

Le coefficient d'autodiffusion $D_{\perp}$ a été calculé à partir des valeurs des largeurs à mi-hauteur indiquées dans le tableau 8.2. Le tableau 8.6 donne les valeur de $D_{\perp}$ avant et après la transition ordre-désordre.

	$T = 810\,K$	$T = 680\,K$
$D_{\perp}$ $(cm^2.s^{-1})$	6.10^{-8}	2.10^{-8}

tableau 8.6 : valeurs des coefficients d'autodiffusion.

L'évolution de Γ en fonction de Q^2 est représentée sur la figure 8.15.

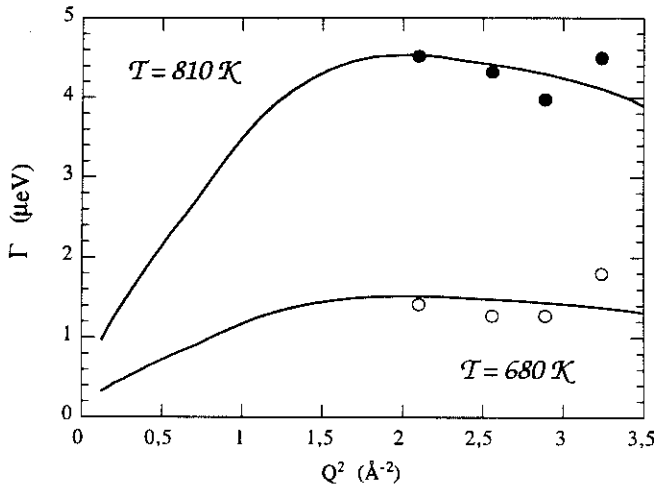


figure 8.15 : valeurs expérimentales et calculées des largeurs Γ.

L'accord entre les points expérimentaux et les courbes calculées est correcte. Ces courbes expliquent convenablement le caractère à peu près constant de la largeur à mi-hauteur dans le domaine en Q des données expérimentales.

E.2.2. Comparaison avec les mesures de conductivité

La figure 8.16 présente à nouveau les courbes de conductivité mesurées sur un monocristal de *BICOVOX.15%*.

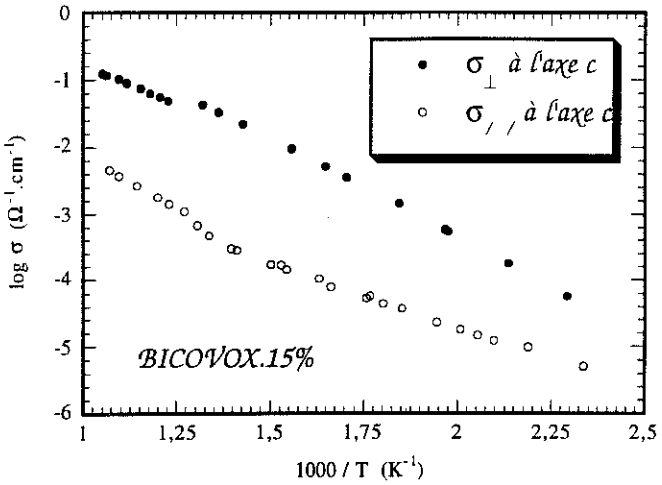


figure 8.16 : conductivité électrique mesurée sur un monocristal de *BICOVOX.15%*.

Les symboles // et ⊥ caractérisent la conductivité électrique mesurée parallèlement et perpendiculairement à l'axe cristallographique $\vec{c}$.

Le tableau 8.7 donne les valeurs des conductivités électriques et ioniques selon l'axe $\vec{c}$ à 810 K et à 680 K. A 810 K, on peut estimer un nombre de transport électronique de 6% environ, alors qu'à 680 K, le nombre de transport électronique est nul.

	$T = 810\,K$	$T = 680\,K$
$\sigma_{\perp}^{électrique}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	$49{,}1.10^{-3}$	$16{,}3.10^{-3}$
$\sigma_{\perp}^{ionique}$ $(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	$46{,}2.10^{-3}$	$16{,}3.10^{-3}$

tableau 8.7 : valeurs des conductivités mesurées sur un monocristal de *BICOVOX.15%*.

En faisant abstraction de la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ apparaissant entre 810 K et 680 K, l'énergie d'activation calculée à partir des valeurs des conductivités ioniques est égale *0,40 eV*.

Le calcul de cette énergie d'activation effectué à partir des coefficients d'autodiffusion permet de déterminer une valeur de *0,38 eV*. Les mesures de diffusion quasiélastique permettent donc de retrouver une énergie d'activation proche de celle déterminée à partir des mesures de conductivité.

En estimant le nombre de porteurs de charge par unité de volume, et connaissant le coefficient d'autodiffusion D, on peut calculer la conductivité ionique à partir de la loi de *Nernst-Einstein* [14,19] :

$$\sigma = \frac{1}{f}\frac{Nq^2D}{kT}$$

f est un coefficient de corrélation dépendant à la fois du mécanisme de diffusion et de la structure cristallographique, et qui varie de manière générale entre 0,5 et 1.

L'affinement de la structure moyenne décrit dans le chapitre *6*, a montré qu'il y avait 6,6 atomes O(2) et O(3) par maille. Si l'on suppose qu'ils participent tous à la diffusion, on a alors :

$N = 2{,}8.10^{22}$ atomes d'oxygène / cm^3.

$q = 2 \times 1{,}6.10^{-19}$ C.

