

T0088  
1975/DS

1975.5  
(043) DE

Numéro ordre C.N.R.S.  
A.O 11087

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

**Gaëtan PATRAT**

SUJET

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

**STRUCTURE LOCALE DE QUELQUES  
OXYDES DESORDONNES DE TYPE  
SPINELLE, RUTILE ET PEROVSKITE**

---

Soutenue le 3 décembre 1975 devant la commission d'Examen

L. NEEL	Président
E.F. BERTAUT	
M <sup>me</sup> M. LAMBERT	
M. FAYARD	Examineurs
F. DE BERGEVIN	
M. BRUNEL	



UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF : Président  
M. Gabriel CAU : Vice-président

-----  
MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.  
-----

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLINET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neurologique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mie	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique
	ZISMAN Michel	Mathématiques pures

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BALMSKI Michel	Mathématiques appliquées
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique

MM.	CRABBE Pierre	CERMO
	DUTTON Guy	CERMAV
	GILLESPIE John	I.S.N.
	SAMPSON Joseph	Mathématiques pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Effe	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BARJOLLE Michel	M.I.A.G.
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héliène	Pharmacodynamique

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Gilbert	Urologie
	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIER Guy	Géophysique
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. COLE Antony	Sciences nucléaires
FARELL César	Mécanique
MOORSANI Kishin	Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

M. ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie
-------------------	-----------------------

Fait à Saint Martin d'Hères, AVRIL 1975



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Louis NEEL  
Vice-Présidents : MM. Jean BENDIT  
Lucien BONNETAIN

---

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENDIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
FELICI Noël	Electrostatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanisme
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RABINS Michaël	Automatique
ROUXEL Roland	Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
FOULARD Claude	Automatique
LANCIA Roland	Electronique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORN François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
BOUVARD Maurice	Génie mécanique
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LACOUME Jean-Louis	Géophysique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRE DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
PIERRARD Jean-Marie	Hydraulique

.../...

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

M. FRUCHART Robert	Directeur de recherche
M. ANSARA Ibrahim	Maître de recherche
M. DRIDLE Jean	Maître de recherche
M. MATHIEU Jean-Claude	Maître de recherche
M. MUNIER Jacques	Maître de recherche

Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, Prix Nobel de Physique, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce Jury.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Bertaut, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, pour m'avoir proposé la première partie de ce travail. Je suis très sensible à la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.

Madame Lambert, Professeur à l'Université de Paris-Sud, et Monsieur Fayart, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, ont bien voulu accepter de faire partie de mon Jury de Thèse. Leur présence m'est particulièrement agréable, et je les en remercie bien sincèrement.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur F. de Bergevin, Maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique. Les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui, ses avis très éclairés, m'ont beaucoup encouragé à persévérer dans ce travail.

Mes remerciements s'adressent tout particulièrement à Monsieur M. Brunel, Chargé de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour sa grande disponibilité, pour tout ce qu'il m'a appris lors de très nombreuses discussions amicales et pour avoir suivi avec intérêt, dans son développement, les différentes étapes de ce travail.

Mes remerciements vont aux membres de l'équipe de Calcul des Rayons X pour m'avoir conseillé et facilité l'utilisation du calculateur, à Monsieur Siegfried, pour les débuts de mes calculs, à Monsieur Geynet, pour m'avoir facilité l'accès au calculateur de la Halle aux Vins.

Je voudrais remercier également Messieurs Blond et Fouilleux pour avoir mis à mon service leurs compétences techniques.

Mademoiselle Monique Chabre a assumé avec beaucoup de goût, de compétence et de patience, la présentation et la dactylographie de cette thèse. Je lui en exprime ici toute ma gratitude.

Le bureau de dessin, et en particulier Monsieur Danish, s'est acquitté avec goût et rapidité de l'illustration de ce mémoire, je l'en remercie sincèrement.

Qu'il me soit permis enfin d'associer dans une même pensée tous les chercheurs et techniciens que je n'ai pas nommés et qui ont pu cependant m'aider tant par leurs conseils que par leur amitié.

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODE D'EXPLOITATION UTILISÉE	7
I - DÉFINITION DES PARAMÈTRES UTILISÉS	7
II - RAPPEL DE L'INTENSITÉS TOTALE DE DIFFRACTION ET DIFFUSION	8
III - EXPRESSION DES DIFFÉRENTS TERMES POUR LES ÉTUDES SUR MONOCRISTAUX ET SUR POUDRES	11
IV - PRÉCAUTIONS GÉNÉRALES POUR LES MESURES	12
V - NORMALISATION	13
VI - CONSÉQUENCES DES MESURES SUR UN ESPACE RÉCIPROQUE LIMITÉ	14
RÉFÉRENCES - CHAPITRE I	15
<u>CHAPITRE II</u> : RÉPARTITION ET DÉPLACEMENTS LOCAUX DES IONS DANS LE SPINELLE $MgAl_2O_4$ NON STOECHIOMÉTRIQUE : MESURES PAR DIFFUSION DES RAYONS X	17
I - INTRODUCTION	17
I-1- GÉNÉRALITÉS	
I-2- DESCRIPTION DE LA STRUCTURE SPINELLE	
I-3- SPINELLES NON STOECHIOMÉTRIQUES DÉRIVANT DE $MgAl_2O_4$	
I-4- RAPPELS THÉORIQUES APPLIQUÉS À NOTRE CAS	
II - MESURES QUALITATIVES	22
II-1- MESURES PHOTOGRAPHIQUES	
II-2- DIFFUSIONS OBSERVÉES	
III - MESURES QUANTITATIVES DE LA DIFFUSION PAR COMPTEUR	38
III-1- DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL UTILISÉ	
III-2- MESURE ET PRÉPARATION DES INTENSITÉS	

## II

IV	- COEFFICIENTS THERMIQUE ET PSEUDO-THERMIQUE	41
	IV-1- CONDITIONS DE MESURE	
	IV-2- RÉSULTATS	
V	- INTERPRÉTATION DES MESURES	42
	V-1- PÉRIODICITÉS DANS L'ESPACE RÉCIPROQUE	
	V-2- ALLURE DES DIAGRAMMES	
	V-3- REMARQUES SUR L'INTENSITÉ THERMIQUE ET PSEUDO-THERMIQUE	
VI	- CALCULS ET RÉSULTATS	47
	VI-1- CORRECTION DE LA DIFFUSION THERMIQUE	
	VI-2- TRANSFORMATION DE FOURIER DES INTENSITÉS	
	VI-3- RÉSULTATS	
VII	- DISCUSSION	54
	VII-1- PARAMÈTRE D'ORDRE À COURTE DISTANCE	
	VII-2- DISTANCES OCTAÈDRE-OCTAÈDRE	
	VII-3- DÉPLACEMENT DES OXYGÈNES PREMIERS VOISINS D'UN SITE OCTAÉDRIQUE	
	VII-4- DISCUSSION DES TRANSFORMÉES DE FOURIER	
	VII-5- ESTIMATION DU TERME $(\vec{k}\delta\vec{R}_I)(\vec{k}\delta\vec{R}_J)$	
	RÉFÉRENCES - CHAPITRE II	59
	<u>CHAPITRE III</u> : ÉTUDE DE $MgO-3Al_2O_3$ PAR DIFFUSION DES NEUTRONS	61
I	- INTRODUCTION	61
II	- EVALUATION DE LA DIFFUSION TOTALE DUE AUX PAIRES ION OCTAÉDRIQUE - ION TÉTRAÉDRIQUE	61
	II-1- INTENSITÉ DE DIFFUSION DUE AUX CORRÉLATIONS ENTRE L'OCCUPATION DES SITES OCTAÉDRIQUES ET DES SITES TÉTRAÉDRIQUES	
	II-2- ÉVALUATION DE L'INTENSITÉ DE DIFFUSION DUE AUX VARIATIONS DES DISTANCES $Al_O-Al_T$ ET $\square-Mg_T$	
III	- PARTIE EXPÉRIMENTALE	64
	III-1- APPAREIL UTILISÉ	
	III-2- PRÉCAUTIONS EXPÉRIMENTALES	
	III-3- MESURES	
	III-4- CAUSES D'INCERTITUDES	
IV	- CALCULS	67
	IV-1- INTERPOLATIONS	
	IV-2- CORRECTION DE LA DIFFUSION THERMIQUE	

### III

V	- RÉSULTATS	69
	V-1- PARAMÈTRES DÉJÀ OBTENUS AUX RAYONS X	
	V-2- PARAMÈTRE D'ORDRE À COURTE DISTANCE OCTAÈDRES-TÉTRAÈDRES	
	V-3- PARAMÈTRE DE DÉPLACEMENT $\beta_{TO}$	
	RÉFÉRENCES - CHAPITRE III	77
<u>CHAPITRE IV</u> : EXPLOITATION DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE PAR LA MÉTHODE DE SÉPARATION PAR TRANSLATIONS		
		79
I	- INTRODUCTION	79
II	- EXPRESSION DES DIFFÉRENTS TERMES DE $I_{SE}$ ET $I_{TH}$	80
	II-1- TERMES DU PREMIER ORDRE	
	II-2- TERMES DU SECOND ORDRE	
	II-3- SIGNIFICATION PLUS PRÉCISE DES TRANSFORMÉES DE FOURIER DES FONCTIONS R ET S	
III	- MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES FONCTIONS $I_{SRO}$ , Q, R, S	84
	III-1- UTILISATION DES SYMÉTRIES CUBIQUES	
	III-2- MÉTHODE DES TRANSLATIONS	
	III-3- CALCUL DE CES TERMES	
IV	- VOLUME MINIMUM NÉCESSAIRE POUR LA DÉTERMINATION DES FONCTIONS DANS LE CAS DE LA STRUCTURE SPINELLE	92
	IV-1- ORDRE À COURTE DISTANCE $I_{SRO}$	
	IV-2- EFFET DE CHARGE $I_{SE}$	
	IV-3- TERMES DU SECOND ORDRE, THERMIQUE ET PSEUDO-THERMIQUE	
	IV-4- CALCUL DES FONCTIONS DANS UNE MAILLE RÉCIPROQUE	
V	- CALCULS - RÉSULTATS	94
	CONCLUSION	96
	RÉFÉRENCES - CHAPITRE IV	97
<u>CHAPITRE V</u> : ORDRE À COURTE DISTANCE DANS DES COMPOSÉS À STRUCTURE RUTILE $SbAlO_4$ ET $TaFeO_4$ , SON ÉTUDE PAR DIFFUSION DES RAYONS X ET PAR EFFET MÖSSBAUER		
		99
I	- INTRODUCTION	99
II	- STRUCTURES	100
	II-1- STRUCTURE MOYENNE	
	II-2- STRUCTURE LOCALE	

III	- PARTIE EXPÉRIMENTALE	101
	III-1- MESURES	
	III-2- PARAMÈTRES UTILISÉS	
IV	- CALCULS ET RÉSULTATS	107
V	- DISCUSSION	111
	V-1- DÉPLACEMENTS	
	V-2- PARAMÈTRES D'ORDRE À COURTE DISTANCE	
VI	- RÉPARTITION DE LA DIFFUSION DANS L'ESPACE RÉCIPROQUE	113
VII	- SURSTRUCTURES LES PLUS SIMPLES POUVANT VÉRIFIER $\alpha'_1 + 2\alpha''_1 = -1$ DANS UNE STRUCTURE RUTILE $ABO_4$	118
VIII	- CALCUL DU SPECTRE MÖSSBAUER DANS L'ÉTAT PARAMAGNÉTIQUE	119
	VIII-1- INTRODUCTION	
	VIII-2- INTERACTIONS HYPERFINES DE TYPE ÉLECTRIQUE - CAS DE L'ISOTOPE $^{57}\text{Fe}$	
	VIII-3- DIFFÉRENTES CONTRIBUTIONS INTRODUITES DANS LE CALCUL DU GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE	
	VIII-4- CALCULS	
	VIII-5- RÉSULTATS - DISCUSSION	
	RÉFÉRENCES - CHAPITRE V	131
	<u>CHAPITRE VI</u> : ORDRE À COURTE DISTANCE ET ÉNERGIE INTERNE DES COMPOSÉS $\text{Sr}_2\text{TaFeO}_6$ ET $\text{Sr}_2\text{TaCrO}_6$ DE TYPE PÉROVSKITE	133
I	- INTRODUCTION	133
II	- STRUCTURE	134
	II-1- STRUCTURE MOYENNE	
	II-2- STRUCTURE LOCALE	
III	- PARTIE EXPÉRIMENTALE	136
	III-1- MESURE DE LA DIFFUSION	
	III-2- RÉSULTATS	
IV	- DISCUSSION	141
V	- ÉNERGIE	142
	V-1- ÉNERGIE ÉLECTROSTATIQUE COULOMBIENNE	
	V-2- ÉNERGIE DE POLARISATION, STRUCTURE ORDONNÉE	
	V-3- ÉNERGIE DE POLARISATION DE L'ÉTAT TOTALEMENT DÉSORDONNÉ	
	V-4- ÉNERGIE DE DÉPLACEMENTS	

VI - AUTRES SURSTRUCTURES POSSIBLES : CAS CUBIQUE SIMPLE	156
VII - CONCLUSION	160
RÉFÉRENCES - CHAPITRE VI	163
CONCLUSION	165
APPENDICE I	169
APPENDICE II	171
APPENDICE III	173
APPENDICE IV	177



## INTRODUCTION

L'étude de l'ordre à courte distance dans des composés ioniques où deux sortes de cations de charges différentes s'arrangent sur le même réseau a déjà apporté des *renseignements significatifs* concernant leurs structures locales. C'est le cas de la répartition désordonnée des charges  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Li}^+$  sur les sites octaédriques de la structure spinelle dans  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  ou sur les sites d'un réseau cubique à faces centrées "NaCl" pour  $\text{FeLiO}_2$ .

Anderson (1954), Brunel et de Bergevin (1966), (1969), Matsuura et Yoshimori (1966), Yamada et Yoshimori (1967), ont ainsi montré que *la structure locale est la même pour les phases ordonnée et désordonnée* si l'on fait intervenir seulement les premiers voisins pour la structure spinelle (condition d'invariance des tétraèdres), les premiers et les seconds voisins pour la structure "NaCl".

Les exemples de désordre sont nombreux dans les composés ioniques et existent pour des structures variées ; il serait utile de connaître quelles structures locales on trouve dans divers types de composés. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à des types de structures encore relativement simples, très répandues qui existent souvent à l'état désordonné comme les structures rutilé, pérovskite et spinelle pour lesquelles nous étudierons les possibilités d'existence de structures locales.

En ce qui concerne la structure spinelle, les spinelles non stœchiométriques sursaturés en alumine :  $\text{MgO} : \gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma > 1$ ) et stabilisés par trempe constituent une catégorie importante de ces composés, fabriqués dans l'industrie. La substitution ainsi opérée revient à introduire des lacunes ( $\square$ ) sur le réseau normalement occupé des sites octaédriques (le taux de lacunes reste toujours inférieur à 12 %). Le problème est ici plus compliqué que les cas déjà étudiés car il met en jeu deux types de charges sur les sites octaédriques :  $\text{Al}^{3+}$  et  $\square$  et deux types de charges sur le réseau des tétraèdres :  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Jagodzinski et Haefner (1967) ont, pour ces composés, proposé un modèle d'arrangement local des ions, obtenu en minimisant l'énergie électrostatique : une lacune isolée s'entourerait de trois ions  $\text{Al}^{3+}$  et trois ions  $\text{Mg}^{2+}$  tétraédriques premiers voisins. Le regroupement des lacunes par paires (ou par chaînes

plus longues) est plus favorable que l'hypothèse de lacunes isolées pour les composés à forte concentration en lacunes. Des mesures qualitatives de la diffusion des rayons X ont été faites par ces mêmes auteurs. Notre but est une mesure systématique de la diffusion des rayons X et des neutrons (pour distinguer  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) en vue d'obtenir des renseignements plus quantitatifs sur l'arrangement des lacunes sur le réseau des octaèdres et tout ce qui concerne les déplacements locaux des ions (effets de charge). On peut en effet penser qu'un ion  $\text{Al}^{3+}$  étant remplacé par une lacune, la cohésion des ions proches voisins du site substitué va être modifiée à cause des interactions électrostatiques.

Nous avons également mesuré l'ordre à courte distance dans quelques composés à structure rutil et pérovskite. Si pour les premiers, les résultats obtenus correspondent à peu près à ce que l'on pouvait attendre, pour les seconds au contraire nous n'avons pas trouvé de structure locale bien caractérisée ce qui nous a amené à calculer l'énergie de cohésion pour des arrangements ordonné et désordonné afin de comprendre pourquoi ces derniers existent.

*Les Chapitres II, III, IV, seront consacrés à l'étude d'un monocristal  $\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$  non stœchiométrique, les Chapitres V et VI à l'étude sur poudre de composés à structure rutil et pérovskite.*

Après avoir décrit, *Chapitre I*, les méthodes classiques de traitement des intensités diffusées aux rayons X (et valables pour les neutrons) dans le cas de composés désordonnés obtenus sous forme de monocristaux et sous forme de poudre, nous étudions :

*CHAPITRE II* : un monocristal à forte teneur en alumine  $\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$ , contenant 10 % de lacunes sur les sites octaédriques. Aucun ordre à longue distance de ces lacunes n'est observé. Ce chapitre est consacré à *l'interprétation* de la diffusion des rayons X.

*CHAPITRE III* : le même monocristal par diffusion de neutrons. La présence de charges  $3^+$  et  $2^+$  ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) sur les sites tétraédriques intervient sûrement pour la stabilité de la structure. Les ions  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont pratiquement inséparables aux rayons X, alors qu'ils le sont aux neutrons.

*CHAPITRE IV* : les mêmes diffusions, observées aux rayons X et aux neutrons en adaptant à notre cas de composés ioniques une méthode plus récente d'exploitation déjà utilisée pour traiter les intensités dans les alliages et due à Borie et Sparks

(1965), (1971). L'intérêt de cette méthode réside dans le fait qu'on peut séparer les différentes contributions de l'intensité diffusée : ordre à courte distance, déplacements locaux et les termes d'ordre plus élevés : premier ordre T.D.S., deuxième ordre T.D.S. (T.D.S. : thermal diffuse scattering).

*CHAPITRE V* : les composés à structure rutile du type  $A^{5+}B^{3+}O_4$  non déformés. Il n'existe pas d'ordre à longue distance entre les deux types de cations  $A^{5+}B^{3+}$  répartis sur un réseau quadratique centré. L'arrangement local de ces ions est donc déterminé pour les composés  $SbAlO_4$  et  $TaFeO_4$ . Nous pouvons en déduire que la règle d'électroneutralité locale de Pauling est vérifiée de la même façon pour les deux composés.

Déterminer la répartition de l'intensité diffusée dans l'espace réciproque peut permettre de prévoir des arrangements ordonnés des cations. Nous en discuterons la possibilité. Enfin plusieurs auteurs ont déjà suggéré d'utiliser l'effet Mössbauer pour étudier la répartition des cations sur un même site quand l'un d'entre eux est le fer par exemple ; à partir d'une répartition connue, pour l'avoir mesurée par diffusion des rayons X, nous essaierons d'interpréter le spectre Mössbauer de  $TaFeO_4$  dans l'état paramagnétique.

*CHAPITRE VI* : des pérovskites désordonnées de formule  $Sr_2(A^{5+}B^{3+})O_6$ . D'autres composés de même formule sont ordonnés à longue distance : c'est un ordre des cations  $A^{5+}$  et  $B^{3+}$  reproduisant l'arrangement NaCl.

Les composés étudiés :  $Sr_2TaFeO_6$  et  $Sr_2TaCrO_6$  sont toujours désordonnés, les ions  $Ta^{5+}$  et ( $Fe^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$ ) se répartissent sur un réseau cubique simple. La mesure de la diffusion des rayons X sur ces composés en poudre nous a permis de discuter ce problème. Un ordre complet des premiers voisins entraînerait une entropie nulle et le cristal ne pourrait être désordonné.

Après une mesure de l'ordre à courte distance, un bilan complet d'énergie électrostatique pour les deux hypothèses : ordre complet de type "NaCl" et désordre complet des cations nous a permis d'expliquer l'existence d'un état totalement désordonné pour  $Sr_2TaFeO_6$  par l'énergie de polarisation des anions et des ions strontium.



R É F É R E N C E S

I N T R O D U C T I O N

ANDERSON, P.W.

(1956), Phys. Rev., 102, N° 4, 1008

BORIE, B., SPARKS, C.J.