Si on impose f = 1, les valeurs de la *conductivité ionique* sont :

- à T = 810 K, $\sigma_\perp = 15{,}4.10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$;
- à T = 680 K, $\sigma_\perp = 6{,}1.10^{-3}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

Pour que ces valeurs coïncident avec les conductivités mesurées par spectroscopie d'impédance, il est nécessaire que le coefficient de corrélation soit de l'ordre de 1/3. Cette valeur est un peu faible comparativement aux valeurs habituelles.

En conclusion, les coefficients d'autodiffusion obtenus par diffusion quasiélastique des neutrons semblent réalistes.

E.2.3. Détermination de la fréquence de saut correspondant à la diffusion à longue distance

A partir de la relation d'Einstein, on peut déterminer, à partir du coefficient d'autodiffusion, la fréquence de sauts liée à la diffusion translationnelle [3,20] :

$$D_\perp = \frac{\ell^2}{2n\tau'}$$

n est la dimension de la diffusion, ℓ la longueur de saut et τ' le temps de résidence sur le site.

La diffusion ionique ayant lieu essentiellement dans les couches de type perovskite ($VO_{3,5}\square_{0,5}$), on considère la diffusion comme *bidimensionnelle*, i.e. n = 2.

A partir du modèle de rotation localisée et des distances de corrélation de paires (figure 8.11), on peut estimer à 3 Å la distance de saut ℓ. Dans ces conditions, la fréquence de sauts $1/\tau'$ vaut :

- $1/\tau' = 2{,}7.10^8$ Hz à T = 810 K ;
- $1/\tau' = 0{,}9.10^8$ Hz à T = 680 K.

E.3. ✦ Mouvements localisés

E.3.1. Loi de diffusion cohérente

Dans le cas de la résolution de l'instrument *IN5*, l'élargissement dû aux mouvements diffusifs translationnels peut être assimilé à un pic de Dirac. On néglige alors la largeur de lorentzienne correspondant à la diffusion à longue distance devant celle des mouvements localisés.

On peut, par conséquent, simplifier l'écriture de la loi de diffusion totale qui s'exprime alors sous la forme :

$$S_{tot}^{IN5}(\vec{Q},\omega) \propto (1,67.\sigma_{inc}^{(V)} + 0,25.\sigma_{inc}^{(Co)})\,\delta(\omega)$$
$$+ \frac{n_m.\sigma_{coh}^{(Ox)}}{3}(1 + 2j_0(\sqrt{3}Q_{eff}a)).S^{Ox}(Q).\delta(\omega)$$
$$+ \frac{2n_m.\sigma_{coh}^{(Ox)}}{3\pi}(1 - j_0(\sqrt{3}Q_{eff}a)).S^{Ox}(Q).\frac{3/2\tau}{(3/2\tau)^2 + \omega^2}$$

E.3.2. Ajustement du modèle

Le tableau 8.4 a donné l'évolution du poids w(δ) de la partie élastique lorsque Q augmente. Ces données expérimentales sont comparées au poids calculé à partir du modèle de la loi de diffusion totale, en faisant varier le nombre d'anions O^{2-} mobiles.

En effet, le poids w(δ) est égal au rapport de l'intensité élastique et de l'intensité totale :

$$w(\delta)_{théo} = \frac{I_{élastique}}{I_{totale}} = \frac{1,67.\sigma_{inc}^{(V)} + 0,25.\sigma_{inc}^{(Co)} + \frac{n_m.\sigma_{coh}^{(Ox)}}{3}(1 + 2j_0(\sqrt{3}aQ_{eff})).S^{Ox}(Q)}{1,67.\sigma_{inc}^{(V)} + 0,25.\sigma_{inc}^{(Co)} + n_m.\sigma_{coh}^{(Ox)}.S^{Ox}(Q)}$$

La figure 8.17 permet de comparer les poids expérimentaux et calculés. Le calcul a été effectué avec $n_m = 1$, puis en considérant que tous les atomes d'oxygène O(2) et O(3) participent à la rotation localisée, avec $n_m = 6,6$ (cf chapitre 6).

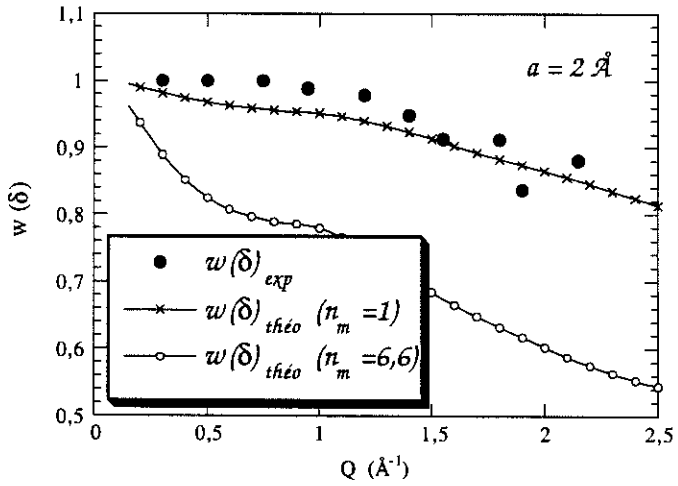


figure 8.17 : comparaison des données expérimentales avec le modèle calculé.

L'accord entre les points expérimentaux et la courbe calculée avec $n_m = 1$ est correct. En revanche, la courbe calculée pour $n_m = 6,6$ se trouve nettement en dessous des points expérimentaux.

Ces calculs auraient tendance à montrer que le nombre de diffuseurs est bien plus faible que celui escompté, soit environ 1/6 des atomes d'oxygène O(2) et O(3).

Cependant, la faible intensité du signal quasiélastique requiert la prudence dans l'interprétation de ce résultat.

De plus, une contribution supplémentaire des noyaux de bismuth pourrait modifier l'allure de la courbe calculée et augmenter n_m.

E.3.3. Evolution du signal quasiélastique en fonction de la température

A partir du modèle à 3 sites proposé, les temps caractéristiques ont été déduits des demi-largeurs à mi-hauteur de la lorentzienne (tableau 8.5) :

$$\frac{\Gamma}{2} = \frac{3\tau}{2}$$

Le tableau 8.8 résume les valeurs des fréquences de sauts obtenues à chaque température.

IN5, 5 Å	845 K	822 K	804 K	781 K	763 K	742 K
τ (s)	$7,05.10^{-12}$	$1,04.10^{-11}$	$1,37.10^{-11}$	$1,70.10^{-11}$	$1,90.10^{-11}$	$2,06.10^{-11}$
1 / τ (Hz)	$1,42.10^{11}$	$9,63.10^{10}$	$7,30.10^{10}$	$5,88.10^{10}$	$5,27.10^{10}$	$4,86.10^{10}$

tableau 8.8 : détermination des fréquences de sauts et des temps de résidence sur les sites.

En général, l'évolution des fréquences de sauts en fonction de la température suit une loi d'Arrhénius du type :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{E_a^{rot}}{kT}}$$

où E_a^{rot} représente l'énergie d'activation, c'est-à-dire la hauteur de la barrière de potentiel à franchir pour passer d'un site à un autre.

La représentation de log (1/τ) en fonction de 1000/T permet d'observer l'évolution des fréquences de sauts avec la température, et de déterminer les énergies d'activation E_a^{rot} (figure 8.18).

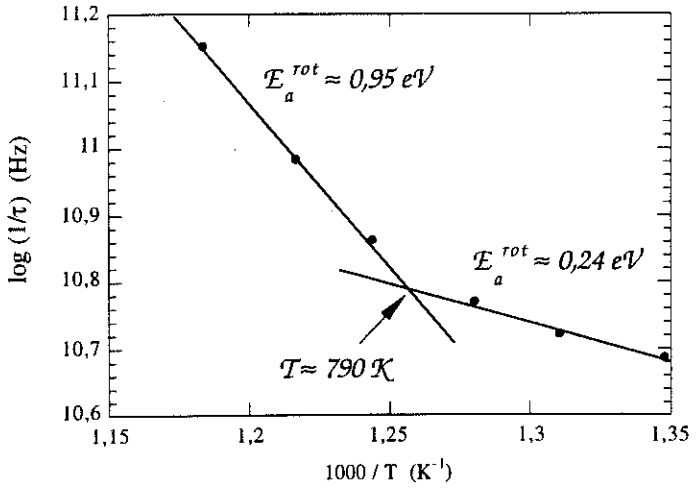


figure 8.18 : variation de la fréquence de saut en fonction de l'inverse de la température.

La courbe de la figure 8.18 présente une discontinuité vers 790 K signalant la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$. Comparativement à la phase γ', en phase γ les mouvements localisés sont plus rapides et l'énergie d'activation correspondante est plus importante.

Si l'on considère des mouvement localisés échangeant les atomes d'oxygène entre les sites O(2) et les sites O(3), la modification de l'énergie d'activation peut être corrélée à la diminution du paramètre de maille c observée dans le chapitre *5*. A la transition, la structure se contractant dans la direction de l'axe cristallographique $\vec{c}$, l'échange des atomes d'oxygène O(2) et O(3) est rendu plus difficile.

En appliquant la loi d'Arrhénius jusqu'à température ambiante, on peut en déduire une fréquence de sauts de $1{,}83.10^8\ Hz$ à 300 K. Cette fréquence a été utilisée dans le chapitre *3* pour l'interprétation de l'évolution des spectres Mössbauer.

F. Synthèse

Les expériences de diffusion quasiélastique cohérente des neutrons ont permis l'étude des mouvements localisés et des mouvements diffusifs à longue distance de l'oxygène dans le composé *BICOVOX.15%*. La faible intensité des signaux ajoutée à l'absence de développement théorique simple a rendu cette étude longue et difficile.

La détermination du facteur de structure statique de l'oxygène $S^{Ox}(\vec{Q})$ déduit des données de diffraction sur poudre a permis d'utiliser une approximation applicable à l'étude des *liquides* et des solides présentant un sous-réseau *quasi-liquide*.

Deux types de mouvements ont été mis en évidence :

⇨ des *mouvements localisés rapides* mettant en jeu des transferts d'énergie élevés de l'ordre de 300 µeV à 845 K. Ces mouvements ont été étudiés sur l'instrument *IN5* (figure 8.19) ;

⇨ des *mouvements lents de diffusion à longue distance* mettant en jeu de très faibles transferts d'énergie accessibles sur un instrument possédant une très bonne résolution en énergie tel que l'instrument *IN16* (figure 8.19). A 810 K, les transferts d'énergie sont de l'ordre de 5 µeV.

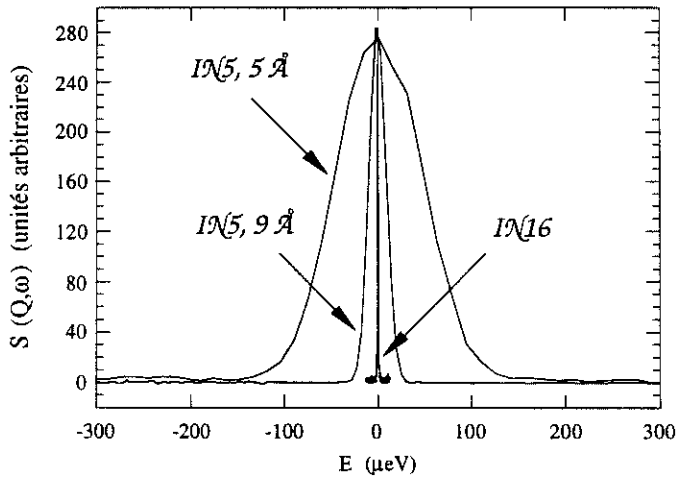


figure 8.19 : comparaison des résolutions instrumentales des spectromètres *IN5* et *IN16* à l'*ILL*.