(1971), Acta Cryst., A 27, 198

BRUNEL, M., de BERGEVIN, F.

(1966), Solid State Commun., 4, 165

BRUNEL, M., de BERGEVIN, F.

(1969), J. Phys. Chem. Sol., 30, 2011

MATSUJURA, T., YAMADA, K., YOSHIMORI, A.

(1966), Progr. Theor. Phys., 36, 679

YAMADA, K., YOSHIMORI, A.

(1967), Progr. Theor. Phys., 37, 473



# CHAPITRE I

---

---

## GÉNÉRALITÉS SUR LA MÉTHODE D'EXPLOITATION UTILISÉE

---

---

### I - DÉFINITION DES PARAMÈTRES UTILISÉS

Nous savons que la répartition périodique de deux types d'atomes A et B sur un même site entraîne, dans un cliché de diffraction X, l'existence de réflexions de Bragg de surstructure ou des variations d'intensité des réflexions. Si l'arrangement de ces atomes n'est plus périodique, les réflexions de Bragg, de surstructure, disparaissent et l'intensité se répartit de façon diffuse dans le fond continu. A un désordre complet des atomes A et B correspond une répartition uniforme de l'intensité diffusée dans tout l'espace réciproque : c'est la diffusion de Laue. Souvent, la probabilité pour qu'un atome B occupe un noeud donné du réseau dépend des atomes qui occupent les noeuds voisins. Cowley, (1950), a défini à cet effet des paramètres d'ordre à courte distance ou de corrélation  $\alpha_i$ ,

$$\text{avec : } \alpha_i = 1 - P_{AB,i}/m_B$$

où :  $P_{AB,i}$  est la probabilité de trouver un atome B à l'extrémité du vecteur interatomique  $\vec{r}_i$ , sachant qu'un atome A en occupe l'origine

$m_A, m_B$  sont les proportions respectives d'atomes A et B sur les sites du réseau ( $m_A + m_B = 1$ )

Les atomes A et B sont en général de tailles différentes ce qui entraîne dans le cas des métaux des distances A-A, A-B, B-B, proches voisins, différentes. Pour décrire ces écarts de distances interatomiques aux distances interatomiques moyennes, on définit un paramètre  $\beta_i$  "d'effet de taille".

Pendant longtemps seules les solutions solides métalliques ont été étudiées. Les atomes A et B, à eux seuls, constituent la structure (Warren, Averbach, Roberts, 1951).

Brunel et de Bergevin ont étendu ce type d'interprétation aux oxydes. Un empilement généralement compact d'anions constitue la charpente de la structure dans les lacunes de laquelle se placent les cations.

Les oxydes que nous étudions ont des liaisons à caractère ionique et les distances et distributions entre cations dépendent principalement d'interactions électrostatiques entre les ions. La différence de charge entre cations entraîne alors des déplacements.

Le modèle de sphères rigides et distorsions élastiques utilisés pour calculer les déplacements locaux dans le cas des composés métalliques n'est plus valable pour les oxydes ioniques. On admet généralement, Brunel, de Bergevin (1969), que les ions de même charge se repoussent, l'effet de taille intervient sans doute assez peu. De plus, les anions et ceux des cations qui ne participent pas au désordre sont soumis à l'action des forces électrostatiques de la part des cations A et B proches voisins. L'arrangement des cations A et B n'étant pas périodique, ces déplacements ne le seront pas.

## II - RAPPEL DE L'INTENSITÉ TOTALE DE DIFFRACTION ET DIFFUSION

Son expression est donnée par la relation :

$$I = \sum_{i,j} f_i f_j \exp i \vec{k} (\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

$f_i, f_j$  sont les facteurs de diffusion atomiques des atomes  $i$  et  $j$  placés en  $\vec{r}_i$  et  $\vec{r}_j$

$$\vec{k} = 2 \pi \vec{h}$$

Les vecteurs  $\vec{r}_i - \vec{r}_j$  décrivent toutes les liaisons interatomiques. Si  $\vec{r}_i = \vec{R}_i + \delta\vec{r}_i$ , avec  $\vec{R}_i$  : distance interatomique moyenne obtenue à partir des paramètres de maille et  $\delta\vec{r}_i$  un déplacement supposé petit, l'intensité s'écrit :

$$I = \sum_{i,j} f_i f_j \exp i \vec{k} (\vec{R}_i - \vec{R}_j) \exp i \vec{k} (\delta\vec{r}_i - \delta\vec{r}_j)$$

soit, en développant :

$$I = \sum_{i,j} f_i f_j \exp i \vec{k} (\vec{R}_i - \vec{R}_j) [1 + i \vec{k} (\delta \vec{r}_i - \delta \vec{r}_j) - \frac{1}{2} [(k \delta r_i)^2 + (k \delta r_j)^2 - 2 (\vec{k} \delta \vec{r}_i) (\vec{k} \delta \vec{r}_j)]] \quad (I-1)$$

Lorsque  $i$  et  $j$  décrivent les atomes A et B, le premier terme de (I-1), que l'on peut écrire  $\sum_{i,j} f_i f_j \exp i \vec{k} \vec{R}_{ij}$  correspond :

1°) à l'intensité normale des réflexions de Bragg données par l'atome moyen, soit  $(m_A f_A + m_B f_B)^2 \sum_{i,j} \exp i \vec{k} \vec{R}_{ij}$

2°) à l'intensité d'ordre à courte distance qui dépend de la répartition des atomes A et B soit :

$$\sum_{i,j} m_A m_B (f_A - f_B)^2 (1 - p_{AB}/m_B) \exp i \vec{k} \vec{R}_{ij}$$

Cette intensité se décompose :

a) en une partie constante, à la décroissance des facteurs de diffusion près : c'est le fond continu de Laüé  $N m_A m_B (f_A - f_B)^2$ , cette diffusion est donnée par la sommation sur les termes  $i = j$  ;

b) en une partie oscillante, pour les termes  $i \neq j$ , on a :

$$N m_A m_B (f_A - f_B)^2 \sum_{i \neq j} \alpha_i \exp i \vec{k} \vec{R}_{ij}$$

Ce dernier terme apparaît comme une modulation de l'intensité de Laüé. Lorsque les atomes A ont tendance à s'entourer d'atomes B,  $\alpha_i$  est négatif. Qualitativement, on peut dire qu'il y a création d'une période double de la période du réseau désordonné sur lequel A et B sont non discernables. Cet effet entraîne une période moitié dans l'espace réciproque : les maxima de l'intensité diffusée se situent entre les réflexions de Bragg.

Si un atome A a tendance à s'entourer de voisins A,  $\alpha_i$  est positif, et l'on tend à conserver la période du réseau désordonné : les maxima d'intensité se situent sous les réflexions de Bragg.

Le deuxième terme de (I-1) :  $\sum_{i,j} f_i f_j i \vec{k} (\delta \vec{r}_i - \delta \vec{r}_j) \exp i \vec{k} (\vec{R}_i - \vec{R}_j)$

exprime l'intensité diffusée provenant des ions pour lesquels les distances interatomiques diffèrent des distances moyennes. Pour des directions à haute symétrie, dans un cristal cubique, les déplacements sont parallèles aux vecteurs interatomiques afin de maintenir statistiquement la symétrie cubique. C'est le cas pour les distances interatomiques correspondant aux vecteurs [100] et [110] par exemple. Pour d'autres directions moins symétriques, il n'est pas nécessaire que le petit déplacement soit colinéaire au vecteur interatomique pour maintenir la symétrie cubique, c'est le cas par exemple pour la direction (211). Pour des directions peu symétriques, la méthode générale que nous exposons et que nous utilisons au chapitre II ne permettra de connaître que la contribution colinéaire au rayon vecteur du petit déplacement considéré. En exprimant  $\delta \vec{r}_{ij} = \vec{R}_{ij} \varepsilon_{ij}$  pour toutes les paires AA, AB, BB, de la structure et en écrivant que pour tout le cristal la moyenne de ces déplacements doit être nulle, on caractérise l'effet de taille ou de charge par le coefficient  $\beta_i$  qui s'exprime ainsi :

$$\beta_i = \frac{1}{\eta - 1} \left( -\left(\frac{m_A}{m_B} + \alpha_i\right) \varepsilon_{AA,i} + \left(\frac{m_B}{m_A} + \alpha_i\right) \eta \varepsilon_{BB,i} \right)$$

$$\text{avec : } \varepsilon_{AA,i} = \frac{r_{AA,i} - r_{\text{moyen},i}}{r_{\text{moyen},i}}$$

$$\text{et : } \eta = f_B / f_A.$$

Si  $\vec{R}_{ij}$  décrit les liaisons anion (X) - cation (A ou B), nous obtenons un terme du même type que le précédent dû aux différences de distance AX et BX.

Les termes de (I-1) qui comportent  $(k \delta r_i)^2$  représentent l'intensité d'origine thermique et pseudo-thermique (liée aux déplacements statiques). Si l'on suppose que les vibrations des atomes sont indépendantes elle prend une forme isotrope

$$I_{\text{TH}} = \sum_i f_i^2 [1 - \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2)]$$

On suppose qu'elle se répartit uniformément dans l'espace réciproque ; dans le fond continu on retrouve la diminution en  $\exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2)$  de l'intensité des raies de Bragg, avec  $B = B_T + B_S$ .

$B_T$  : coefficient thermique seul, qui dépend des vibrations thermiques, c'est le coefficient de Debye - Waller classique.

$B_S$  : coefficient pseudo-thermique de déplacements statiques.

Le terme  $(\vec{k} \delta \vec{r}_i) (\vec{k} \delta \vec{r}_j)$  de (I-1) représente l'intensité diffusée d'origine

thermique ou pseudo-thermique qui s'ajoute à  $I_{TH}$  dans le cas de corrélations entre les déplacements. Cette intensité module l'intensité  $I_{TH}$ , son action est difficile à évaluer dans le cas général. Huang (1947) a estimé cette intensité pour le cas de solutions solides diluées. Borie (1957) a calculé ce terme pour les alliages en considérant chaque atome comme un centre de déformation élastique. Ce terme est souvent négligé, c'est-à-dire que l'on suppose les déplacements des atomes comme indépendants. Nous avons cependant pu mettre en évidence un terme de ce type dans l'étude du spinelle non stoechiométrique.

### III - EXPRESSION DES DIFFÉRENTS TERMES POUR LES ÉTUDES SUR MONOCRISTAUX ET SUR POUDRES

#### I - POUDRES

L'intensité diffusée est mesurée par intégration sur des couches sphériques de l'espace réciproque. Appelons  $I(s)$  la fonction obtenue en corrigeant l'intensité expérimentale de la diffusion thermique. Cette fonction ne contient que des termes d'ordre zéro et un (§ II). Pour un volume  $V$  de poudre contenant  $Nm_A$  atomes A et  $Nm_B$  atomes B, l'expression radiale de  $I(s)$  en fonction des paramètres définis précédemment (§ II) est donnée par la relation :

$$\begin{aligned}
 K(s) &= \frac{I(s)}{Nm_A m_B (f_A - f_B)^2} - 1 \\
 &= \sum_{i=1}^{\infty} C_i \alpha_i \frac{\sin s r_i}{s r_i} - \sum_{i=1}^{\infty} C_i \beta_i \left( \frac{\sin s r_i}{s r_i} - \cos s r_i \right) \\
 &\quad - \sum_{j=1}^{\infty} f(s) t_j \left( \frac{\sin s r_j}{s r_j} - \cos s r_j \right)
 \end{aligned} \tag{I-2}$$

On introduit une variable supplémentaire  $t_j$  ; c'est un coefficient chiffrant le déplacement des atomes X ne participant pas au désordre. Il sera explicité pour chaque cas particulier. Les termes  $i$  correspondent aux liaisons AA, AB, BB, c'est-à-dire entre les ions participant au désordre, ceux en  $j$  aux liaisons AX et BX.

$C_i$  : le nombre d'atomes dans la  $i^{\text{ième}}$  couche à la distance  $r_i$  de l'atome pris comme origine.

## II - MONOCRISTAL

L'intensité d'ordre à courte distance s'écrit :

$$I_{\text{SRO}}(hkl) = N m_A m_B (f_A - f_B)^2 \sum_i u_i v_i w_i \alpha_{u_i v_i w_i} \cos 2\pi (h u_i + k v_i + l w_i) \quad (\text{I-3})$$

$\alpha_{u_i v_i w_i}$  : paramètre d'ordre à courte distance pour un vecteur  $\vec{R}(u_i v_i w_i)$ .

L'existence d'atomes en  $+\vec{r}$  et  $-\vec{r}$  a permis de simplifier la formule de  $I_{\text{SRO}}$ , seul le terme en cosinus subsiste.

L'intensité due aux écarts des distances interatomiques AA, AB, BB par rapport aux distances moyennes s'écrit :

$$I_{\text{SE}}(hkl) = - N m_A m_B (f_A - f_B)^2 \sum_i u_i v_i w_i \beta_{u_i v_i w_i} 2\pi (h u_i + k v_i + l w_i) \sin 2\pi (h u_i + k v_i + l w_i) \quad (\text{I-4})$$

L'intensité diffusée est mesurée en de nombreux points de l'espace réciproque. Le nombre d'informations indépendantes fournie par une étude sur monocristal est plus grand que dans le cas de mesures sur poudres, cependant la difficulté et le temps de mesure sont beaucoup plus grands. On peut mieux séparer les contributions dues aux atomes voisins.

## IV - PRÉCAUTIONS GÉNÉRALES POUR LES MESURES

La plupart des mesures d'intensité diffusée ont été faites par compteur. Cette intensité est souvent faible et un certain nombre de précautions générales doivent être prises. Pour éviter d'obtenir un spectre de Laue superposé à la diffusion principale il est nécessaire de monochromatiser le faisceau de rayons X. C'est ce que l'on fait en utilisant un monochromateur à lame de quartz ou de graphite. On doit également éviter toute fluorescence de l'échantillon en choisissant la radiation convenable. Dans le cas où la fluorescence ne peut pas être évitée, on place le monochromateur entre l'échantillon et le compteur ce qui permet également d'éliminer la diffusion incohérente Compton si nous utilisons une lame de quartz plus sélective qu'une lame de graphite. Ceci a cependant l'inconvénient d'entraîner une perte importante de puissance du moins avec un monochromateur à lame de quartz. Les diffusions

parasites dues à l'air doivent être éliminées. On y parvient en faisant un vide même primaire autour de l'échantillon. La présence de deux fentes entre l'échantillon et le compteur permet d'éliminer les diffusions parasites pouvant provenir par exemple de la réflexion des rayons X sur les fenêtres en mylar de la chambre à vide.

## V - NORMALISATION

L'intensité  $I(s)$  doit être connue en valeur absolue et la diffusion mesurée dépend de l'intensité incidente qu'il n'est pas possible de mesurer directement avec le compteur proportionnel utilisé. Warren et al. ont souvent utilisé la valeur de la diffusion incohérente et Compton d'un corps amorphe, mesurée aux grands angles pour que l'effet du désordre des molécules donne une intensité constante.

Nous avons cependant utilisé une autre méthode déjà éprouvée par Brunel, de Bergevin. Elle consiste à mesurer, dans les conditions expérimentales d'études de l'échantillon les raies de diffraction d'un étalon en poudre pour lequel  $f$  et  $B$ , facteur de diffusion et facteur de Debye-Waller sont bien connus par exemple le nickel. Nous rappelons le résultat déjà établi, Brunel (1969).

$$P = R C_{\lambda} \frac{p|F|^2}{\mu_M V} \cdot \delta \cdot \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\alpha) \sin 2\theta \sin \theta}$$

$$P_{FC} = R \frac{I(s)}{\mu(M)} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

$$\text{avec : } R = I_0 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\ell d}{r^2}$$

$$C = \frac{90\lambda^3}{8\pi^2} = 1,13986 \lambda^3$$

où :

$I_0$  : intensité totale du faisceau incident

$P$  : intensité d'une réflexion intégrée si  $\delta$  est le nombre de pas de mesure pour  $1^\circ\theta$ , la mesure étant faite en pas à pas

$\ell, d$  : hauteur et largeur de la fente du compteur

$r$  : distance échantillon - compteur

$e, m$  : charge et masse de l'électron

$F$  : facteur de structure, effet thermique introduit d'une raie de multiplicité  $p$ , calculée dans une maille de volume  $V$ , d'absorption massique  $\mu_M$  ( $\mu_M = \Sigma \mu_a$ )

$P_{FC}$  : intensité du fond continu mesurée

$I(s)$  : intensité absolue de diffusion à une distance réciproque  $s$ , pour un volume  $V'$  contenant  $N$  atomes A et B et d'absorption  $\mu_M'$

$\alpha$  : angle du monochromateur

## VI - CONSÉQUENCES DES MESURES SUR UN ESPACE RÉCIPROQUE LIMITÉ

La fonction (I-3) est la transformée de Fourier d'une série de pics  $\delta$  situés aux extrémités des distances interatomiques moyennes, c'est-à-dire :

$$\sum_i \alpha_i (\delta(\vec{r} + \vec{R}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{R}_i))$$

De même (I-4) est la transformée de Fourier d'un ensemble de fonctions dérivées de fonctions  $\delta$  sur le rayon vecteur  $(\frac{\partial \delta}{\partial r})$ .

La méthode que nous avons utilisée tout au long de cette étude, sauf pour le chapitre IV, consiste à faire la transformée de Fourier de l'intensité totale  $I(s)$ . L'intensité totale n'étant plus périodique, sa connaissance sur seulement une maille réciproque n'est pas suffisante. De plus, les phénomènes de "coupure" (de Gibbs) dans l'espace réciproque sont la cause de l'élargissement des fonctions idéales  $\delta$  et  $\frac{\partial \delta}{\partial r}$  de l'espace direct. Pour ne pas obtenir des élargissements trop importants de ces fonctions dans l'espace direct, il ne faut pas mesurer une partie trop limitée de l'espace réciproque.

La détermination des coefficients  $\alpha_i, \beta_i, t_j$  se fait par une méthode d'affinement par moindres carrés à partir des fonctions théoriques et expérimentales (transformée de Fourier de  $I(s)$ ) dans l'espace direct.

R É F É R E N C E S

---

---

C H A P I T R E I

---

---

COWLEY, J.M.

(1950), Phys. Rev., 77, 669

BORIE, B.

(1957), Acta Cryst., 10, 89

BRUNEL, M., de BERGEVIN, F.

(1969), J. Phys. Chem. Solids, 30, 2011-2021

BRUNEL, M.

(1969), Thèse, Grenoble, AO 2719

HUANG, K.

(1947), Proc. Roy. Soc., A 190, 102

WARREN, B.E., AVERBACH, B.L., ROBERTS, B.W.

(1951), J. Appl. Phys., 22, 1493



# CHAPITRE II

---

---

## RÉPARTITION ET DÉPLACEMENTS LOCAUX DES IONS

---

---

### DANS LE SPINELLE $MgAl_2O_4$ NON STOECHIOMÉTRIQUE :

---

---

#### MESURE PAR DIFFUSION DES RAYONS X

---

---

### I - INTRODUCTION

#### I - 1 - GÉNÉRALITÉS

L'alumine  $Al_2O_3$  est soluble à haute température dans le spinelle  $MgAl_2O_4$ . La solution solide peut s'écrire  $MgO-yAl_2O_3$  avec  $y < 7,3$ , Lejus (1964). Elle se fait à partir de  $1900^\circ C$  et conserve la structure spinelle par trempe. La substitution à partir du composé stoechiométrique peut se schématiser par :



Par des recuits à des températures comprises entre  $900^\circ C$  et  $1100^\circ C$ , l'alumine  $\alpha$  précipite (Jagodzinski et Saalfeld, 1958). Dans la suite de cette étude nous nous intéresserons au cristal obtenu à haute température et trempé.

Ces composés non stoechiométriques sont utilisés industriellement en raison de leur dureté. On envisage également de les utiliser comme substrats pour les circuits intégrés.

## I - 2 - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE SPINELLE

La structure spinelle est cubique et correspond à la formule  $A(B_2)O_4$ , la partie entre parenthèses désigne le contenu des sites octaédriques. L'empilement des oxygènes est du type cubique compact plus ou moins déformé. La moitié seulement des sites octaédriques formés par l'empilement compact est occupée par les cations B et le huitième des sites tétraédriques est occupé par les cations A. Dans le cas d'une structure spinelle à deux types de cations X, Y, si la répartition est :  $X(Y_2)O_4$ , c'est un spinelle normal, si elle est  $Y(XY)O_4$  c'est un spinelle inverse. La structure appartient au groupe d'espace  $Fd3m$ .