⇨ *Mouvements localisés* : en accord avec l'étude *EXAFS* au seuil K du vanadium et avec la diffraction des neutrons sur monocristal, un modèle de rotation uniaxiale sur un cercle à 3 sites a été proposé.

Le modèle le plus probable correspond à un échange des atomes d'oxygène apicaux O(2) et équatoriaux O(3). L'axe de rotation est parallèle à l'un des axes cristallographiques $\vec{a}$ et $\vec{b}$.

Cependant, le modèle de diffusion devrait être ajusté par rapport aux deux composantes quasiélastiques dans les deux orientations de l'échantillon (à 135° et 45°). L'absence de données expérimentales précises nous a empêché d'aller plus loin.

Le modèle proposé a également permis de suivre l'évolution de la fréquence de sauts au passage de la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$. De part et d'autre de la transition, cette fréquence suit une loi d'Arrhénius. En phase γ, la fréquence de sauts est plus importante qu'en phase γ', indiquant ainsi un état de désordre plus important. Cependant, l'énergie d'activation plus élevée dans la phase haute température montre que la contraction de la structure cristallographique au passage de la transition gêne la rotation des atomes d'oxygène O(2) et O(3).

Les fréquences de sauts caractéristiques sont de l'ordre de $1,42.10^{11}$ *Hz* à 845 K, et $1,83.10^{8}$ *Hz* à 300 K.

⇨ *Mouvements diffusifs à longue distance* : les mesures ont permis de confirmer l'anisotropie de diffusion des anions O^{2-} dans le matériau. En effet, aucun signal n'a été observé perpendiculairement aux couches (Bi_2O_2).

Un modèle de diffusion translationnelle anisotrope a été proposé. Par le biais d'une approximation, on a pu déterminer, à 810 K et à 680 K, les coefficients d'autodiffusion parallèlement aux feuillets (Bi_2O_2).

Une droite d'Arrhénius tracée à partir de ces deux grandeurs a permis de calculer une énergie d'activation de 0,38 eV, valeur proche de celle déterminée par spectroscopie d'impédance.

La détermination du coefficient d'autodiffusion et l'estimation du nombre de diffuseurs par unité de volume ont permis le calcul de la valeur de la conductivité ionique à 810 K et à 680 K. Ce calcul donne des valeurs proches de celles mesurées par spectroscopie d'impédance, moyennant un facteur de corrélation $f \approx 0,33$.

Ces deux types de mouvements ayant lieu sur des échelles de temps différentes, les intensités quasiélastiques correspondantes ont pu être exploitées indépendamment avec des modèles de diffusion simplifiés.

A partir du modèle de *rotation localisée*, nous avons proposé un modèle de *diffusion à longue distance* rendue possible grâce aux cercles de diffusion reliés entre eux par les sites O(2) et O(3). Les anions oxygène participent à un mouvement de rotation localisée, tout en passant d'un cercle à l'autre pour donner naissance à un mouvement diffusif à longue distance. A 810 K, la fréquence caractéristique de la diffusion à longue distance est environ 100 fois plus faible que celle obtenue pour les mouvements rotationnels localisés. Ceci signifie donc que la probabilité de diffusion à longue distance est 100 fois plus faible que celle correspondant à la rotation localisée. La diffusion est donc essentiellement localisée sur un cercle, et une fois sur 100, un anion O^{2-} saute d'un cercle de diffusion à un autre.

Références bibliographiques utilisées dans le chapitre 8

[1] *Diffusion quasiélastique.*
A.J. Dianoux, Séminaire D. Dautreppe (1979).

[2] *Spectroscopic methods for the study of local dynamics in polyatomic fluids.*
F. Volino.
Microscopic structure and dynamics of liquids.
édité par J. Dupuy, A.J. Dianoux, Plenum Publishing Corporation (1978) 221.

[3] *Mécanismes de transport ionique et protonique dans les composés de type alumine* β *et* β ".
M. Anne, Thèse, Université de Grenoble (1985).

[4] *Etude par diffraction et diffusion quasiélastique des neutrons de la mobilité anionique présentée à haute température par des oxydes réfractaires : application à l'alumine et aux formes de haute température de la zircone et des sesquioxydes de terres rares La_2O_3 et Nd_2O_3.*
P. Aldebert, Thèse, Université P. Sabatier de Toulouse (1980).

[5] *Quasielastic neutron scattering for the investigation of diffusive motions in solids and liquids.*
T. Springer, *Springer tracts in modern physics*, Springer-Verlag, vol. 64 (1972).

[6] *Scattering of slow neutrons by a liquid.*
G. H. Vineyard, Phys. Rev., **110**(5) (1958) 999.

[7] *Neutron scattering from a liquid on a jump diffusion model.*
C.T. Chudley, R.J. Elliott, Proc. Phys. Soc., 77 (1961) 353.

[8] *Theory of cold neutrons scattering by homonuclear diatomic liquids.*
V.F. Sears, Can. J. Phys., **44** (1966) 1279.

[9] *Neutron incoherent scattering law for diffusion in a potential of spherical symmetry : general formalism and application to diffusion inside a sphere.*
F. Volino, A.J. Dianoux, Molec. Phys. **41**(2) (1980) 271.

[10] *Inelastic neutron scattering study of the "rotator" phase transition in n-nonadecane.*
J.D. Barnes, J. Chem. Phys., **58**(12) (1973) 5193.

[11] *Incoherent scattering law for neutron quasi-elastic scattering in liquid crystals.*
A.J. Dianoux, F. Volino, Molec. Phys. **30**(4) (1975) 1181.

[12] *Small energy transfer scattering of cold neutrons from liquid argon.*
K. Sköld, Phys. Rev. Lett., **19**(18) (1967) 1023.

[13] *The diffusive motion of silver ions in* α*-AgI : results from quasielastic neutron scattering.*
G. Eckold, K. Funke, J. Kalus, R.E. Lechner, J. Phys. Chem. Solids, **37** (1976) 1097.

[14] *Neutron scattering evidence for fast ionic oxygen diffusion in the high temperature phases of La_2O_3.*
P. Aldebert, A.J.Dianoux, J.P. Traverse, Le Journal de physique, **40** (1979) 1005.

[15] *Atomic and molecular motion in liquids by thermal neutron scattering.*
article de J.G. Powles.
Chemical applications of thermal neutron scattering.
édité par B.T.M. Willis, Oxford University Press (1973) 133.

[16] *Guide to neutron research facilities at the ILL.*
The Yellow Book, Insitut Max Von Laue- Paul Langevin, Grenoble France (1994).

[17] *WLI, a data fitting program.*
M. Anne, I.S. Anderson, ILL internal report n° 85 AN7T.

[18] *Dynamics of solids and liquids by neutron scattering.*
édité par S.W. Lovesey, T. Springer, *Topics in current physics*, Springer-Verlag (1977).

[19] *Electrochimie des solides.*
édité par C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.-L. Souquet, Presses Universitaires de Grenoble (1994).

[20] A. Einstein, Ann. Physik, **17** (1905) 549.

SYNTHESE GENERALE

"Le savant doit ordonner ; on fait la science avec des faits comme une maison avec des pierres ; mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison"

Henri POINCARE

Les études déjà effectuées sur les composés $Bi_4V_2O_{11}$ substitués se sont toujours heurtées au problème de la répartition des cations substituants sur les sites du vanadium, les deux types de cations étant placés sur le même site cristallographique. La substitution du vanadium par des métaux de transition tels que le cobalt et le fer a eu pour but de mettre en évidence un éventuel *ordre magnétique* en relation avec une distribution cristallographique ordonnée des cations substituants sur les sites du vanadium.

☞ le composé *BICOVOX.15%* présente un état *paramagnétique* à toute température. Le moment magnétique effectif mesuré est caractéristique d'un cation Co^{2+} dont le moment orbital est partiellement bloqué. L'application d'un champ magnétique met en évidence un fort magnétisme anisotrope des ions cobalt, l'aimantation étant plus importante selon l'axe cristallographique $\vec{c}$ que dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. L'anisotropie structurale associée à l'anisotropie du moment magnétique de ces ions permet au matériau de s'orienter sous l'effet d'un champ magnétique.

☞ le composé *BIFEVOX.20%* présente un état *paramagnétique* au-dessus de 15 K, le moment magnétique effectif étant caractéristique d'un cation Fe^{3+} dans un état haut spin. En dessous de 15 K un ordre *antiferromagnétique* des moments des cations Fe^{3+} apparaît. L'analyse des spectres Mössbauer montre que cet ordre magnétique à longue distance, existant dans des amas de taille supérieure à 100 Å, ne concerne qu'une partie des cations Fe^{3+} substituants. La mise en évidence, également par spectroscopie Mössbauer, d'un phénomène de relaxation magnétique indique la présence d'amas de cations dont la taille insuffisante pour s'ordonner magnétiquement.

Il semble donc que la distribution des cations substituants sur les sites cristallographiques du vanadium ne soit pas homogène, mais qu'elle ait tendance à former des *amas*.

La forte corrélation entre structure, composition et propriétés physiques a imposé l'étude précise de la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ en vue d'expliquer les mesures de conductivité ionique et d'appréhender les processus de diffusion des anions O^{2-}.

La substitution partielle des cations V^{5+} par des cations iso- ou aliovalents permet de stabiliser, à température ambiante, une phase γ' *pseudomorphe* de la phase γ haute température. La conductivité électrique, mesurée par spectroscopie d'impédance, est très dépendante de l'état *microstructural* du composé. En effet, les diagrammes d'Arrhénius mettent en évidence, en phase γ', une légère *non-linéarité* de la conductivité liée à la coexistence de *domaines ordonnés*, dans lesquels s'établit un ordre des lacunes, et d'une *matrice désordonnée* de type phase γ.

La présence de *modulations* observées dans le bruit de fond des diagrammes de diffraction en phase γ' justifie l'existence de cette matrice désordonnée, et l'augmentation de leur amplitude en phase γ est liée à la disparition des domaines ordonnés.

Ainsi, la transition de phase $\gamma \rightarrow \gamma'$ apparaissant vers 800 K engendre une compétition *ordre-désordre* liée à la croissance de ces microdomaines dans la matrice désordonnée.

La vitesse de refroidissement est un paramètre *essentiel* qui conditionne l'*état ordonné* du matériau en phase γ'. Pour un refroidissement rapide ($\approx$ *-20 K/h*), la matrice désordonnée est prépondérante et impose au matériau sa symétrie *quadratique*. En revanche, pour un refroidissement lent ($\approx$ *-3 K/h*), les domaines ordonnés, de symétrie orthorhombique ou monoclinique selon le type de substitution, présentent des longueurs de cohérence plus importantes et leur symétrie domine. Pour ces deux types de refroidissement, on peut estimer que les longueurs de cohérence des domaines augmentent de 180 Å à 350 Å environ.