Les anions occupent les sites 32c, de coordonnées :

$$u, u, u ; u, \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u ; \frac{1}{4}-u, u, \frac{1}{4}-u ; \frac{1}{4}-u, \frac{1}{4}-u, u ;$$

$$\bar{u}, \bar{u}, \bar{u} ; \bar{u}, \frac{3}{4}+u, \frac{3}{4}+u ; \frac{3}{4}+u, \bar{u}, \frac{3}{4}+u ; \frac{3}{4}+u, \frac{3}{4}+u, \bar{u} ;$$

+ translation du cube à faces centrées.

u est toujours voisin de la valeur idéale 0,250.

Le réseau des tétraèdres :

Les sites A représentent les interstices tétraédriques, ils occupent les positions 8(a), de coordonnées :

$$\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8} ; \frac{7}{8}, \frac{7}{8}, \frac{7}{8}$$

+ les translations du cube à faces centrées.

Le réseau des octaèdres :

Les sites B représentent les interstices octaédriques, ils occupent les positions 16d, de coordonnées :

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} ; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$$

+ transformations du cubique à faces centrées.

Les quatre positions octaédriques explicitées permettent de définir un tétraèdre de premiers voisins.

Les positions octaédriques et tétraédriques sont sans paramètre. Le paramètre de maille est de l'ordre de 8 Å et chaque maille contient 8 unités de formule  $A(B_2)O_4$ .

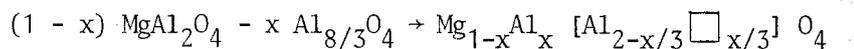
Si l'on relie les sites octaédriques proches voisins on obtient un enchaînement de tétraèdres réguliers de côté  $a\sqrt{2}/4$ . Les directions d'enchaînement de ces tétraèdres sont selon les quatre directions [111] du cube (figure 1).

Chaque ion octaédrique est entouré de six ions octaédriques premiers voisins en  $\langle 110 \rangle$ , (en unité  $a/4$ ), à  $a\sqrt{2}/4$  et six ions tétraédriques à  $1,17 a\sqrt{2}/4$ .

Chaque ion tétraédrique est entouré de douze ions octaédriques (figure 1).

### I - 3 - SPINELLES NON STOECHIOMÉTRIQUES DÉRIVANT DE $MgAl_2O_4$

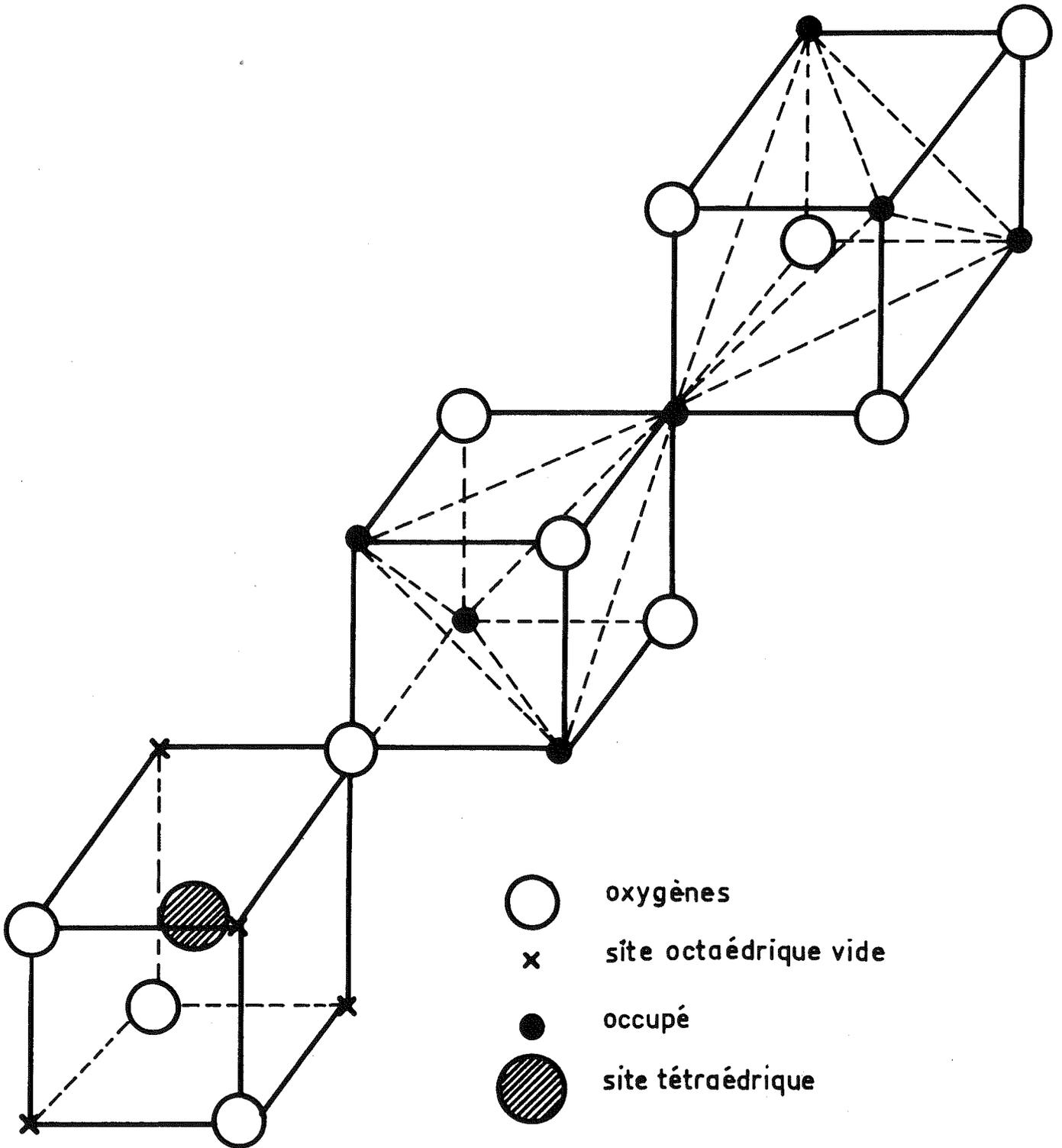
Pour le spinelle stoechiométrique  $MgAl_2O_4$  la maille est de 8,081 Å, elle est de 7,972 Å pour le spinelle  $MgO \cdot 3Al_2O_3$ . Jagodzinski et Saalfeld (1958) montrent, par des mesures d'intensité des réflexions de Bragg, que les lacunes sont en sites octaédriques. Drifford (1965) indique aussi que ces spinelles lacunaires gardent leur caractère normal : tous les ions magnésium sont en sites tétraédriques. La substitution se schématise donc ainsi :



On remarque qu'il y a  $3Al^{3+}$  tétraédriques pour une lacune octaédrique.

L'arrangement de ces lacunes n'est pas périodique puisqu'il n'apparaît pas de réflexions de Bragg autres que celles du spinelle.

Jagodzinski et Haefner (1967) ont proposé à partir d'une minimisation de l'énergie électrostatique un modèle d'arrangement des cations où chaque lacune octaédrique s'entourerait de  $3Al^{3+}$  et  $3Mg^{2+}$  tétraédriques et dans lequel les lacunes premières voisines ont tendance à s'associer. Ce modèle semble donner un meilleur accord qualitatif entre intensités diffusées calculées et observées photographiquement que l'hypothèse de lacunes isolées (Jagodzinski, 1970), pour des valeurs de  $x$  élevées.



STRUCTURE SPINELLE (arrangement local)

Figure 1

Par des mesures quantitatives de diffusion des rayons X sur un monocristal non recuit, nous essayons ici de préciser l'arrangement des lacunes sur un composé contenant un taux de lacunes assez important, de formule  $Mg_{0,4}Al_{0,6}[Al_{1,8}\square_{0,2}]O_4$ , ce qui correspond à 10 % de sites octaédriques vides (ou lacunaires), en plus des sites normalement vides dans le spinelle ( $MgO-Al_2O_3$ ).

On conçoit que la présence de ces lacunes sur le réseau des octaèdres du spinelle, en créant un défaut de charges, provoque des distorsions locales importantes des octaèdres d'oxygènes et des variations des distances entre proches voisins. Nous essaierons donc de les préciser.

Comme le prévoit Jagodzinski, l'arrangement des cations sur les sites tétraédriques doit être lié à l'arrangement des sites lacunaires. Malheureusement, les effets liés à l'occupation des sites tétraédriques par deux types d'ions de charge différente  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  ne peuvent être visibles aux rayons X, leurs facteurs de diffusion étant trop proches.

L'étude de la diffusion des rayons X se limitera donc à l'étude de l'arrangement des ions  $Al^{3+}$  octaédriques et des lacunes et des distorsions locales dues à la présence de sites lacunaires dans la structure.

#### I - 4 - RAPPELS THÉORIQUES APPLIQUÉS À NOTRE CAS

L'intensité d'ordre à courte distance appliquée à notre cas se déduit de (I-3) (chapitre I, § III).

$$I_{SRO} = N m_{Al} m_{\square} f_{Al}^2 \sum_{u_i v_i w_i} \alpha_{u_i v_i w_i} \cos 2\pi (h u_i + k v_i + l w_i) \quad (II-1)$$

$$\text{avec : } m_{Al} = 9/10 ; m_{\square} = 1/10$$

$$\alpha_{u_i v_i w_i} = 1 - \frac{P_{Al \square}}{m_{\square}}$$

L'intensité due aux écarts des distances interatomiques par rapport aux distances moyennes appliquée au cas présent se déduit de (I-4), (chapitre I, § III)

$$I_{SE} = - N m_{Al} m_{\square} f_{Al}^2 \sum_{u_i v_i w_i} \beta_{u_i v_i w_i} 2\pi (h u_i + k v_i + l w_i) \sin 2\pi (h u_i + k v_i + l w_i) \quad (II-2)$$

$$\text{avec : } \beta_{u_i v_i w_i} = \left( \frac{m_{Al}}{m_{\square}} + \alpha_{u_i v_i w_i} \right) \epsilon_{AlAl} (u_i v_i w_i)$$

$$\text{et : } \epsilon_{AlAl} (u_i v_i w_i) = \frac{r_{AlAl} (u_i v_i w_i) - \langle r_{u_i v_i w_i} \rangle}{\langle r_{u_i v_i w_i} \rangle}$$

Les distances d'une position octaédrique aux atomes voisins, même si ceux-ci ne participent pas au désordre, dépendent de l'occupation en Al ou en  $\square$  de cette position.

En particulier la distance : position octaédrique occupée par  $Al^{3+}$ -oxygène sera différente de la distance moyenne puisque dans la distance moyenne interviennent les distances centre d'un site lacunaire-oxygène. La diffusion due à l'écart des distances Al-oxygène à la distance moyenne site octaédrique-oxygène s'ajoute à  $I_{SE}$  (Brunel, de Bergevin, 1969). Elle s'écrit :

$$I_{\text{oct-ox}} = - N m_{Al} m_{\square} f_{Al}^2 \sum_{u_i v_i w_i} \frac{2 \epsilon_{Al-Ox} (u_i v_i w_i)}{m_{\square}} \left( \frac{f_o}{f_{Al}} \right) \sin 2\pi (h u_i + k v_i + l w_i) \quad (\text{II-3})$$

$u_i v_i w_i$  décrivent les vecteurs position octaédrique-oxygène

$$\text{nous appelons } t_{\text{ox}} = 2 \epsilon_{Al-Ox} (u_i v_i w_i) / m_{\square}$$

Au début, nous avons considéré que la diffusion corrigée des intensités d'origine thermique était due uniquement aux effets décrits par les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $t_{\text{ox}}$ .

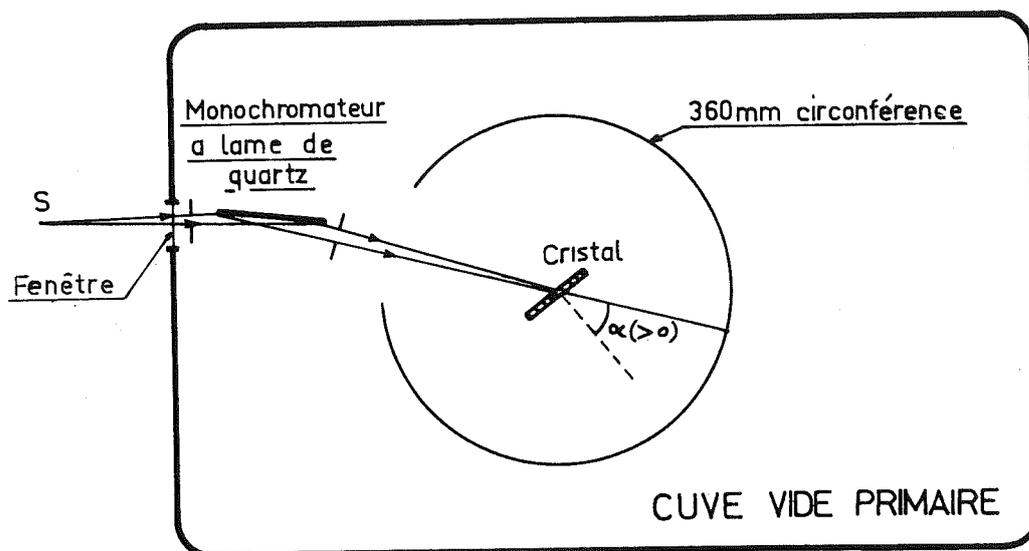
## II - MESURES QUALITATIVES

### II - 1 - MESURES PHOTOGRAPHIQUES

Nous avons repris l'étude sur films, déjà réalisée par Jagodzinski. Il est nécessaire d'explorer l'espace réciproque en dehors des domaines de Bragg. Un dispositif photographique permet de visualiser les intensités diffusées très faibles et leur répartition dans l'espace réciproque. Rappelons que pendant la mesure le cristal reste immobile, exposé au faisceau de rayons X monochromatisés par un cristal de quartz courbé. L'utilisation de la radiation  $MoK\alpha$  permet d'accéder à un domaine suffisamment grand

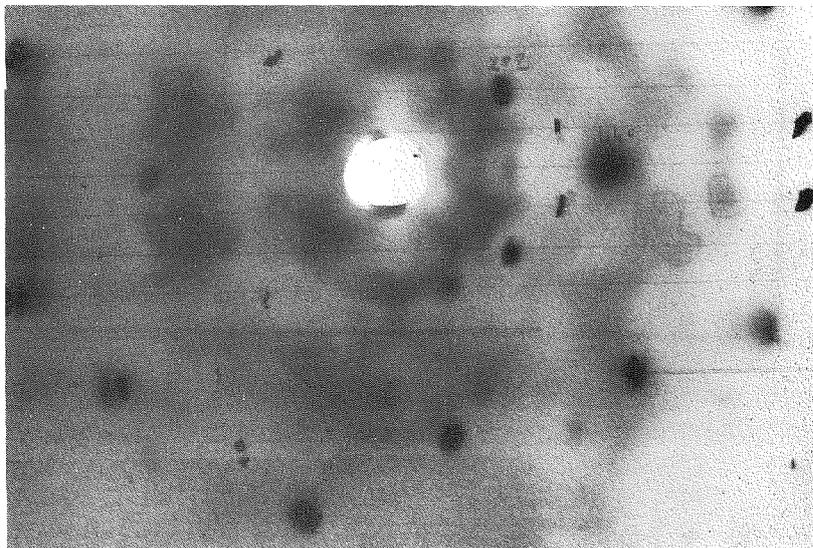
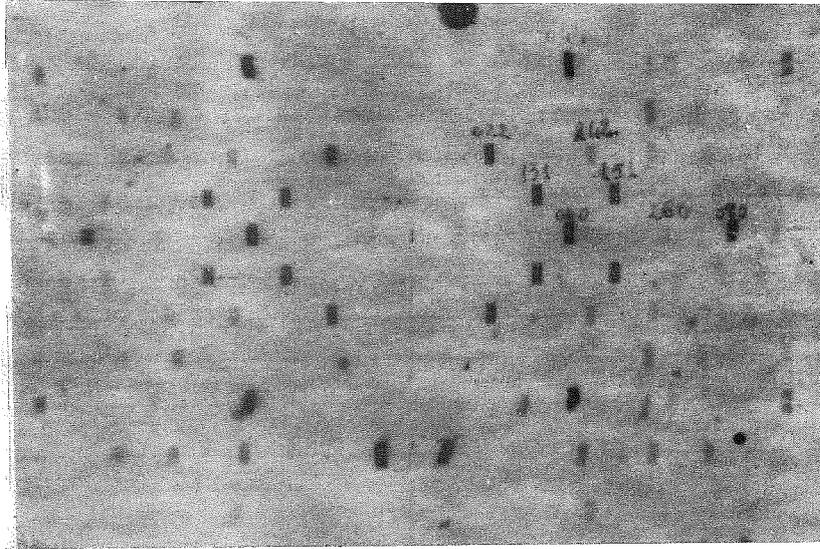
de l'espace réciproque, tout en conservant grâce à une chambre circulaire, de 360 mm de circonférence, une assez bonne résolution (figure 2).

A chaque pose on recueille les intensités des points d'une section sphérique de l'espace réciproque. L'ensemble monochromateur, chambre photographique, est placé dans une enceinte à vide pour éliminer les diffusions parasites dues à l'air. Une série de poses d'une soixantaine d'heures chacune ont été effectuées. Entre chaque pose, le monocristal taillé en forme de plaquette de 0,8 mm d'épaisseur selon la direction [110], est tourné d'un angle  $\Delta\alpha$  de 5 ou 10 degrés autour d'un axe confondu avec l'axe de la chambre photographique.