D'après les résultats de spectroscopie Mössbauer et des mesures de conductivité électrique, il est possible que la distribution des cations substituants sur les sites du vanadium *conditionne* également la formation des domaines ordonnés. On peut envisager que ces domaines se forment en dehors des *amas de cations* qui viennent perturber l'*ordre des lacunes*. Lorsque cette distribution cationique est relativement homogène, les domaines ordonnés sont de petite taille et la transition ordre-désordre est peu visible. En revanche, lorsque cette distribution est hétérogène (formation d'amas), les domaines ordonnés ont des longueurs de cohérence plus grandes et la transition ordre-désordre est très nette.

La thermodiffractométrie des neutrons à haute température a permis de suivre *in-situ* l'évolution des ces domaines avec la température. En phase γ', la variation thermique des intensités et des largeurs à mi-hauteur des réflexions satellites a permis de mettre en évidence une diminution faible et progressive des longueurs de cohérence des domaines. En revanche, à l'approche de la transition, ces domaines disparaissent brutalement indiquant une transition ordre-désordre du *type 1er ordre*. Ce comportement abrupt au niveau de la transition de phase a été également observé sur les courbes de conductivité.

La disparition des domaines au passage de la transition $\gamma' \rightarrow \gamma$ s'accompagne de modifications structurales marquées. En effet, à la transition, le paramètre de maille *c* se contracte, le paramètre *a* se dilate, et la distance de corrélation de paire ainsi que l'écart quadratique moyen des déplacements atomiques de tous les atomes augmentent. De plus, l'évolution thermique des intensités des réflexions moyennes semble indiquer une anisotropie des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques, plus importants parallèlement au plan $(\vec{a}, \vec{b})$ que selon l'axe $\vec{c}$. Tous ces éléments tendent à montrer, qu'à la transition de phase, un *désordre* important apparaît dans les couches de type perovskite ($VO_{3,5}\square_{0,5}$), désordre favorisé par la présence de lacunes et lié au *déclenchement* soudain de la diffusion de la majorité *des anions* O^{2-} de ces couches.

En phase γ, il y a donc coexistence d'un réseau *rigide* formé par les couches non lacunaires (Bi_2O_2) et d'un sous-réseau d'*anions délocalisés* présentant un désordre *quasi-liquide* formé par les couches lacunaires ($VO_{3,5}\square_{0,5}$). La coexistence de ces deux réseaux est en parfait accord avec l'*anisotropie de conductivité* électrique mesurée sur des monocristaux. La rigidité des couches

Bi_2O_2 associée à l'absence probable de défauts confère au composé une conductivité électrique très inférieure dans la direction de l'axe $\vec{c}$.

Les mesures de conductivité électrique par spectroscopie d'impédance donnent une information *macroscopique* de la diffusion des anions O^{2-} dans le matériau. Le regroupement des résultats issus des différentes méthodes expérimentales permet de proposer un modèle de diffusion *microscopique* des anions O^{2-}.

La diffraction des neutrons sur monocristal a permis de mettre en évidence des densités nucléaires allongées autour des atomes d'oxygène apicaux O(2) et équatoriaux O(3). Ces allongements définissent des *chemins de diffusion circulaires* joignant les sites O(2) aux sites O(3). Ces chemins de diffusion étant issus d'un affinement de la structure *moyenne*, on peut considérer qu'il s'agit là d'une superposition de différents environnements du vanadium. Ainsi, en accord avec l'étude *EXAFS* au seuil K du vanadium, il est proposé un modèle de rotation uniaxiale sur 3 sites choisis parmi les 10 sites décrivant les chemins de diffusion circulaires. Le modèle le plus probable correspond donc à un échange des atomes d'oxygène apicaux O(2) et équatoriaux O(3), et l'axe de rotation est parallèle aux axes cristallographiques $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Ceci est en accord avec l'interprétation des données de diffusion quasiélastique des neutrons.

Ce modèle a permis de suivre l'évolution de la fréquence de sauts des anions O^{2-} au passage de la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$. De part et d'autre de la transition, cette fréquence suit une loi d'Arrhénius. La fréquence des sauts est plus élevée en phase γ qu'en phase γ', en accord avec un état de *désordre* plus important. L'énergie d'activation plus forte dans la phase haute température peut s'expliquer par la contraction du paramètre de maille *c* au passage de la transition, qui gêne l'échange des atomes d'oxygène O(2) et O(3).

A partir de ce modèle de *rotation localisée*, nous avons proposé un modèle de *diffusion à longue distance* rendue possible grâce aux cercles de diffusion reliés entre eux par les sites O(2) et O(3). Les anions oxygène participent à un mouvement de rotation localisée, tout en passant d'un cercle à l'autre pour donner naissance à un mouvement diffusif à longue distance. Ce mouvement diffusif est certainement bidimensionnel, tout au moins dans la phase γ haute température.

Un modèle de *diffusion translationnelle anisotrope* est proposé. Les coefficients d'autodiffusion parallèlement aux feuillets (Bi_2O_2) ont été déterminés à 810 K et à 680 K. La loi de Nernst-Einstein a permis de calculer les valeurs de la conductivité ionique correspondante en estimant le nombre de porteurs de charge d'après les résultats de la diffraction des neutrons sur monocristal. Les valeurs obtenues sont proches de celles mesurées macroscopiquement par spectroscopie d'impédance, pour un coefficient de corrélation f de 0,33.

Par ailleurs, la mesure de l'intensité élastique (scan élastique entre 60 K et 810 K) en fonction de la température permet de conclure à un *gel* des mouvements diffusifs en dessous de 180 K environ.