### MONTAGE PHOTOGRAPHIQUE

Figure 2



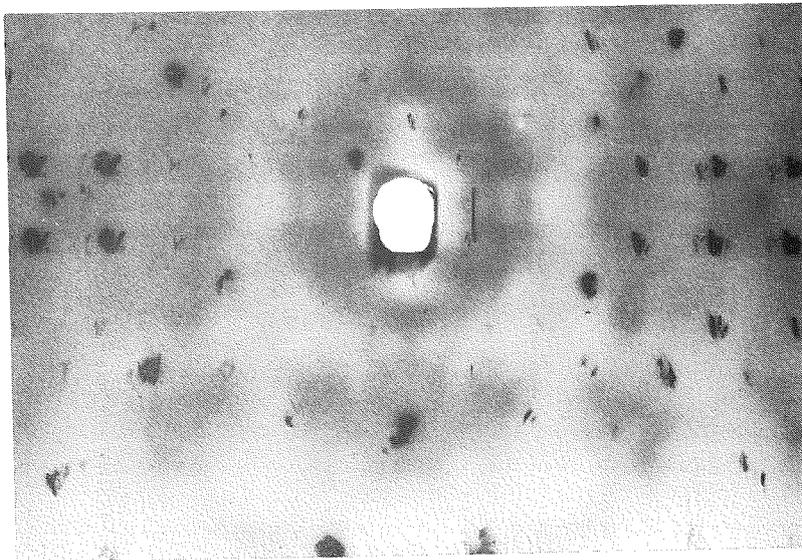
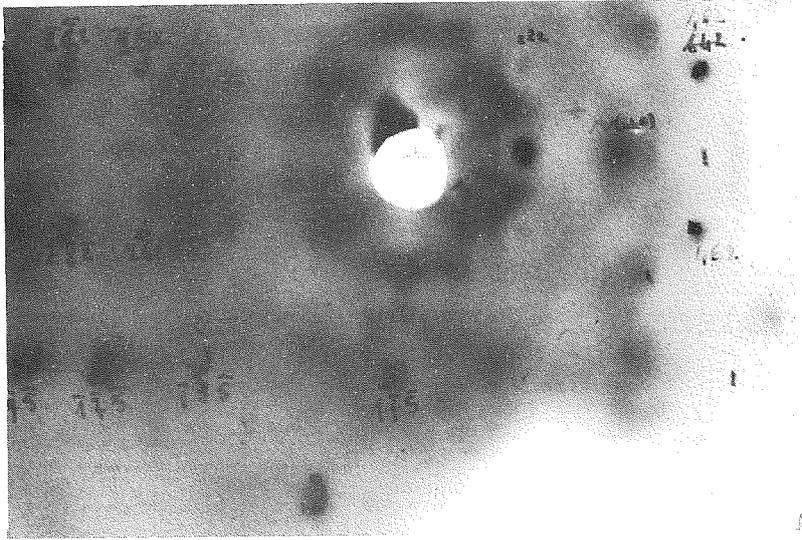
CLICHÉ DE CRISTAL OSCILLANT OBTENU AVEC :  $MgO-3Al_2O_3$  NON RECUIT

PLAQUETTE TAILLÉE SELON  $[100]$  ;  $\alpha \sim 40^\circ$  ;  $\lambda_{MoK\alpha}$

CLICHÉ CARACTÉRISTIQUE OBTENU AVEC :  $MgO-3Al_2O_3$  NON RECUIT

$\alpha = 30^\circ/[100]$  ;  $T = 60$  HEURES ;  $\lambda_{MoK\alpha}$

FIGURE 3



$\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$  NON RECUIT ;  $\alpha = 36^\circ / [100]$

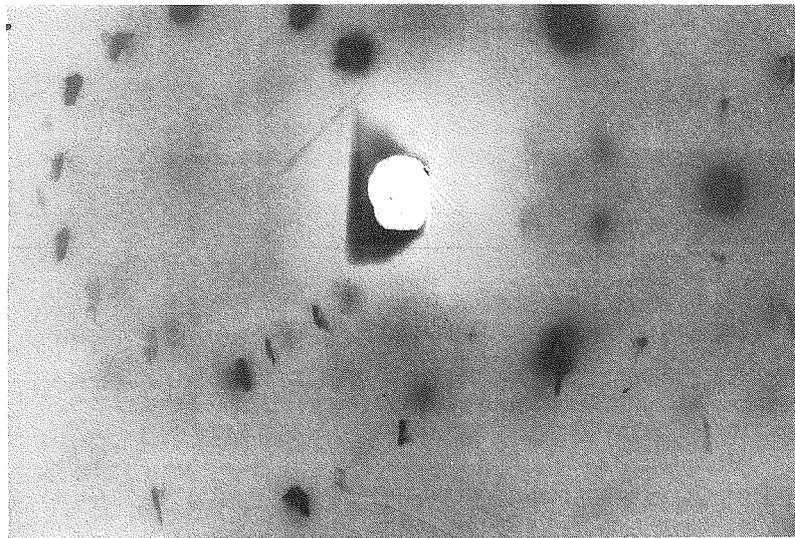
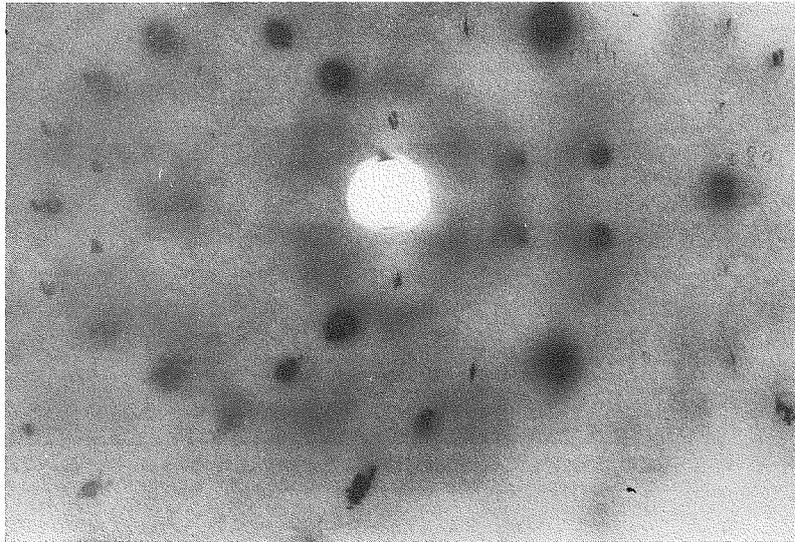
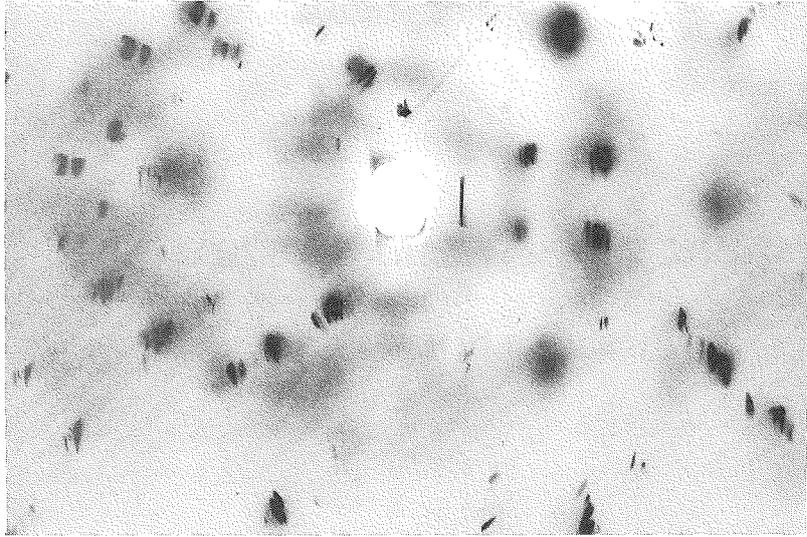
POSE : T = 60 HEURES ;  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$

FIGURE 4

$\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$  RECUIT 24 HEURES À  $400^\circ\text{C}$  ;  $\alpha = 34^\circ / [100]$

POSE : T = 40 HEURES,  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$

FIGURE 5



$\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$  NON RECUIT ;  $\alpha = 22^\circ / [100]$

POSE : T = 60 HEURES ;  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$

FIGURE 6

$\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$  RECUIT 24 HEURES À  $700^\circ\text{C}$  ;  $\alpha = 20^\circ / [110]$

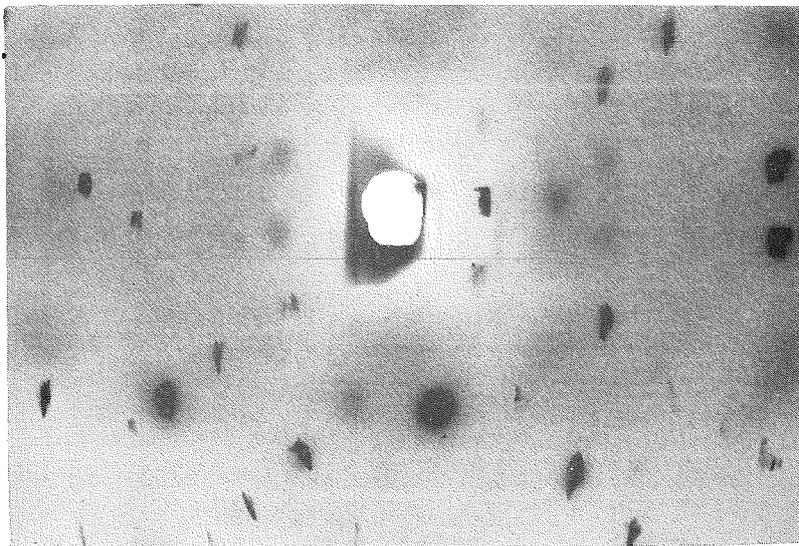
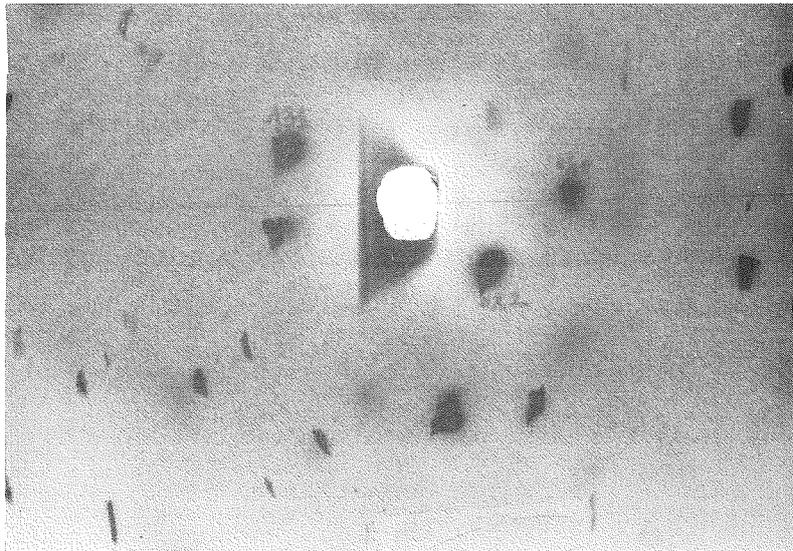
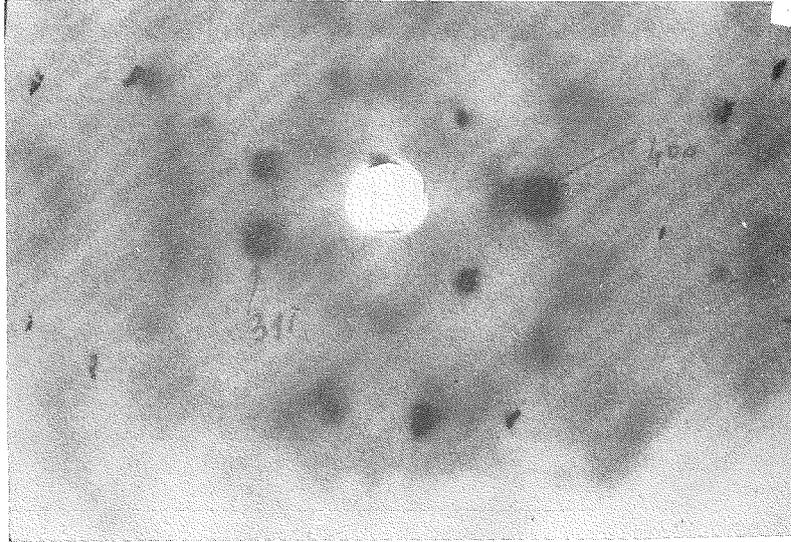
POSE : T = 40 HEURES ;  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$

FIGURE 7

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , STOECIOMÉTRIQUE ;  $\alpha = 22^\circ / [110]$

POSE : T = 60 HEURES ;  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$

FIGURE 8



$\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$  NON RECUIT ;  $\alpha = - 10^\circ / [100]$

POSE : T = 60 HEURES ;  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$

FIGURE 9

$\text{MgO-AL}_2\text{O}_3$ , STOECHIOMÉTRIQUE ;  $\alpha \approx - 10^\circ / [100]$

POSE : T = 60 HEURES ;  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$

FIGURE 10

$\text{MgO-AL}_2\text{O}_3$  ;  $\alpha = - 7^\circ / [100]$

POSE : T  $\approx$  60 HEURES ;  $\lambda_{\text{MoK}\alpha}$

FIGURE 11

## II - 2 - DIFFUSIONS OBSERVÉES

Nous n'observons pas de figures de diffusion simples (diffusion en plan ou en lignes). Les diffusions les plus simples, autour des noeuds de diffraction (040), (022), (222), présentent de courtes traînées de largeur assez grande. Elles résultent donc de phénomènes concernant de très courtes distances. La diffusion entoure d'une façon dissymétrique les noeuds (400), (440), (220). Une interprétation qualitative des phénomènes semble difficile. Nous retrouvons les mêmes figures de diffusion déjà observées par Jagodzinski : par exemple, figure (3), figure (4).

Par une série de sections sphériques nous avons reconstitué les caractères principaux de la diffusion, figures (12), (14), (16). Cependant, la méthode par film ne nous a pas paru assez précise pour des mesures quantitatives.

Nous avons également vérifié, ce que nous ne ferons plus par la suite, que même après des traitements de recuit : 24 heures à 400°C et 24 heures à 700°C, les clichés obtenus n'étaient pas différents des clichés équivalents du cristal non recuit ; comparer : figures (4) et (5) ; (6) et (7).

L'arrangement ne dépendrait que peu des recuits, du moins sans doute tant que l'on n'est pas trop près de la température de précipitation. Pour les recuits à 400°C et 700°C, nous avons examiné une plaquette en pose fixe qui avait subi préalablement le recuit correspondant. Nous avons aussi disposé un four sur le support du cristal et avons fait une pose en maintenant le four à 450°C tout au long de l'exposition aux rayons X (25 heures), sans observer de différences apparentes avec les précédents essais.

Tout au long de cette étude, il aurait été intéressant de comparer la diffusion du cristal non stoechiométrique à celle d'un cristal stoechiométrique. Nous n'avons pu faire cette comparaison qu'avec le dispositif photographique car les cristaux dont nous disposions étaient de trop petite taille pour l'étude qui va suivre. Nous pouvons comparer la grande différence qui existe pour des poses identiques dans les deux cas : le noircissement est régulier en dehors des taches de Bragg pour le cas stoechiométrique ; voir figures (6), (7) et (8) ; et figures (9), (10) et (11).

De la comparaison des diffusions observées avec les cristaux stoechiométriques nous pouvons conclure que, dans le cas non stoechiométrique, elles ont peu de chance d'avoir pour origine la diffusion thermique.

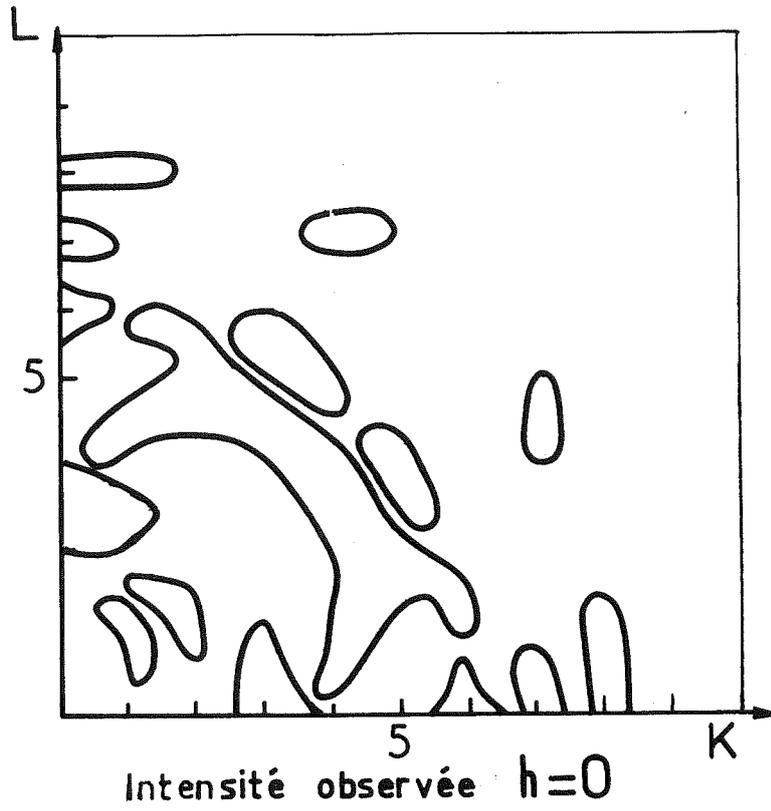


Figure 12

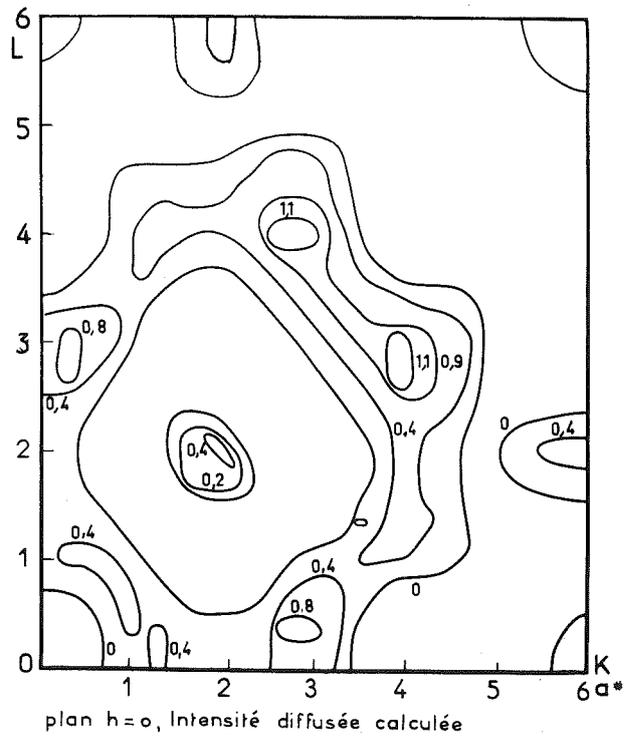


Figure 13

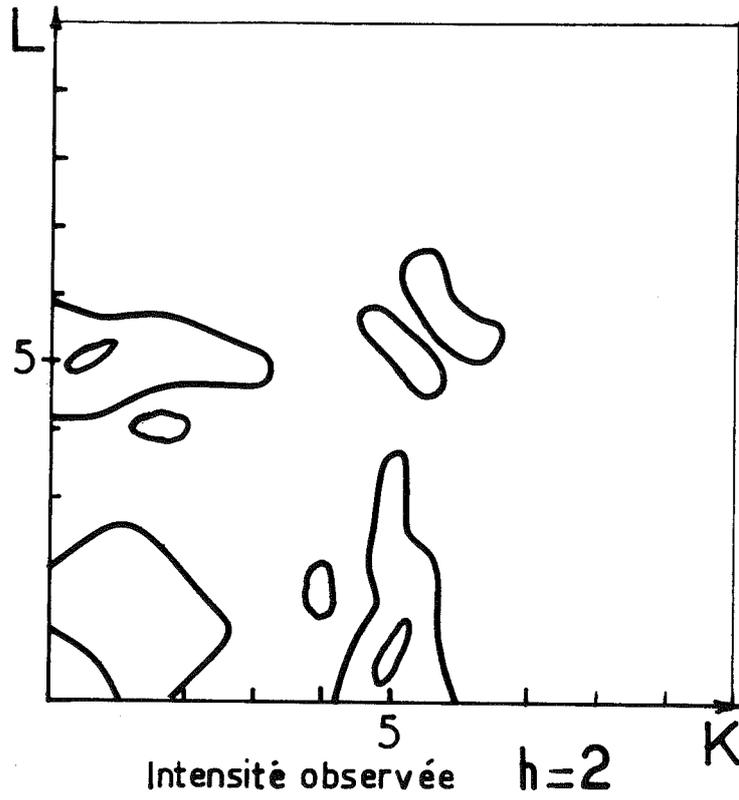


Figure 14

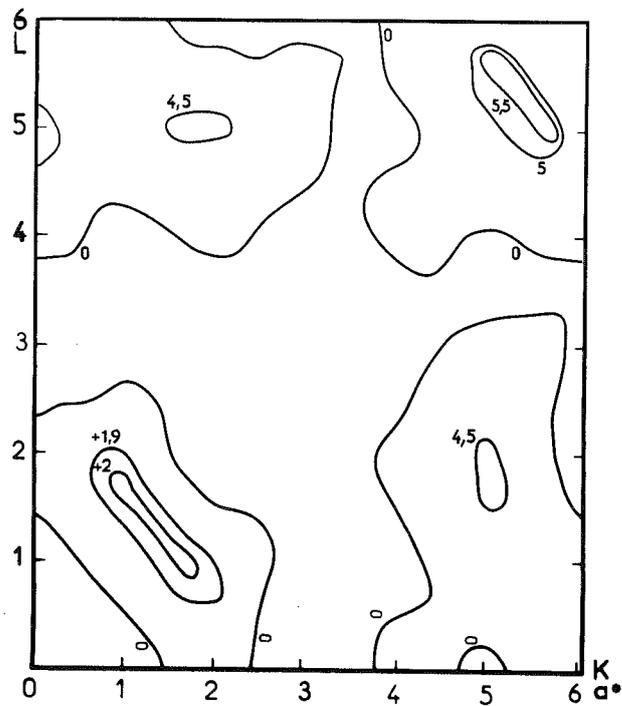


Figure 15

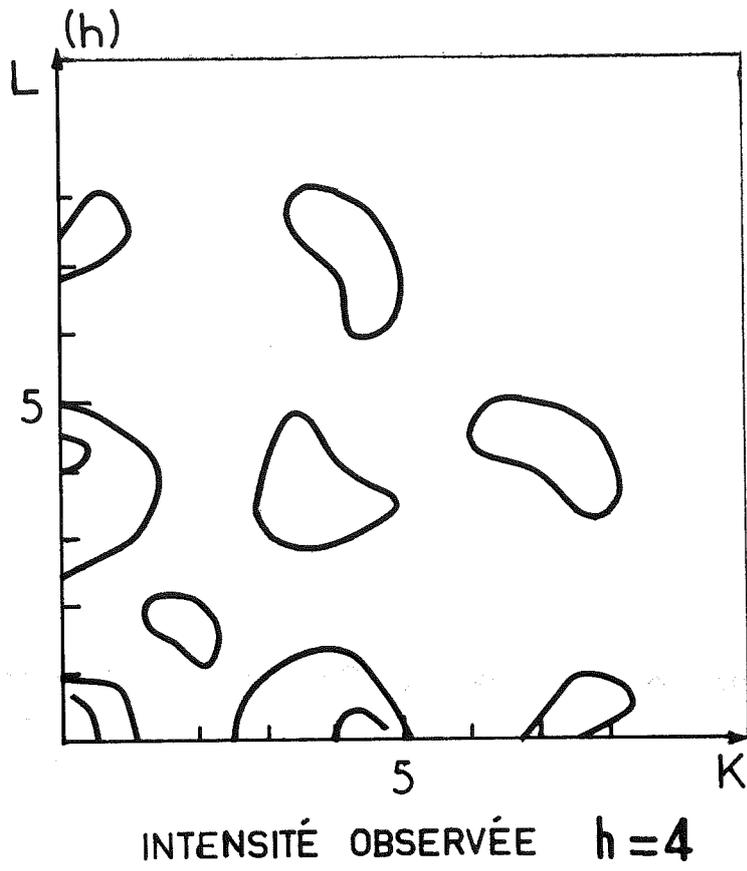


Figure 16

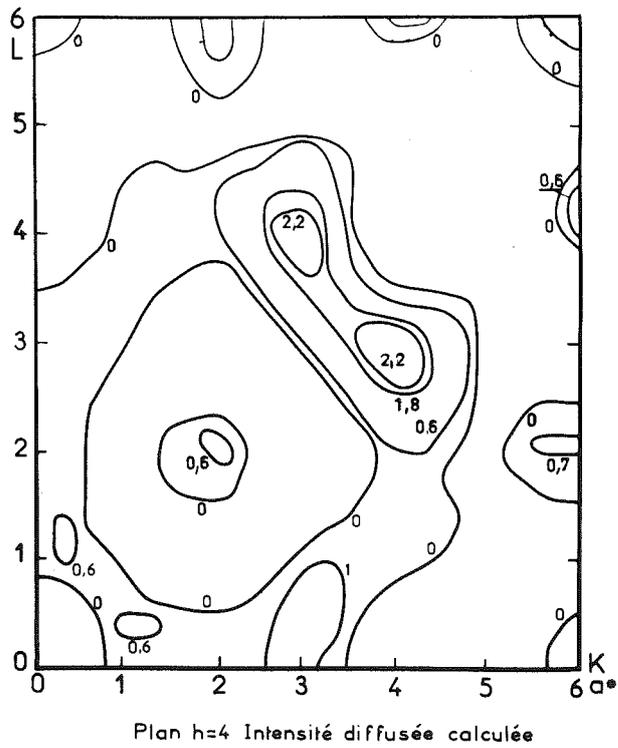
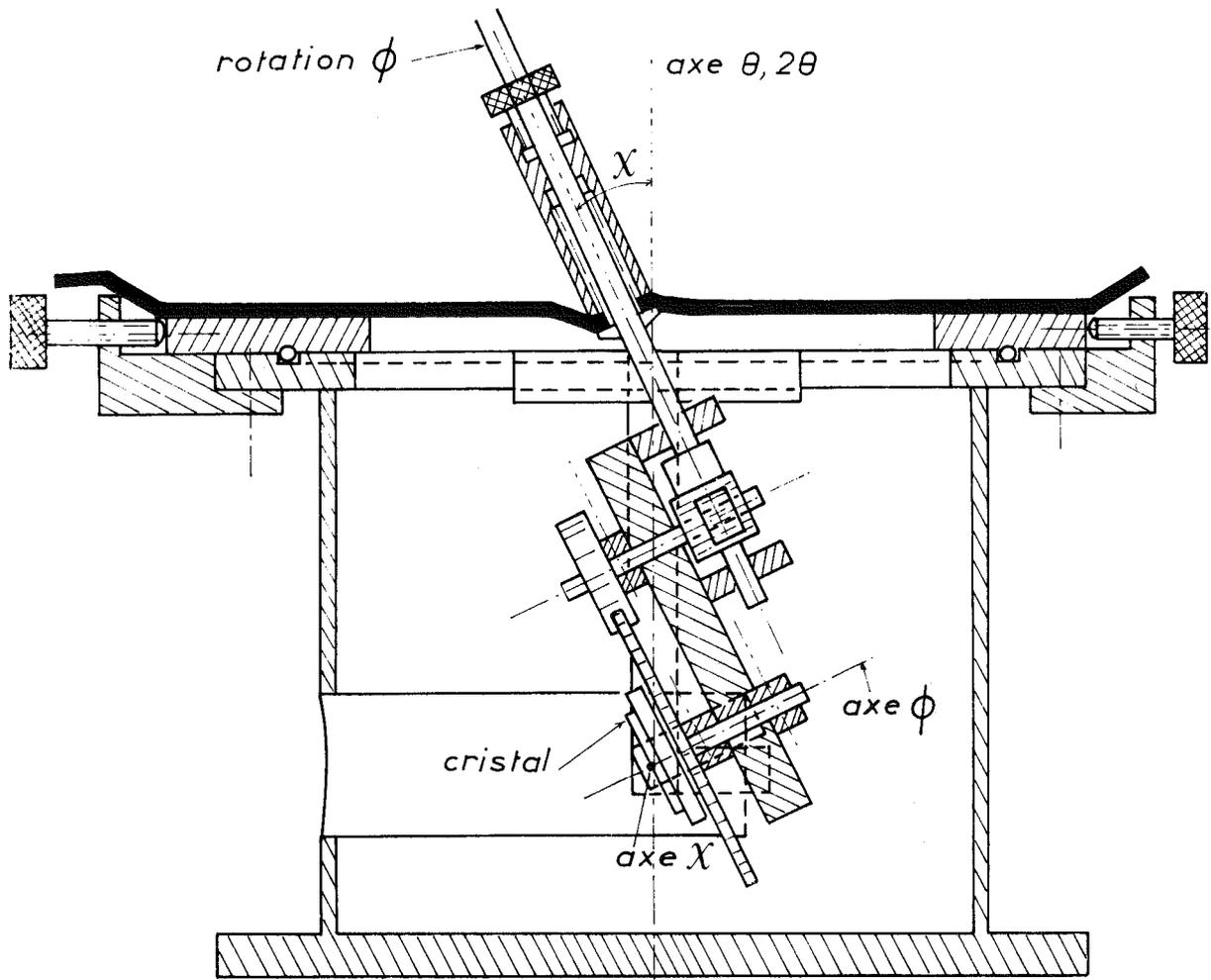


Figure 17



Dispositif pour l'étude aux rayons X

Figure 18

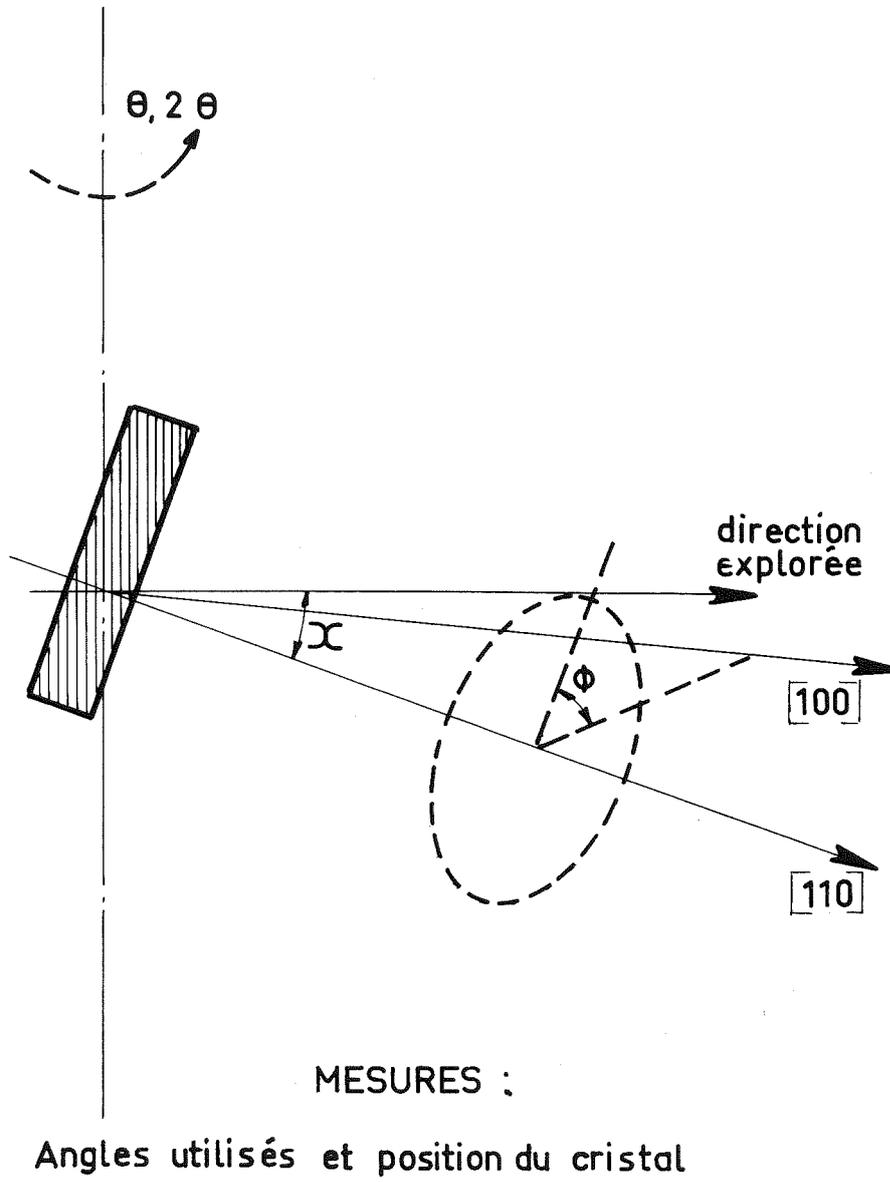


Figure 19

### III - MESURES QUANTITATIVES DE LA DIFFUSION PAR COMPTEUR

#### III - 1 - DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL UTILISÉ

Afin d'effectuer des mesures par compteur et sur de gros monocristaux, nous avons adapté, sur un goniomètre à poudre, un porte-échantillon permettant de mesurer l'intensité diffusée par un monocristal en tout point de l'espace réciproque. Les mesures sont faites par réflexion sur une face du monocristal. Le mouvement  $\theta$ ,  $2\theta$  permet d'explorer une droite de l'espace réciproque passant par l'origine et située dans le plan équatorial. L'angle  $\chi$  entre la face et l'axe du goniomètre peut varier par rotation autour d'un axe contenu dans la face du cristal et perpendiculaire à l'axe du goniomètre (figure 18). Si on ajoute une rotation  $\phi$  autour d'un axe normal à la face du cristal on peut décrire ainsi tous les points d'un cône de demi-angle au sommet  $\chi$  (figure 19). Etant donné le grand nombre de points à mesurer, le mouvement  $\phi$  a été automatisé, la commande se faisant en pas à pas grâce à un ruban perforé qui, après mise en forme et multiplication des impulsions, entraîne un moteur en pas à pas. Le cristal étant placé dans une chambre évacuée, la commande du mouvement  $\phi$  se fait de l'extérieur de la chambre grâce à une transmission étanche. Le plan de référence  $\phi = 0$  correspond au plan formé par les directions [100] et [110]. Seul le mouvement  $\chi$  est manuel.

Dans ce dispositif, la face du cristal reste constamment symétrique par rapport aux faisceaux incidents et diffusés, l'absorption est donc constante.

Les mesures ont été faites à la longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  en réflexion sur un monocristal  $\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$  taillé selon une direction [110] en une plaquette de dimension : 20 x 15 x 2 mm donc d'épaisseur suffisante pour que le faisceau transmis soit négligeable. La mesure a été faite avec un monochromateur à lame de quartz placé avant l'échantillon. Nous avons donc évalué théoriquement la diffusion Compton.

#### III - 2 - MESURE ET PRÉPARATION DES INTENSITÉS

##### A - DOMAINE MESURE

Les intensités diffusées admettent les plans (100) et (110) comme plan de symétrie passant par l'origine du réseau réciproque. Seule la portion de l'espace réciproque limitée par les directions [100], [110] et [111] et le plan  $h = 6a^*$  (limite

due à la valeur de  $\lambda\text{CuK}\alpha$ ) a été mesurée (figure 20). Toutes les droites à  $\chi$  et  $\phi$  constants sont explorées en  $\theta$ ,  $2\theta$  ( $9 < \theta < 69^\circ$ ) par pas de  $1^\circ\theta$ .

On passe d'une droite réciproque  $\chi$ ,  $\phi$  à une autre  $\chi'$ ,  $\phi'$  par pas  $\Delta\phi$  variable selon la valeur de  $\chi$ , de façon à uniformiser la densité de points mesurés dans l'espace réciproque. Par exemple  $\Delta\phi = 30^\circ$  pour  $\chi = 5^\circ$  et  $\Delta\phi = 5^\circ$  pour  $\chi = 40^\circ$ . Les pas en  $\chi$  sont constants :  $\Delta\chi = 5^\circ$  de  $0$  à  $45^\circ$ . Les variations de puissance du générateur sont corrigées par l'utilisation d'un compteur moniteur. Chaque mesure se fait à raison de 8 000 coups au moniteur soit environ 45 s par point. La mesure de l'intensité diffusée :  $I(\chi, \theta, \phi)$  a été effectuée sur environ 3 000 points  $(\chi, \theta, \phi)$ .

Les intensités sont normalisées grâce à un échantillon de nickel en poudre (voir chapitre I).

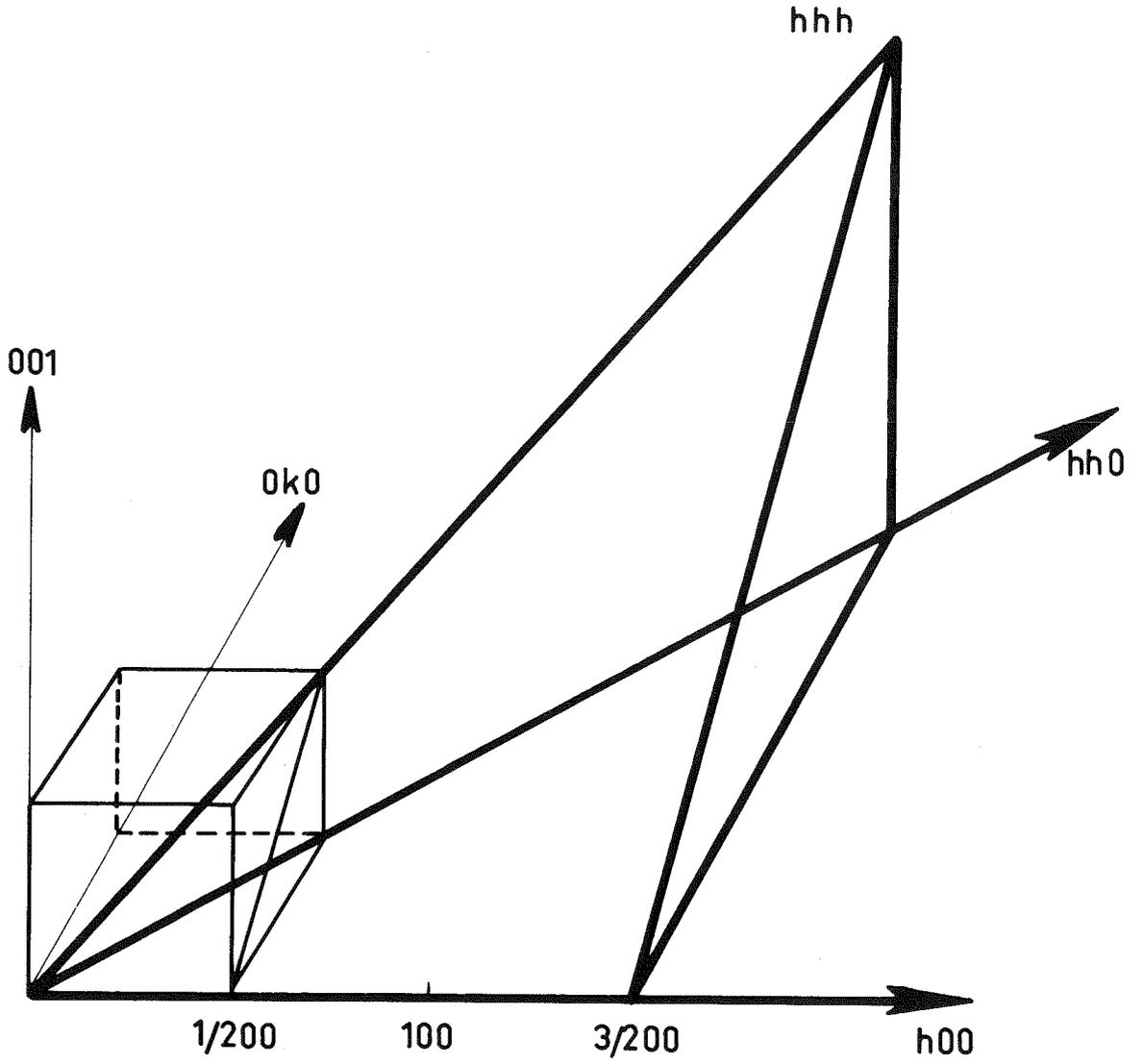
#### B - TRANSFORMATION DES COORDONNEES ET DES INTENSITES

Par commodité, les intensités mesurées en des points de coordonnées  $\chi$ ,  $\theta$ ,  $\phi$ , sont transformées par interpolation grâce à un programme sur ordinateur, en intensités aux points  $h k l$  (en unités  $a^*$ ) régulièrement espacés dans l'espace réciproque. Le pas,  $\Delta h = \Delta k = \Delta l$  choisi est égal à  $0,5 a^*$  ( $a^* = \frac{1}{a}$ ).

Ce pas introduit une périodicité  $2a$  dans l'espace direct, ce qui peut nous permettre de déterminer des interactions à une distance  $a$ .

Cette transformation attribue une valeur  $I(\chi, \theta, \phi)$  au noeud  $h k l$  le plus proche et fait la moyenne des valeurs attribuées en ce point. Avant de l'effectuer, il faut éliminer correctement les raies de Bragg, car cette transformation a pour effet d'élargir les zones d'influence des raies.

Le meilleur résultat est obtenu en supprimant après examen visuel, les raies de Bragg apparaissant sur chacune des directions réciproques mesurées (sur les valeurs des intensités  $I(\chi, \theta, \phi)$ ). Après transformation des intensités en fonction de  $h k l$ , les valeurs du fond continu sous les raies de Bragg sont déterminées par interpolation entre les valeurs voisines non nulles. Il faut remarquer que dans ce type de structure désordonnées, le problème des réflexions de Bragg est aggravé par le fait qu'il y a non seulement des réflexions dues aux ions désordonnées (comme c'est le cas pour les alliages) mais aussi, celles du reste de la structure.



VOLUME DE L'ESPACE RECIPROQUE MESURÉ

Figure 20

En résumé, des intensités normalisées, corrigées des réflexions de Bragg, nous retranchons l'intensité Compton calculée (Tables Internationales de Cristallographie, vol. II, 1959).

#### IV - COEFFICIENTS THERMIQUE ET PSEUDO-THERMIQUE

##### IV - 1 - CONDITIONS DE MESURE

Nous avons vu que le facteur thermique B total, agissant sur les raies, est la somme de B thermique et B statique pour l'échantillon non stoechiométrique et B thermique seul pour l'échantillon stoechiométrique  $MgAl_2O_4$ . La détermination la plus correcte de ces facteurs devrait être faite à partir de mesures de raies sur monocristaux aux rayons X ou mieux aux neutrons. Dans ce dernier cas, en effet, la partie due aux déplacements dynamiques est un terme inélastique séparable du terme élastique. Ceci n'a pas été fait à cause de la mauvaise qualité cristalline des cristaux non stoechiométriques.