La thermodiffractométrie des neutrons à basse température a permis de suivre l'évolution des paramètres de maille de 1,6 K à 300 K. La contribution des vibrations du réseau à la dilatation thermique de la maille a été décrite dans l'approximation quasi-harmonique à l'aide du modèle de Debye-Grüneisen. Une température de Debye de 300 K a été déterminée.

D'autre part, l'évolution thermique des écarts quadratiques moyens des déplacements atomiques, présentant une discontinuité à basse température, a été ajustée par les modèles de Debye et d'Einstein. Ces deux modèles indiquent une *anomalie* des vibrations atomiques au-dessus d'une température moyenne de *200 K*. Cette anomalie pourrait être liée au *dégel* de la diffusion des ions O^2, qui perturbent la structure cristallographique des composés. En dessous de 200 K, chaque atome est considéré osciller *indépendamment* dans un puits de potentiel *harmonique*. Au-dessus de cette température, les atomes d'oxygène commencent à diffuser et créent localement des perturbations qui se traduisent par des vibrations atomiques plus importantes.

De plus, la spectroscopie Mössbauer a montré un rétrécissement des raies d'absorption au-dessus de 150 K, lié au mouvement des atomes d'oxygène à des fréquences comparables à la fréquence Mössbauer. En dessous de 150 K apparaît une distribution *statique* d'environnements des atomes de fer.

Deux aspects plus *technologiques* ont également été abordés au cours de ce travail : (i) la détermination des nombres de transport électronique, et (ii) l'optimisation d'un procédé d'orientation de céramiques en vue d'obtenir des propriétés électriques équivalentes à celles d'un monocristal.

L'étude de la variation de la conductivité électrique sous pression partielle d'oxygène a mis en évidence une forte conductivité électronique de type p ou n selon la nature chimique du cation substituant, au-dessus de 750 K. Cette contribution électronique s'est révélée être plus importante selon l'axe cristallographique $\vec{c}$, que dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

D'autre part, en utilisant l'anisotropie du moment magnétique porté par les cations Co^{2+}, il a été possible de retrouver l'anisotropie de conductivité des monocristaux à partir de *céramiques orientées*. L'orientation de ces céramiques a été obtenue par application d'un champ magnétique et/ou d'une pression uniaxiale sur des échantillons polycristallins. Les analyses de texture ont révélé une texture de fibre [001]. Les mesures de conductivité ont corroboré les résultats des analyses de texture, et ont permis d'apprécier l'effet de l'orientation sur l'anisotropie de la conductivité.

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES

"Pour le savant, croire la science achevée est toujours une illusion aussi complète qui le serait pour l'historien de croire l'histoire terminée"

Louis de BROGLIE

Ce mémoire a été consacré à l'étude de la transition ordre-désordre et de la conductivité anionique dans les composés $Bi_4V_2O_{11}$ substitués au fer et au cobalt.

Pour des taux de substitution supérieurs à 10% environ, on stabilise à température ambiante une phase γ ' *pseudomorphe* de la phase γ haute température. La caractérisation de ces deux phases cristallographiques a été effectuée par diffraction des rayons X et des neutrons, et par des techniques spectroscopiques telles que l'*EXAFS*, la spectroscopie *Mössbauer*, la diffusion quasiélastique des neutrons et la spectroscopie d'impédance.

La structure cristallographique de la phase γ ' consiste en la *superposition* de domaines ordonnés présentant une distorsion orthorhombique modulée et d'un réseau désordonné de symétrie quadratique, de type phase γ. Etant donnée la complexité de cette structure, un affinement de la structure moyenne quadratique, dans le groupe d'espace $I4/_mmm$, a été effectué à partir d'une collecte de diffraction des neutrons sur monocristal. Cet affinement s'est avéré très enrichissant, puisqu'il a permis d'apporter des confirmations et des réponses à un certain nombre de suppositions et d'interrogations. Cependant, une résolution structurale complète est nécessaire, et doit être basée sur un modèle cristallographique prenant en compte la coexistence des domaines ordonnés et de la matrice désordonnée.

De plus, compte tenu des informations complémentaires qu'apportent la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons, il serait judicieux d'utiliser simultanément les jeux de données collectées sur monocristal.

La structure partiellement désordonnée de ces matériaux engendre des modifications des environnements cationiques. La compréhension des mécanismes de diffusion de l'oxygène passe donc par la détermination de ces environnements, difficilement accessibles à partir d'une résolution structurale moyenne. L'étude *EXAFS* présentée dans ce mémoire a permis de préciser les environnements des cations Bi^{3+}, V^{5+} et Fe^{3+}. Ce travail pourrait être complété par des études de spectroscopie d'absorption des rayons X sur monocristaux ou sur échantillons orientés. En effet, l'utilisation de la *polarisation linéaire* du faisceau synchrotron pourrait permettre une étude *tridimensionnelle* des liaisons V-O, Bi-O et Fe-O. Ces nouvelles expériences pourraient être réalisées à basse température.

La spectroscopie Mössbauer a permis d'apporter bon nombre d'informations ou de confirmations sur la microstructure des composés substitués au fer : la présence d'amas de cations, ordre antiferromagnétique en dessous de 15 K, température de dégel des mouvements diffusifs....

Le comportement du fer dans ces matériaux apparaît comme original et complexe, et une étude plus approfondie sur des échantillons exempts d'impureté mériterait d'être poursuivie.

En s'appuyant sur les résultats d'*EXAFS* et de diffraction des neutrons sur monocristal, la diffusion quasiélastique des neutrons a permis de proposer un modèle de diffusion des anions O^{2-} dans le réseau cristallin, et de donner les ordres de grandeurs des fréquences de sauts et des coefficients d'autodiffusion. Cependant, faute de temps, l'étude de la *diffusion inélastique* n'a pas pu être abordée et traitée. Une étude précise pourrait apporter des informations sur les modes de vibrations collectifs de part et d'autre de la transition de phase $\gamma \leftrightarrow \gamma'$, et confirmer une éventuelle anisotropie des vibrations.