Nous avons effectué deux affinements de structure sur une trentaine de raies de Bragg des deux échantillons en poudre. Le premier est obtenu en broyant longuement un cristal trempé de composition  $MgO-3Al_2O_3$ . Les grains les plus fins sont triés par décantation pour éliminer les effets d'orientation. Le second est une poudre  $MgAl_2O_4$  préparée à  $1200^\circ C$ . Les intensités des raies de Bragg sont mesurées en pas à pas, par pas  $\Delta\theta = \frac{1}{100}^\circ$  et en utilisant un compteur moniteur.

##### IV - 2 - RÉSULTATS

Les résultats sont donnés dans le tableau I.

	non stoechiométrique	stoechiométrique	$B_s$ spinelle n.s.
$B_{\text{tétraèdres}}$	0,78 ± 0,10	0,34 ± 0,10	0,44
$B_{\text{octaèdres}}$	1,03 ± 0,10	0,26 ± 0,10	0,77
$B_{\text{oxygènes}}$	1,22 ± 0,10	0,33 ± 0,10	0,89
$U_{\text{ox}}$	0,258 ± 0,001	0,261 ± 0,001	
$R = \frac{\Sigma(I_c - I_o)}{\Sigma I_o}$	0,04	0,03	

Nous remarquons l'importance des contributions statiques. Toutefois, ces estimations ont été faites en supposant que  $B_T$  pour les deux échantillons est le même, hypothèse qui ne paraît acceptable qu'en première approximation.

## V - INTERPRÉTATION DES MESURES

### V - 1 - PÉRIODICITÉS DANS L'ESPACE RÉCIPROQUE

#### A - $I_{SRO}$ ET $I_{SE}$ (SITE OCTAÉDRIQUE - SITE OCTAÉDRIQUE)

Les noeuds de Patterson correspondant au réseau des sites octaédriques forment un réseau cubique à faces centrées de maille  $a/2$ , donc le réseau réciproque est un réseau cubique centré de maille  $4a^*$ .

#### B - $I_{oct-ox}$

Les noeuds de Patterson correspondant aux interactions site octaédrique-oxygène ont leurs pics sur un réseau cubique simple de maille  $a/4$ , dont le réseau réciproque est un réseau cubique simple de maille  $4a^*$ .

#### C - FONCTION D'INTENSITÉ INCLUANT L'EFFET DES SITES TETRAÉDRIQUES

Dans ce cas le réseau direct est un réseau cubique centré de maille  $a/4$ , dont le réseau réciproque est un réseau cubique à faces centrées de maille  $8a^*$ .

Bien que l'intensité d'ordre à courte distance soit périodique, elle est en fait associée aux intensités  $I_{SE}$ ,  $I_{oct-ox}$  non périodiques et l'ensemble mesuré n'est plus périodique. C'est pour cela que nous avons mesuré l'intensité dans l'espace réciproque le plus grand possible pour limiter l'effet de coupure.

### V - 2 - ALLURE DES DIAGRAMMES

L'intensité recueillie selon la direction [111], figure (21) montre bien les oscillations caractéristiques du fond continu dues aux termes de premier ordre ( $\beta$ ),

changeant de signe aux pics de Bragg et à amplitude croissante, signalée déjà par Borie (1957) pour les alliages. Nous avons représenté figure (22) l'allure des oscillations de l'intensité diffusées et corrigée de la diffusion Compton pour trois directions en fonction de  $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ . Les modulations du fond continu se font autour de valeurs moyennes à montée beaucoup plus rapide pour la direction [111] que pour la direction [100]. Nous attribuons ceci à la présence d'une forte contribution statique  $B_s$ , ce que nous allons justifier qualitativement.

### V - 3 - REMARQUES SUR L'INTENSITÉ THERMIQUE ET PSEUDO-THERMIQUE

#### A - RAPPELS : AGITATION THERMIQUE - BORIE (1970)

Pour un atome par maille, l'intensité totale est :

$$I = f^2 \sum_i \sum_j \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij} \langle \exp i \vec{k} \cdot (\delta \vec{r}_i - \delta \vec{r}_j) \rangle$$

$R_{ij}$  : est le vecteur entre les sites atomiques i et j dans le réseau moyen

$\delta \vec{r}_i, \delta \vec{r}_j$  sont de petits déplacements dynamiques dus à l'agitation thermique. La moyenne  $\langle \rangle$  est une moyenne dans le temps. Pour une approximation harmonique, ce qui est souvent le cas, la distribution des déplacements dynamiques est gaussienne\*, l'intensité devient :

$$I = f^2 \exp(-2M) \sum_{i,j} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}) + N f^2 (1 - \exp(-2M)) \sum_{i \neq j} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}) \langle \vec{k} \cdot \delta \vec{r}_i \cdot \vec{k} \cdot \delta \vec{r}_j \rangle + f^2 \exp(-2M) \sum_{i \neq j} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}) \left( \langle \frac{\vec{k} \cdot \delta \vec{r}_i \cdot \vec{k} \cdot \delta \vec{r}_j}{2} \rangle^2 \right) + \dots$$

$$2M = \langle (k \delta r)^2 \rangle \text{ est de la forme } \frac{B_T}{2a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$B_T$  facteur de Debye-Waller thermique

a maille du cristal

\*K.D. Rouse et B.T.M. Willis (1968) ont cependant mis en évidence une contribution anharmonique au facteur de Debye-Waller dans  $UO_2$ .

Le premier terme (1) représente l'intensité des réflexions de Bragg affaiblies par le facteur thermique :  $\exp(-2M)$ .

Le second terme (2) représente l'intensité thermique du fond continu, elle est isotrope.

Les termes (3) et (4) représentent l'intensité due aux vibrations thermiques lorsqu'il y a corrélation entre les vibrations de l'atome i et de l'atome j.

(3) : est appelé souvent le premier ordre T.D.S. ("Thermal Diffuse Scattering")

(4) : est appelé souvent le second ordre T.D.S.

Pour le cas de déplacements statiques, la distribution des déplacements n'est pas en général gaussienne.

#### B - INFLUENCE DES DEPLACEMENTS STATIQUES SUR L'INTENSITE PSEUDO-THERMIQUE

(Krivoglaz, 1969)

Si  $\vec{U}_{n_i}$  est le vecteur déplacement d'un atome de la i maille lié à un défaut en position n, Krivoglaz exprime pour le cas de cristaux cubiques le facteur  $2M$ .

$$2M = A \sum_{\vec{h}} U_{n_x}^2 \overset{(1)}{(h^2 + k^2 + l^2)} - B \sum_{\vec{h}} U_{n_x}^4 \overset{(2)}{(h^4 + k^4 + l^4)} \\ + C \sum U_{n_x}^2 U_{n_y}^2 \overset{(3)}{(h^2 k^2 + h^2 l^2 + l^2 k^2)} + \dots$$

Le terme (1) représente un terme analogue à celui du cas des vibrations thermiques seules, il donne un fond continu isotrope.

Les termes (2) et (3) sont importants si les déplacements statiques sont forts et sont anisotropes, c'est-à-dire qu'ils dépendent de la direction réciproque. Le facteur  $2M(\vec{k}^2)$ , ( $\vec{k}^2 = h^2 + k^2 + l^2$ ) n'est donc plus linéaire et peut dépendre de la direction. Etant donné que nous avons mesuré de forts coefficients  $B_g$ , cette remarque peut nous permettre d'expliquer qualitativement cette anisotropie de diffusion moyenne observée entre les directions [111], [110] et [100].

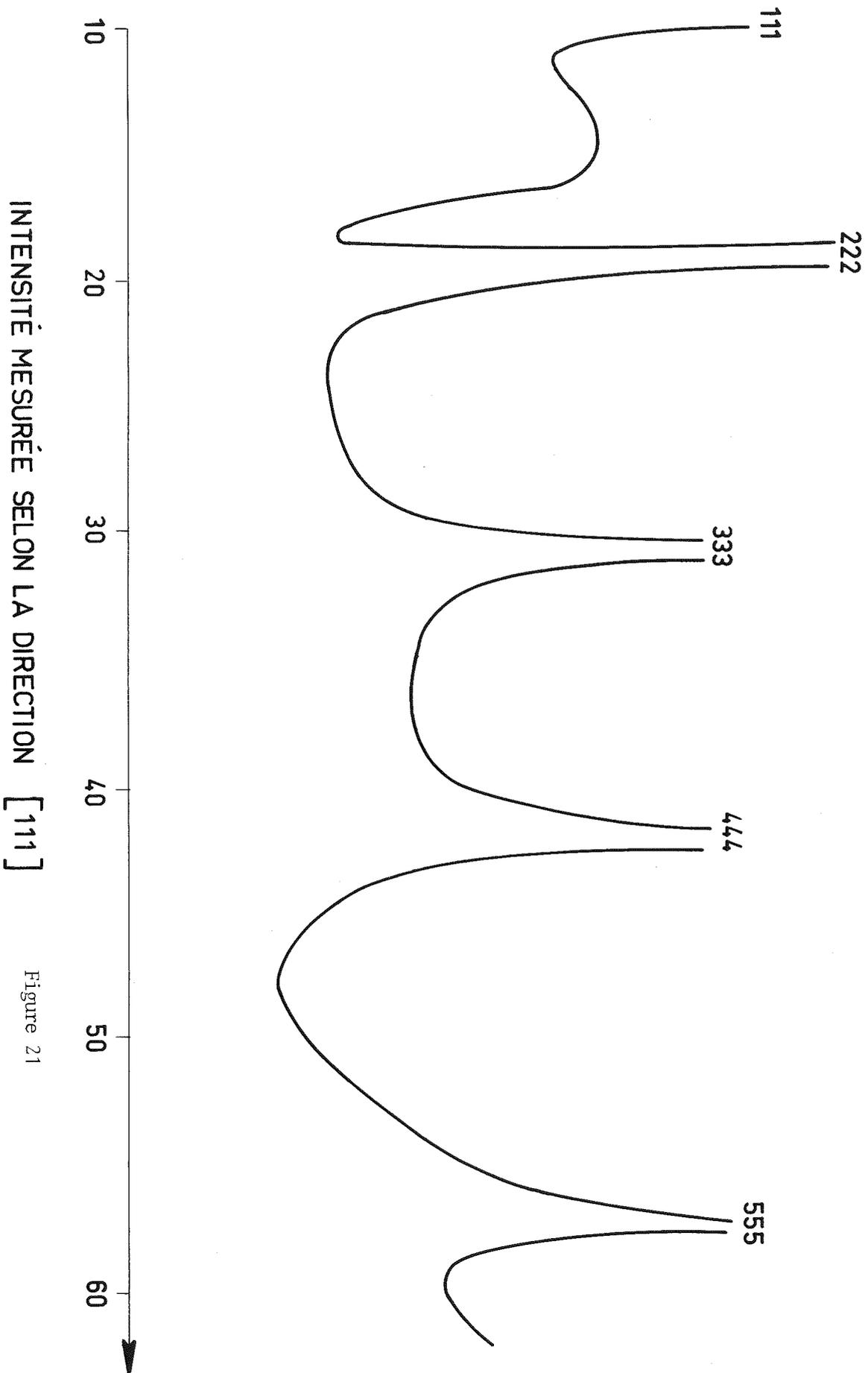
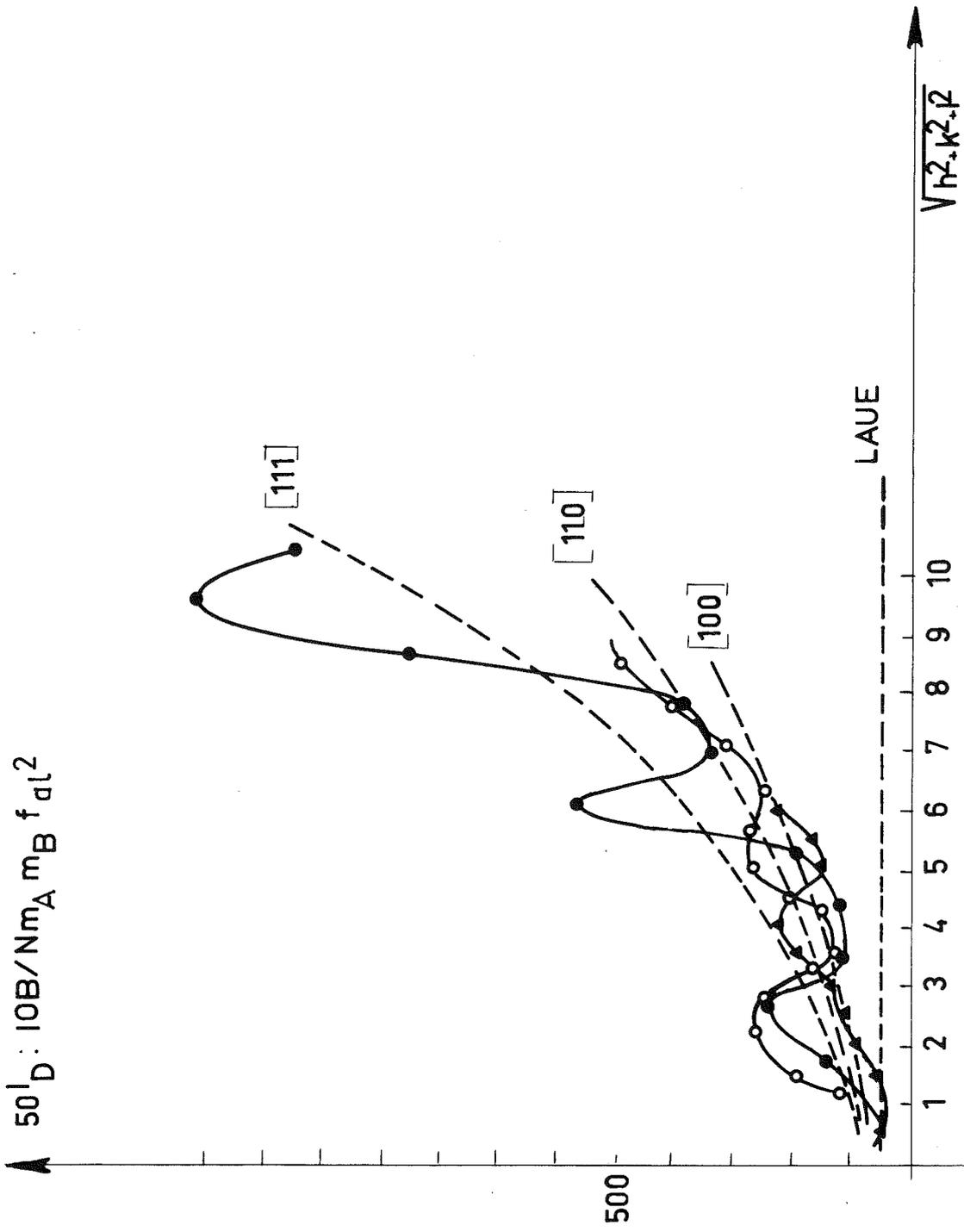


Figure 21



INTENSITÉ DIFFUSÉE CORRIGÉE pour trois directions réciproques

Figure 22

## C - REMARQUES SUR CES DIFFERENTS TERMES

Pour une vibration thermique pure (dynamique), l'interaction de l'atome avec le photon X ou le neutron donne un gain ou une perte d'énergie, c'est un phénomène inélastique. Au contraire, les déplacements statiques qui font le coefficient pseudo-thermique  $B_S$  ne donnent pas lieu à un effet Doppler, il n'y a pas de variation d'énergie pour le faisceau diffracté, c'est un terme élastique. Il y aurait, aux neutrons, la possibilité de déterminer  $B_T$  et  $B_S$  avec précision, en fonction des directions réciproques par mesures précises de raies de Bragg avec analyseur pour obtenir les termes d'ordre supérieurs à deux dans l'expression du facteur de Debye-Waller. La mauvaise qualité du cristal ne nous a pas permis de faire de telles mesures. Pour séparer  $B_T$  et  $B_S$  il est nécessaire de faire des mesures dans le fond continu mais nous l'avons vu, les termes du premier ordre semblent importants qualitativement et viennent se superposer à cette diffusion du second ordre.

## VI - CALCULS ET RÉSULTATS

### VI - 1 - CORRECTION DE LA DIFFUSION THERMIQUE

Nous n'avons fait sur les intensités qu'une correction thermique isotrope, en négligeant l'anisotropie thermique, ce qui entraîne sur la transformée de Fourier une erreur au voisinage de l'origine du réseau direct.

Si l'on suppose que les facteurs de diffusion sont proportionnels à un facteur atomique moyen  $\bar{f}$ , on a  $I_{TH} / Nm_{Al} m_{\square} f_{Al}^2 = 2 \bar{B} \sin^2 \theta / \lambda^2$ . La valeur de  $\bar{B}$  utilisée dans ce calcul est déterminée en écrivant que la somme des intensités de diffusion, une fois la diffusion thermique enlevée, est nulle pour tout l'espace réciproque mesuré. La valeur de  $\bar{B}$  ainsi obtenue,  $0,65 \text{ \AA}^2$ , est inférieure aux précédentes. Les oscillations restantes sont nettes en particulier pour la direction [111]. A titre de comparaison, nous calculons les deux fonctions  $I_{SE \text{ oct-oct } (111)}$  premiers voisins et  $I_{\text{oct-ox } (111)}$  premiers voisins avec des paramètres  $\beta_{(111)}$  et  $\epsilon_{(111)}$  vraisemblables.

La somme de ces deux fonctions tracée figure (23) est comparable à la fonction expérimentale.

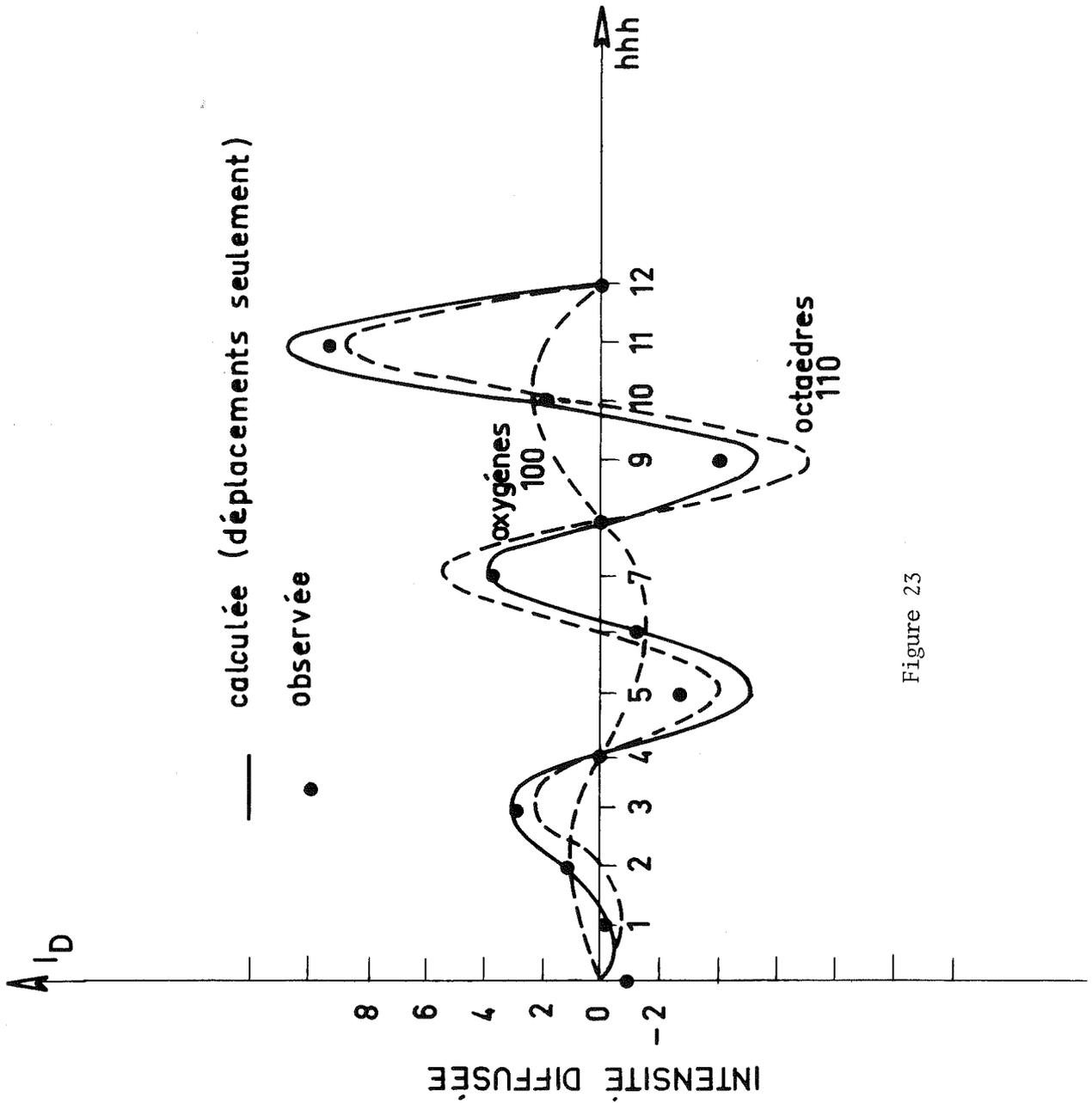
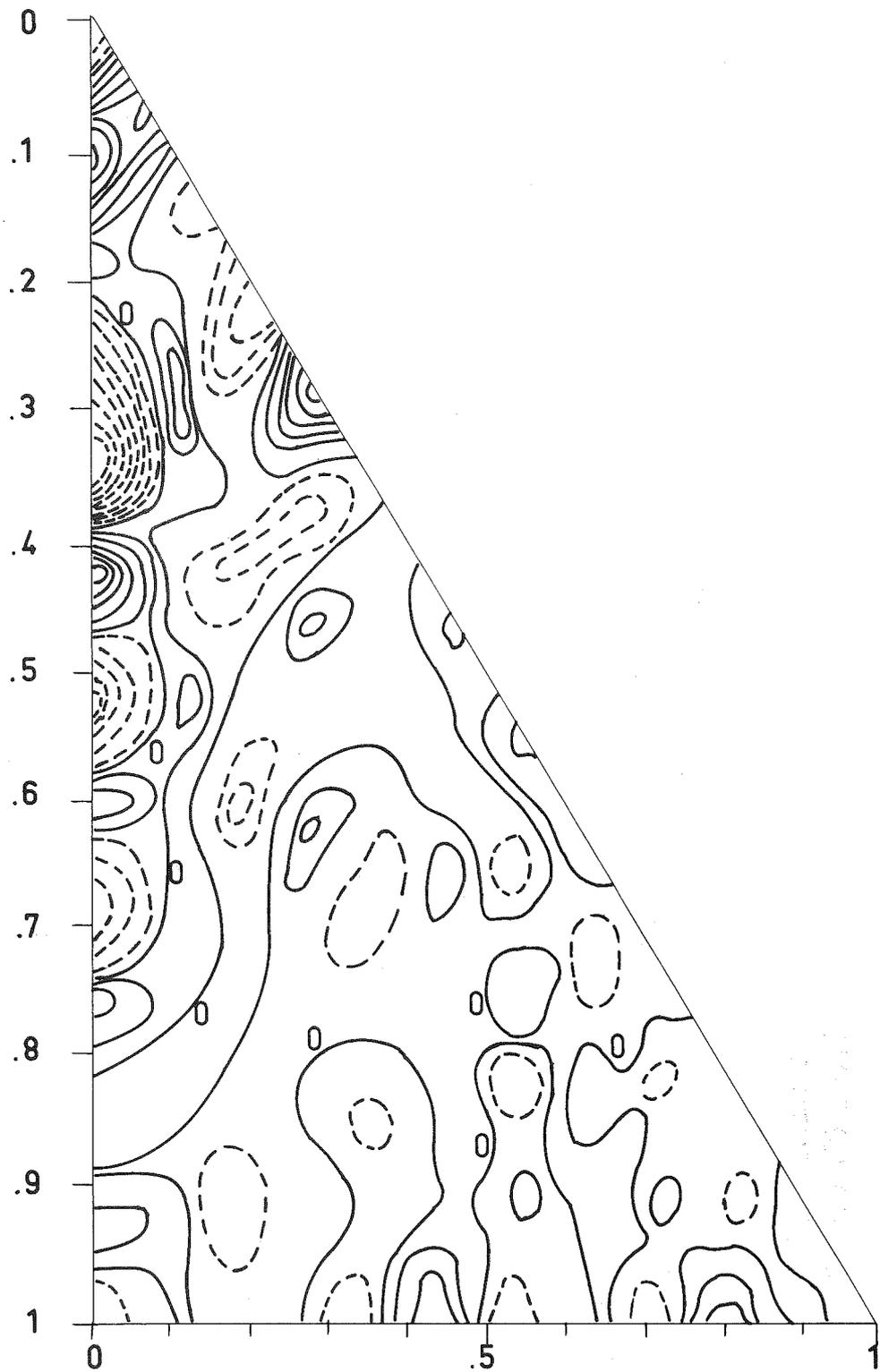


Figure 23



TRANSFORMEE DE FOURIER  
( PLAN DE BASE ,  $W=0$  )

Figure 24

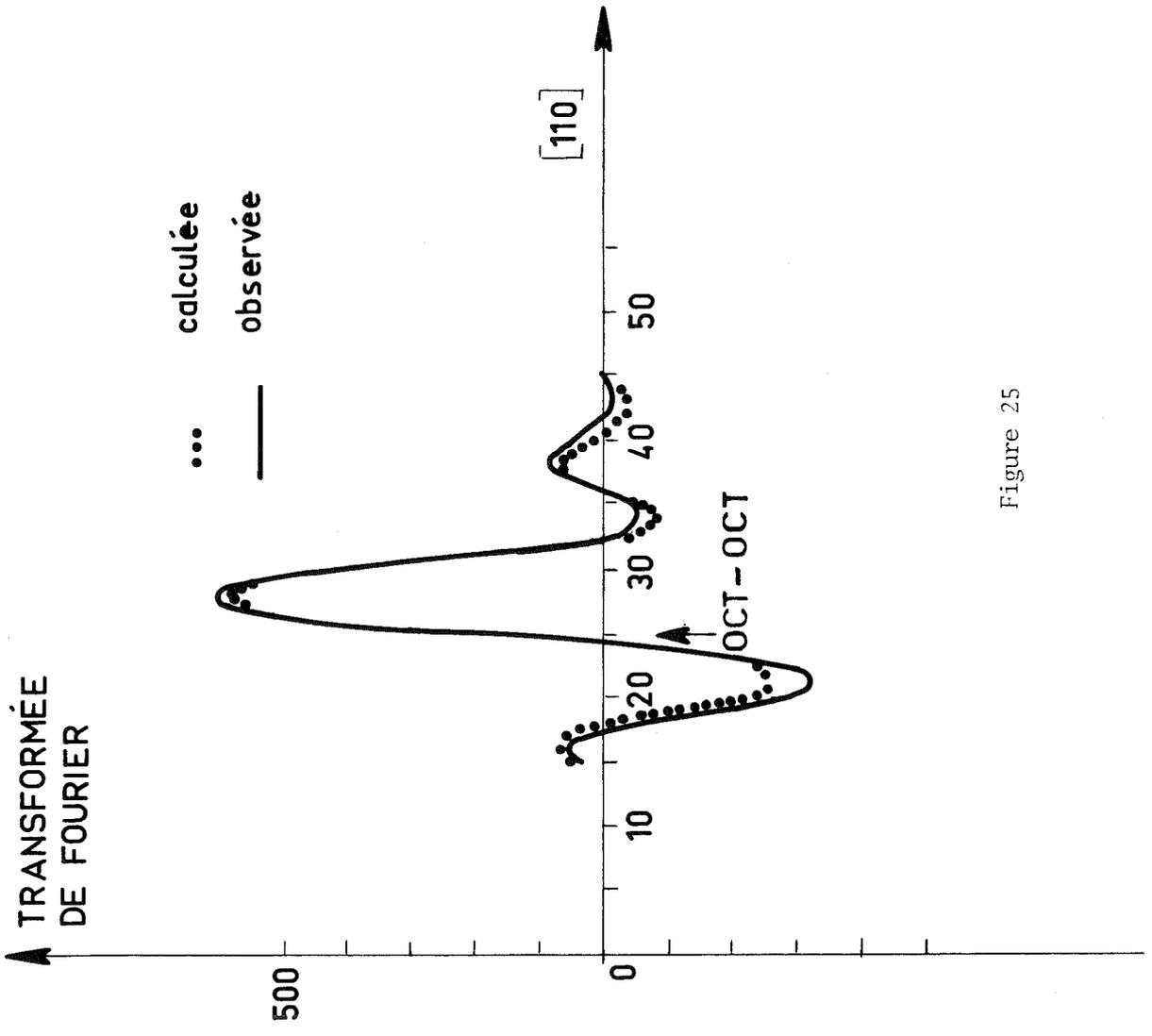


Figure 25

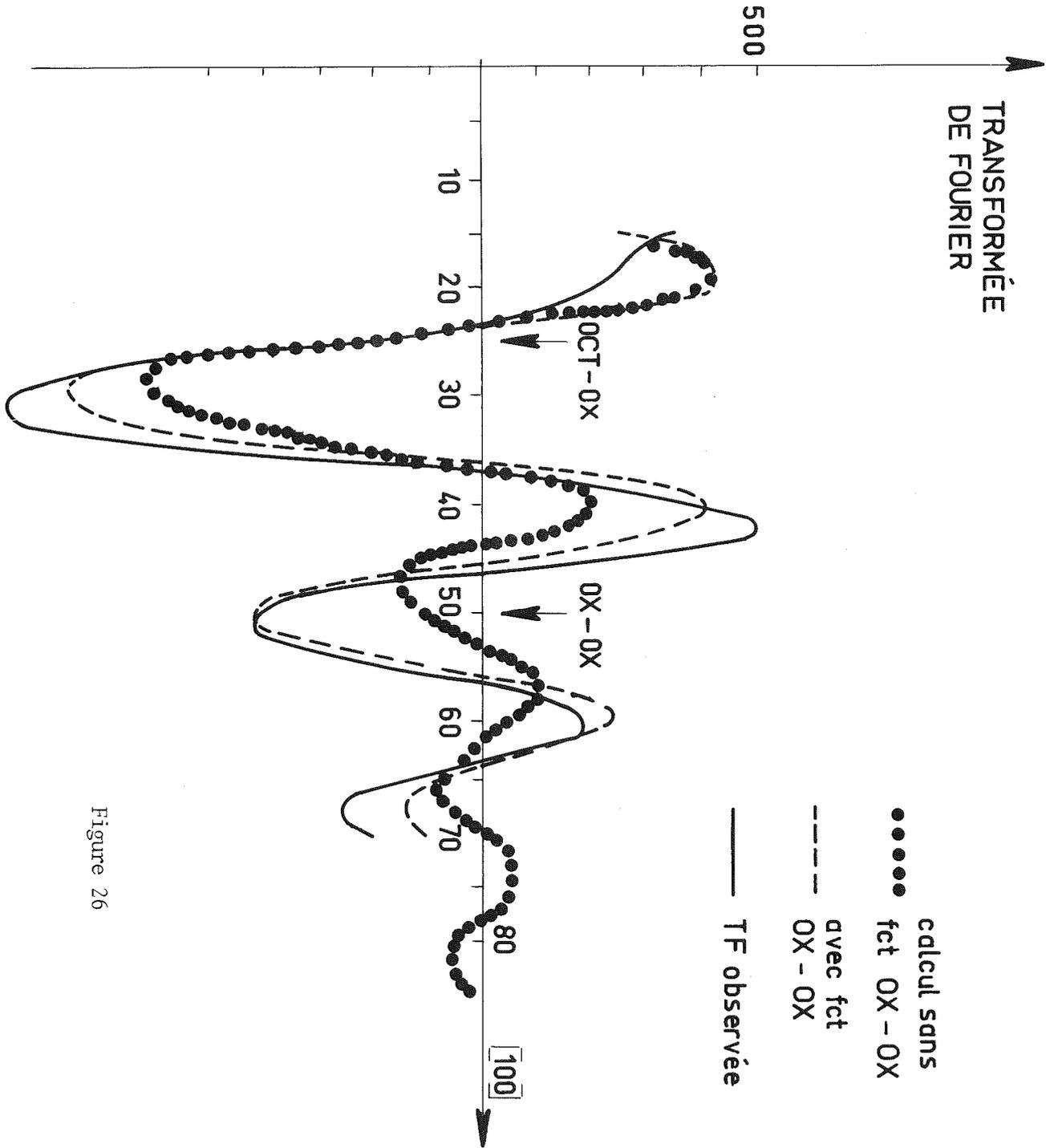


Figure 26

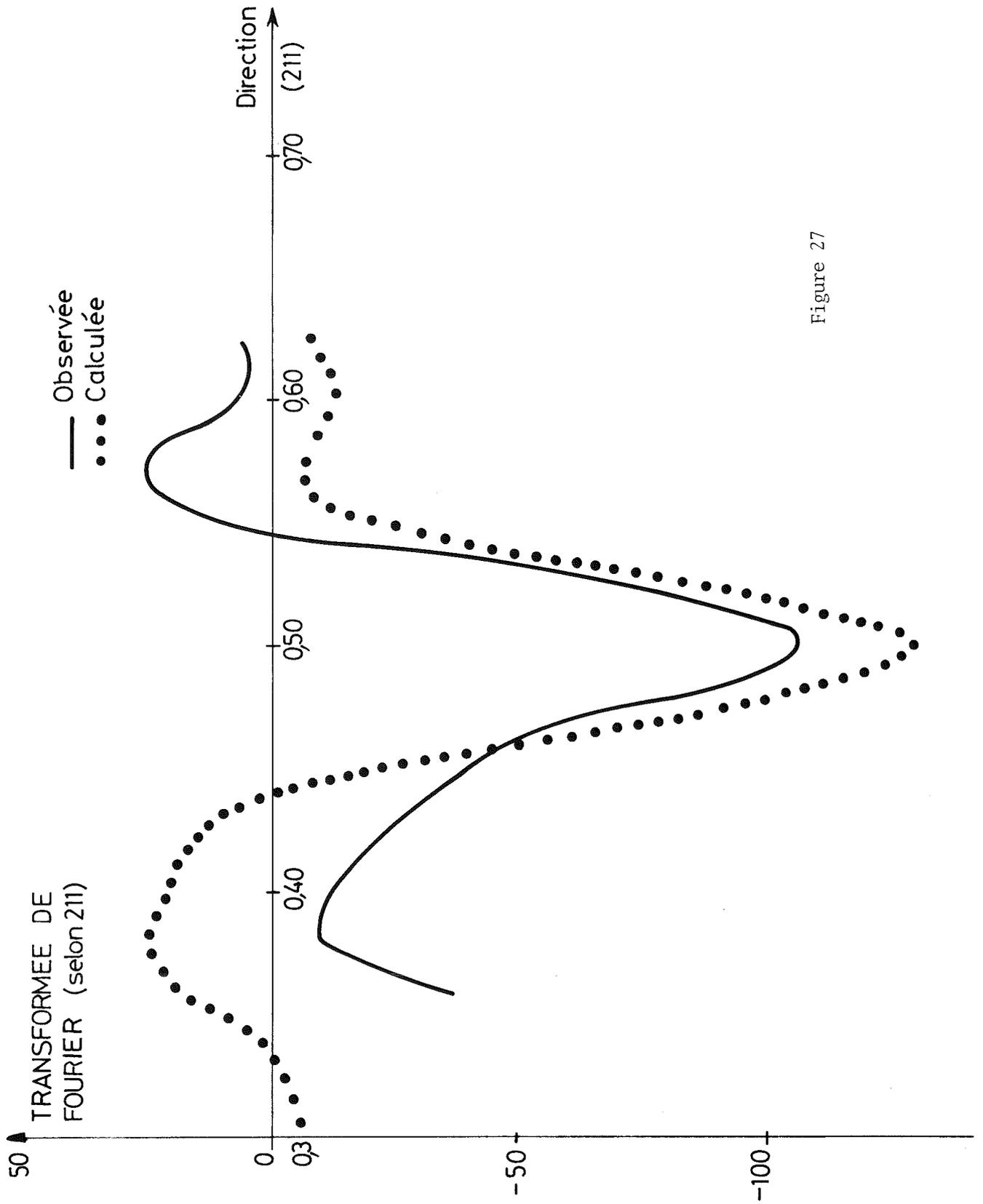


Figure 27

## VI - 2 - TRANSFORMATION DE FOURIER DES INTENSITÉS

Nous avons calculé la transformée de Fourier  $G(u,v,w)$  des intensités corrigées. Sur la figure (24), nous avons reporté  $G(u,v,0)$ . Ce plan contient en particulier les distances interatomiques les plus courtes : vecteur octaèdre-octaèdre  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 211 \rangle$  (l'unité est  $a/4$ ) et le vecteur octaèdre-oxygène  $\langle 100 \rangle$ . Les figures (25), (26) et (27) indiquent les oscillations obtenues selon ces directions. Les calculs suivants utilisent les valeurs de  $G(u,v,w)$  pour les directions  $[110]$ ,  $[100]$ ,  $[211]$ ,  $[311]$ , en des points  $u, v, w$  séparés de  $\Delta u, \Delta v, \Delta w = 0,01 a$  ; soit  $G(x)$  ces fonctions.

Dans la direction  $[311]$  portant le vecteur position octaédrique - premier voisin tétraédrique, aucune oscillation significative n'est observée. La différence entre les distances aluminium octaédrique - ion tétraédrique et lacune-ion tétraédrique est donc faible ce qui peut s'expliquer par l'existence de deux charges  $+2$  et  $+3$  sur les tétraèdres, celle-ci se répartissant justement pour que la déformation soit faible. Nous ne tiendrons pas compte de ces déplacements par la suite. Les  $G(u,v,w)$  sont comparées aux fonctions théoriques calculées par transformée de Fourier des fonctions II-1, II-2, II-3. Les valeurs  $\alpha, \beta, t_{\text{ox}}(u_i v_i w_i) = 2 \epsilon_{\text{Al-Ox}}(u_i v_i w_i)^m$  seront les variables calculées. Pour les fonctions théoriques nous utilisons les mêmes pas  $0,5 a^*$  et la même coupure  $6 a^*$ , que pour les observations. Un calcul direct de ces fonctions théoriques dans l'espace objet est possible et nécessite moins de calculs, nous l'avons fait pour les fonctions en  $\alpha$  et  $\beta$ , mais cette méthode ne permet pas d'introduire facilement les facteurs  $f_{\text{O}}/f_{\text{Al}}$  dans le cas de la fonction octaèdre-oxygène (voir appendice I).

## VI - 3 - RÉSULTATS

Dans l'affinement (voir principe, en appendice I), nous avons introduit les variables non nulles relatives aux distances interatomiques les plus proches soit  $\alpha_{110}$ ,  $\beta_{110}$ ,  $\alpha_{211}$ ,  $\beta_{211}$ ,  $t_{\text{ox}}(100)$ . Les valeurs obtenues sont :

$\alpha_{110} = + 0,09_7$	$\alpha_{211} = - 0,12$
$\beta_{110} = + 0,08_4$	$\beta_{211} = + 0,0009$
$t_{\text{ox}}(100) = - 0,12$	

## VII - DISCUSSION

### VII - 1 - PARAMÈTRES D'ORDRE À COURTE DISTANCE

Le paramètre  $\alpha_{110}$  est petit, mais positif, il indique donc une tendance à un regroupement des lacunes premières voisines. Un désordre des lacunes premières voisines entraînerait  $P_{\square\square} = 0,10$ , alors qu'avec notre résultat  $P_{\square\square} = 0,20$ . Les lacunes ont ainsi *deux fois plus de chances d'être premières voisines que dans une hypothèse de répartition désordonnée*. Ce résultat semble contradictoire avec la stabilité de la structure mais la présence de deux types de charges sur les tétraèdres peut permettre de rétablir l'équilibre électrostatique. Jagodzinski prévoyait ainsi une tendance au couplage des lacunes.

Comme nous l'avons déjà dit, il n'est pas possible de déterminer par rayons X les corrélations entre l'occupation d'un site octaédrique et l'occupation des sites tétraédriques proches voisins : c'est-à-dire quel type d'ion tétraédrique  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  entoure préférentiellement une lacune octaédrique, nous le verrons dans le chapitre suivant.

### VII - 2 - DISTANCES OCTAÈDRE-OCTAÈDRE

Le paramètre  $\beta_{110}$  est positif : 0,084, soit  $\epsilon_{Al-Al(110)} = 0,009$ . Les distances aluminium-aluminium sont donc légèrement plus grandes que la distance moyenne, l'allongement étant de l'ordre de 1 %.