Ces résultats pourraient être complétés par des mesures de *Résonance Magnétique Nucléaire* des noyaux ^{18}O.

D'autres méthodes d'investigation peuvent être envisagées grâce au rayonnement synchrotron. Parmi elles, il y a le *DAFS* (*Diffusion Anomalous Fine Structure*), qui permet d'utiliser la *diffusion anomale* comme moyen de sonder les environnements en jouant sur le contraste de différents atomes. On peut envisager de telles expériences sur le nouveau diffractomètre poudre très haute résolution de l'*ESRF* (*BM16*). Cette méthode pourrait nous aider à lever en partie l'indétermination sur la distribution cristallographique des cations substituants sur les sites du vanadium.

Les mesures de conductivité électrique par spectroscopie d'impédance ont été effectuées sur des monocristaux et des céramiques frittées, et ont permis de caractériser l'anisotropie de la diffusion des anions O^{2-} dans le réseau cristallin. Des mesures sous pression partielle d'oxygène ont mis en évidence, au-dessus de 750 K, une conductivité électronique non-négligeable de type p ou n selon la nature chimique du substituant.

Des mesures de semi-perméabilité électrochimique devraient permettre de déterminer plus précisément les nombres de transport électroniques, et la mise en évidence de vagues électrochimiques pourraient donner les couples de réduction (Fe^{3+}-Fe^{2+}, V^{5+}-V^{4+}...).

Toutes ces études ont eu pour but, à terme, de mettre en relation les propriétés de conductivité anionique et les structures cristallographiques des deux phases γ et γ'.

א

§ RESUME §

Les composés $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$ (Me = Co et Fe, 10% ≤x ≤ 20%) figurent parmi les matériaux électrolytes solides présentant une forte conductivité par anions oxygène. Ils appartiennent à la famille des *BIMEVOX*, dont la structure dérive de la phase d'Aurivillius Bi_2MoO_6. Leur structure est décrite comme un empilement, selon l'axe cristallographique $\vec{c}$, de feuillets (Bi_2O_2) entre lesquels s'intercalent des couches lacunaires en oxygène de type perovskite $(VO_{3,5}\square_{0,5})$.

Ces composés présentent, vers 800 K, une transition entre la phase γ haute température et la phase γ ' à plus basse température. La phase γ est de symétrie quadratique, tandis que la phase γ ' consiste en la superposition de domaines ordonnés présentant une surstructure modulée, et d'un réseau désordonné de symétrie quadratique, de type phase γ. Cette transition de phase est une transition ordre-désordre liée à l'évolution thermique réversible des domaines ordonnés.

La structure partiellement désordonnée de ces matériaux est liée à la présence de lacunes d'oxygène et à la diffusion des anions oxygène dans le réseau cristallin. La longueur de diffusion neutronique cohérente importante de l'oxygène a permis sa localisation par diffraction des neutrons. Des études par spectroscopies telles que l'*EXAFS*, la spectroscopie *Mössbauer*, la diffusion quasiélastique des neutrons, et la spectroscopie d'impédance ont été effectuées afin d'étudier les relations existant entre la conductivité anionique et la structure cristallographique des deux phases γ et γ '.

Mots clefs : phases d'Aurivillius, conducteurs ioniques, diffusion de l'oxygène, transition ordre-désordre, diffusion quasiélastique des neutrons, diffraction des neutrons et des rayons X, spectroscopies.

§ SUMMARY §

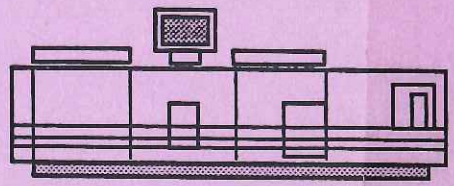
The compounds $Bi_4(V_{1-x}Me_x)_2O_{11-\delta}$ (Me = Co and Fe, 10% ≤x ≤ 20%) are among the best solid electrolyte materials exhibiting a high oxygen ion conduction. They belong to the well-known *BIMEVOX* family whose structure is derived from the Aurivillius phase Bi_2MoO_6. Their structure can be described as an intergrowth, along the $\vec{c}$ crystallographic axis, of alternating (Bi_2O_2) sheets and $(VO_{3.5}\square_{0.5})$ oxygen deficient perovskite-like layers.

Around 800 K, these compounds undergo a transition between the high temperature γ-phase and the lower temperature γ '-phase. The γ-phase has a tetragonal symmetry, whereas the γ '-phase consists of ordered domains showing a modulated superstructure, with a superimposed tetragonal disordered γ-phase like lattice. Therefore, this phase transition is an order-disorder transition correlated to the reversible temperature dependant evolution of the ordered domains.

The partially disordered structure of these materials is due to the oxygen vacancies and to the diffusion of the oxygen ions in the crystalline lattice. The oxygen has been localised by neutron diffraction, thanks to its high coherent neutron scattering length. Spectroscopic studies such as *EXAFS*, *Mössbauer* spectroscopy, quasielastic neutron scattering and impedance spectroscopy were used in order to study the relation between the ionic conductivity and the crystallographic structure of the two γ and γ ' phases.

Key words : Aurivillius phases, ionic conductors, oxygen diffusion, order-disorder transition, neutron quasielastic scattering, X-ray and neutron diffraction, spectroscopies.

Grenoble, septembre 1996



Imprimé sur "Xerox 5090",
au Service Reprographie du CNRS de Grenoble.