### VII - 3 - DÉPLACEMENT DES OXYGÈNES PREMIERS VOISINS D'UN SITE OCTAÉDRIQUE

A partir de la valeur expérimentale  $t_{Ox(100)} = -0,12$ , on déduit  $\epsilon_{Al-Ox} = -0,0054$ . On a ainsi une contraction de 0,5 % des distances aluminium-oxygène par rapport aux distances moyennes site octaédrique-oxygène ce qui paraît normal, l'anion étant attiré par l'ion le plus chargé. De la relation  $m_{Al} \epsilon_{Al-Ox} + m_{\square} \epsilon_{\square Ox} = 0$  on déduit  $\epsilon_{\square Ox} = +0,048$ . Les distances positions octaédriques oxygène sont donc 5 % plus grandes dans le cas où cette position n'est pas occupée que dans le cas où un ion  $Al^{3+}$  l'occupe. On aurait sans doute une variation opposée si l'on avait des atomes métalliques au lieu d'ions chargés.

Compte-tenu du paramètre de position de l'oxygène, tab. I, p. 41, et de  $\epsilon_{Al-Ox}$

pour le cristal non stoechiométrique nous calculons une distance aluminium-oxygène,

avec :  $d = \frac{a}{4} \sqrt{1 - 8\delta - 48\delta^2}$  distance moyenne ion octaédrique-oxygène

$$a = 7,972 \text{ \AA} \quad , \quad \delta = \frac{1}{4} - u_{\text{Ox}} = (8 \pm 1) 10^{-3} \text{ \AA}$$

et compte-tenu de  $\epsilon_{\text{Al-Ox}} = -5.10^{-3}$ , on a :

$$d_{\text{Al-Ox}} \approx \frac{a}{4} (1 - 4\delta) (1 + \epsilon_{\text{Al-Ox}}) = 1,919 \pm 0,008 \text{ \AA}.$$

Dans le cas d'un composé stoechiométrique avec un paramètre de position  $u = 0,261$  et  $a = 8,08 \text{ \AA}$ , (§ IV-2), on trouve :

$$d_{\text{Al-Ox}} = 1,931 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

Avec les rayons ioniques de  $\text{Al}^{3+} = 0,53 \text{ \AA}$ , Shannon et Prewitt (1969), pour une coordination de six et de  $\text{O}^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$  pour un environnement quatre, on trouve  $d_{\text{Al-Ox}} = 1,91 \text{ \AA}$ .

*Remarque* : Il n'y a pas de contradiction entre l'augmentation de volume des octaèdres vides et la diminution de la maille lorsqu'on passe du spinelle vrai  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  au spinelle lacunaire  $\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$ , car la diminution de maille (cf. Introduction) est principalement due à la concentration croissante en  $\text{Al}^{3+}$  sur les sites tétraédriques dont le rayon ionique est sensiblement inférieur à celui de  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0,63 \text{ \AA}$ ).

## VII - 4 - DISCUSSION DES TRANSFORMÉES DE FOURIER CALCULÉES ET OBSERVÉES

Nous avons reporté les paramètres ainsi déterminés dans les fonctions théoriques II-1, II-2, II-3. Dans l'espace direct en totalisant ces fonctions, on rend assez bien compte des oscillations sur l'axe (110) et (211), figures (25), (27). Sur l'axe (100), figure (26), l'accord n'est bon qu'au voisinage de la distance octaèdre-oxygène premier voisin, par contre en  $x = 0,5 a$ , sur cette direction (100), un pic négatif important subsiste. De même, vers l'origine en  $x = 0,1 a$ , il subsiste un pic positif fort ; généralement, celui-ci est attribué aux erreurs expérimentales. Dans la structure spinelle les seuls vecteurs  $a/2$  sont les vecteurs interatomiques oxygène-oxygène.

L'allure symétrique de cette oscillation autour de la position  $x = \frac{1}{2}$  indique que ce n'est pas un terme du premier ordre, qui d'ailleurs ne devrait pas exister, les atomes concernés étant tous des atomes d'oxygène. Nous avons pensé qu'un terme du deuxième ordre du type  $(\vec{k} \delta\vec{r}_i \cdot \vec{k} \delta\vec{r}_j)$  pouvait expliquer cette oscillation. En effet il doit être important puisque les déplacements  $\delta\vec{r}_i$  et  $\delta\vec{r}_j$  des ions oxygènes distants de  $a/2$  et encadrant un ion octaédrique sont forts, particulièrement dans le cas d'une lacune. Le produit  $(\delta\vec{r}_i) (\delta\vec{r}_j)$  est toujours négatif dans ce cas, quelque soit l'ion octaédrique qu'il encadre. Nous avons affaire à une corrélation négative de déplacements : diminution de distance Ox-Ox dans le cas d'une liaison Ox-Al-Ox et augmentation dans l'autre cas.

### VII - 5 - ESTIMATION DU TERME $(\vec{k} \delta\vec{r}_i) (\vec{k} \delta\vec{r}_j)$

Exprimons l'intensité due à ce terme :

$$\sum_{i,j} f_i f_j (\vec{k} \delta\vec{r}_i) (\vec{k} \delta\vec{r}_j) \exp (i \vec{k} \vec{R}_{ij}) \quad (\text{II-4})$$

$$\delta\vec{r}_i = \vec{R}_{ij} \epsilon_{ij}$$

Pour une liaison  $\text{Ox}_1\text{-Al-Ox}_2$ , on a :

$$\delta\vec{r}_i = \vec{R}_{\text{Al-Ox}_1} \epsilon_{\text{Al-Ox}_1} = R_{\text{Ox}_1\text{-Ox}_2} \frac{\epsilon_{\text{Al-Ox}_1}}{2}$$

$$\delta\vec{r}_j = R_{\text{Al-Ox}_2} \epsilon_{\text{Al-Ox}_2} = - \delta\vec{r}_i$$

Exprimons (II-4) dans ce cas :

$$- \sum_m f_o^2 \sum_n (\vec{k} \vec{R}_{mn})^2 \frac{\epsilon_{\text{Al-Ox}}^2}{4} \exp (i \vec{k} \vec{R}_{mn})$$

$m$  : décrit les octaèdres contenant un ion  $\text{Al}^{3+}$

$n$  : décrit, pour chaque octaèdre, les six vecteurs oxygène-oxygène passant par le centre.

Si nous groupons les vecteurs opposés, nous avons :

$$- 2 \sum_m f_o^2 \sum_n (\vec{k} \vec{R}_{mn})^2 \frac{\epsilon_{\text{Al-Ox}}^2}{4} \cos (\vec{k} \vec{R}_{mn})$$

Nous pouvons réduire cette somme double en comptant les  $Nm_{Al}$  sites octaédriques d'aluminium soit :

$$- 2 Nm_{Al} \sum_n f_o^2 (\vec{k} \cdot \vec{R}_n)^2 \frac{\epsilon_{Al-Ox}^2}{4} \cos (\vec{k} \cdot \vec{R}_n)$$

En tenant compte du terme analogue pour les sites lacunaires, nous obtenons au total :

$$- 2 (Nm_{Al} m_{\square} f_{Al}^2) \sum_n \left( \frac{f_o}{f_{Al}} \right)^2 \frac{m_{Al} \epsilon_{Al-Ox}^2 + m_{\square} \epsilon_{\square Ox}^2}{4 m_{Al} m_{\square}} (\vec{k} \cdot \vec{R}_n)^2 \cos (\vec{k} \cdot \vec{R}_n)$$

Nous avons repris l'affinement en introduisant la fonction transformée de Fourier de :

$$* D \left[ \sum_{n \neq 1}^3 \left( \frac{f_o}{f_{Al}} \right)^2 (\vec{k} \cdot \vec{R}_n)^2 \cos (\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \right]$$

L'introduction de cette fonction dans le calcul de G (100) *corrige correctement ce pic négatif à a/2*, figure (26). On constate seulement un petit décalage entre les positions des pics des fonctions théorique et expérimentale que nous n'avons pu expliquer. On trouve pour le paramètre D la valeur 0,0067. Les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $t_{Ox}$  sont inchangés.

Les valeurs trouvées pour  $\epsilon$  conduisent, d'après la formule (9), à une valeur pour D =  $9 \cdot 10^{-4}$ , beaucoup plus faible.

Une telle différence ne peut pas s'expliquer par une seule cause. De très grands écarts par rapport aux valeurs moyennes de  $\epsilon$  trouvées pourraient en partie expliquer cette différence, le carré de la valeur moyenne des  $\epsilon$  étant très différent de la moyenne des carrés.

A partir des paramètres trouvés, nous avons calculé l'intensité diffusée pour quelques sections planes de l'espace réciproque (h 0 0) avec h = 0, 2, 4 et comparé les figures obtenues aux résultats photographiques. Nous retrouvons les maxima essentiels de l'intensité dans les observations relevées à partir des films. La reconstitution de l'intensité diffusée avait été faite en attribuant le poids un pour tout

$$* D = \frac{m_{Al} \epsilon_{Al-Ox}^2 + m_{\square} \epsilon_{\square Ox}^2}{2 m_{Al} m_{\square}} \quad (9)$$

noircissement assez important du film.

Voir figures (12) et (13) ; (14) et (15) ; (16) et (17), pages 33, 34, 35.

R É F É R E N C E S

C H A P I T R E I I

BORIE, B.

(1957), Acta Cryst., 10, 89-96

BORIE, B.

(1970), Acta Cryst., 26, 533-535

BRUNEL, M., de BERGEVIN, F.

(1969), J. Phys. Chem. Sol., 30, 2011-2021

DRIFFORD, M.

(1965), C.R. Acad. Sci. Paris, 261, 2205-2208

JAGODZINSKI, H.

(1970), Problems of nonstoichiometry, p. 131-177, edited by Rabenau, Amsterdam, N.H.

JAGODZINSKI, H., SAALFELD, H.

(1958), Z. Kristallogr., 110, 197-217

JAGODZINSKI, H., HAEFNER, K.

(1965), Z. Kristallogr., 125, 188-200

KRIVOGLAZ, M.A.

(1969), Théorie de la diffusion des rayons X et des neutrons thermiques par les cristaux réels, pp. 191-197, Paris, Masson

LEJUS, A.M.

(1964), Rev. Hautes Températures, 1, 53-95

ROUSE, K.D., WILLIS, B.T.M.  
(1968), Acta Cryst., 24, 117

SHANNON, R.D., PREWITT, C.T.  
Acta Cryst., B 25, 925-946

TABLES INTERNATIONALES  
(1959), vol. II, Birmingham ; Kynoch Press

## CHAPITRE III

### ÉTUDE DE $MgO-3Al_2O_3$ PAR DIFFUSION DES NEUTRONS

#### I - INTRODUCTION

Les mesures par rayons X ne permettent pas de déceler les corrélations entre l'occupation d'un site octaédrique et l'occupation des sites tétraédriques proches voisins, les deux types d'ions concernés (Al et Mg) ont en effet des facteurs de diffusion trop proches. Néanmoins, la présence de charges  $3^+$ , ( $Al^{3+}$ ) et de charges  $2^+$ ,  $Mg^{2+}$  sur les sites tétraédriques doit intervenir dans l'arrangement électrostatique des charges (Jagodzinski, 1970).

Les sections efficaces de Al,  $b_{Al} = 0,35$  cm et de Mg,  $b_{Mg} = 0,54$  cm étant assez différentes, une expérience de mesure de diffusion des neutrons a été effectuée sur le même monocristal déjà étudié aux rayons X (Patrat, Brunel, de Bergevin, 1974).

#### II - ÉVALUATION DE LA DIFFUSION TOTALE DUE AUX PAIRES :

##### ION OCTAÉDRIQUE - ION TÉTRAÉDRIQUE

#### II - 1 - INTENSITÉ DE DIFFUSION DUE AUX CORRÉLATIONS ENTRE L'OCCUPATION DES SITES OCTAÉDRIQUES ET DES SITES TÉTRAÉDRIQUES

Nous avons vu, chapitre II, qu'un tel effet entraîne une maille cubique à faces centrées de paramètre  $8 a^*$ , dans l'espace réciproque. Partons de la formule la plus générale de l'intensité totale :  $I = \sum_{i,j} f_i f_j \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij})$

Dans ce cas particulier, douze sites octaédriques premiers voisins entourent un site tétraédrique et six sites tétraédriques sont premiers voisins d'un site octaédrique.

Appelons :  $Al_o$  : un ion aluminium octaédrique  
 $Al_t$  : un ion aluminium tétraédrique  
 $Mg_t$  : un ion magnésium tétraédrique

$$\text{on a : } P_{Al_o-Al_t} + P_{Al_o-Mg_t} = 1$$

Pour le spinelle  $MgO-3Al_2O_3$  :

$$\begin{aligned} m_{Al_t} &= 0,6 & m_{Mg_t} &= 0,4 \\ m_{Al_o} &= 0,9 & m_{\square_o} &= 0,1 \end{aligned}$$

Pour N octaèdres, l'intensité d'ordre à courte distance octaèdre-tétraèdre, les intensités des réflexions de Bragg étant enlevées, s'écrit :

$$\begin{aligned} I_{O-T} = N m_{Al_o} b_{Al} \sum_t [ & (P_{Al_o-Al_t,t} - m_{Al_t}) b_{Al} \\ & + (P_{Al_o-Mg_t} - m_{Mg_t}) b_{Mg} ] \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_{o-t}) \end{aligned} \quad (III-1)$$

t : décrit les sites tétraédriques

L'intensité en fonction de  $P_{Al_o-Al_t}$  seulement s'exprime :

$$I_{O-T} = N m_{Al_o} b_{Al} (b_{Al} - b_{Mg}) \sum_t (P_{Al_o-Al_t,t} - m_{Al_t}) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{R}_{o-t})$$

En réalité, dans les formules données précédemment, chapitre I, les liaisons sont comptées deux fois, puisque tous les atomes sont pris successivement comme origine donc la contribution tétraèdre-octaèdre totale est :

$$I_{TO} = 2 N m_{Al_o} m_{Al_t} b_{Al} (b_{Al} - b_{Mg}) \sum_t \left[ \frac{P_{Al_o-Al_t}}{m_{Al_t}} - 1 \right] \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_{o-t}) \quad (III-2)$$

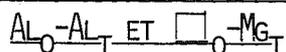
Les corrélations entre l'occupation des sites tétraédriques voisins entraîne une diffusion supplémentaire, celle-ci est donnée par une relation analogue à la relation III-2 :

$$I_{TT} = \frac{N}{2} m_{Al_t} m_{Mg_t} (b_{Al} - b_{Mg})^2 \sum_j \alpha_t \cos \vec{k} \cdot \vec{R}_{t_i t_j} \quad (III-3)$$

N : nombre de sites octaédriques (il y a donc  $\frac{N}{2}$  sites tétraédriques).

Nous avons en première approximation supposé qu'il n'y avait pas de corrélation entre les occupations des différents sites tétraédriques. Nous devons cependant prendre en compte le fond continu de Laue résultant d'un désordre entre eux des ions tétraédriques. Pour les neutrons, il est environ de 50 % du fond continu de Laue des sites octaédriques. L'expression III-2 ne représente qu'une modulation des fonds continus de Laue existant.

## II - 2 - ÉVALUATION DE L'INTENSITÉ DE DIFFUSION DUE AUX VARIATIONS DES DISTANCES



L'intensité de diffusion concernant ces déplacements s'écrit :

$$I = - \sum_t 2Nm_{Al_o} (P_{Al_o-Al_{t,t}} b_{Al}^2 \epsilon_{Al_o-Al_{t,t}} + P_{Al_o-Mg_{t,t}} b_{Al} b_{Mg} \epsilon_{Al_o-Mg_{t,t}}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{R}_{o-t}) \quad (III-4)$$

$$\text{si } \vec{r}_{o-t} = \vec{R}_{o-t} + \delta\vec{r}_{o-t} \quad \text{et} \quad \delta\vec{r}_{o-t} = \vec{R}_{o-t} \epsilon_{o-t}$$

Sans aucune simplification, le problème de ces déplacements est insoluble car on a les liaisons Al<sub>o</sub>-Al<sub>t</sub>, Al<sub>o</sub>-Mg<sub>t</sub>, □-Al<sub>t</sub>, □-Mg<sub>t</sub>, soit quatre paramètres  $\epsilon$  pour une équation ; ces quatre paramètres se réduisent à trois car la moyenne pondérée de ces déplacements doit être nulle, c'est-à-dire :

$$m_{Al_o} (P_{Al_o-Al_{t,t}} \epsilon_{Al_o-Al_{t,t}} + P_{Al_o-Mg_{t,t}} \epsilon_{Al_o-Mg_{t,t}}) + m_{\square} (P_{\square-Al_{t,t}} \epsilon_{\square-Al_{t,t}} + P_{\square-Mg_{t,t}} \epsilon_{\square-Mg_{t,t}}) = 0$$

En première approximation, on peut admettre que Al<sup>3+</sup> et Mg<sup>2+</sup> sont de charges proches quand nous les comparerons aux ions Al<sup>3+</sup> et lacunes octaédriques, c'est-à-dire que :

$$\epsilon_{Al_o-Al_{t,t}} \# \epsilon_{Al_o-Mg_{t,t}} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\square-Al_{t,t}} \# \epsilon_{\square-Mg_{t,t}}$$

ce qui donne :

$$I = - \sum_t 2 N m_{Al_0} b_{Al} (P_{Al_0-Al_{t,t}} b_{Al} + P_{Al_0-Mg_{t,t}} b_{Mg}) \varepsilon_{Al_0-Al_{t,t}} \vec{k} \vec{R}_{0-t} \sin (\vec{k} \vec{R}_{0-t}) \quad (III-5)$$

### III - PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### III - 1 - APPAREIL UTILISÉ

Le cristal a été taillé à partir d'un gros monocristal obtenu par la méthode de Verneuil, son volume est de  $6 \times 6 \times 6 \text{ mm}^3$ . La mesure a été effectuée sur le goniomètre à neutrons quatre cercles de l'expérience D 10 par W.B. Yelon à l'Institut Laue-Langevin. Le flux de neutrons, rendu monochromatique par réflexion sur les plans (111) d'un cristal de cuivre, a une longueur d'onde de  $1,444 \text{ \AA}$ . Son intensité au niveau de l'échantillon est de  $6.10^5$  neutrons /  $\text{cm}^2$  /s.

#### III - 2 - PRÉCAUTIONS EXPÉRIMENTALES

Nous avons dû fixer le cristal par une pince en aluminium car l'araldite utilisée lors d'un essai crée un fond continu important, de l'ordre de la moitié du fond continu de l'échantillon (car elle contient de l'hydrogène).

La diffusion de l'air étant là aussi importante, le cristal a été placé au centre d'une sphère d'aluminium de 90 mm de diamètre dans laquelle on fait le vide. Par un ensemble de diaphragmes entre l'échantillon et le compteur, nous avons éliminé le plus possible les diffusions parasites. Un cône en cadmium de 275 mm de long a été fixé sur la face avant du compteur. La face avant de ce cône peut recevoir un diaphragme circulaire en cadmium que nous avons fixé à 16 mm de diamètre. Plus près du compteur, un diaphragme de 35 mm définit la diffusion qui entre dans le compteur, figure (28). Grâce à ces précautions, les raies de la sphère d'aluminium ne sont pas reçues par le compteur. Le fond continu parasite, cristal enlevé, a été mesuré : après de fortes valeurs aux petits angles, il atteint une valeur constante de 20 coups/minute environ.

#### III - 3 - MESURES

Comme pour les rayons X nous avons utilisé les symétries des intensités et

mesuré la diffusion dans un volume limité par les directions [100], [110], [111] réciproque et par le plan (h 0 0) réciproque où  $h = 6 a^*$ . Les points de mesure sont régulièrement espacés de  $a^*/3$  dans trois directions perpendiculaires et dans tout le volume. Les variations de puissance du réacteur sont corrigées par l'utilisation d'un compteur moniteur. Pour chaque point de mesure, le nombre de coups au moniteur est de  $6 \cdot 10^5$  coups ce qui correspond à environ 5 minutes par point.

### III - 4 - CAUSES D'INCERTITUDES

Nous constatons un élargissement important des raies de Bragg dû à la largeur spectrale  $\Delta\lambda$  du faisceau fourni par le monochromateur à partir du spectre continu des neutrons. Cette largeur  $\Delta\lambda$  est beaucoup plus grande que la largeur spectrale des raies X caractéristiques d'un élément. La mauvaise qualité cristalline du spinelle entraîne également un élargissement des raies. Les oscillations de l'intensité diffusée que nous recherchons sont cependant lentes par rapport au décalage du fond continu provoqué par la qualité cristalline. Un tel effet intervient cependant sur la résolution.

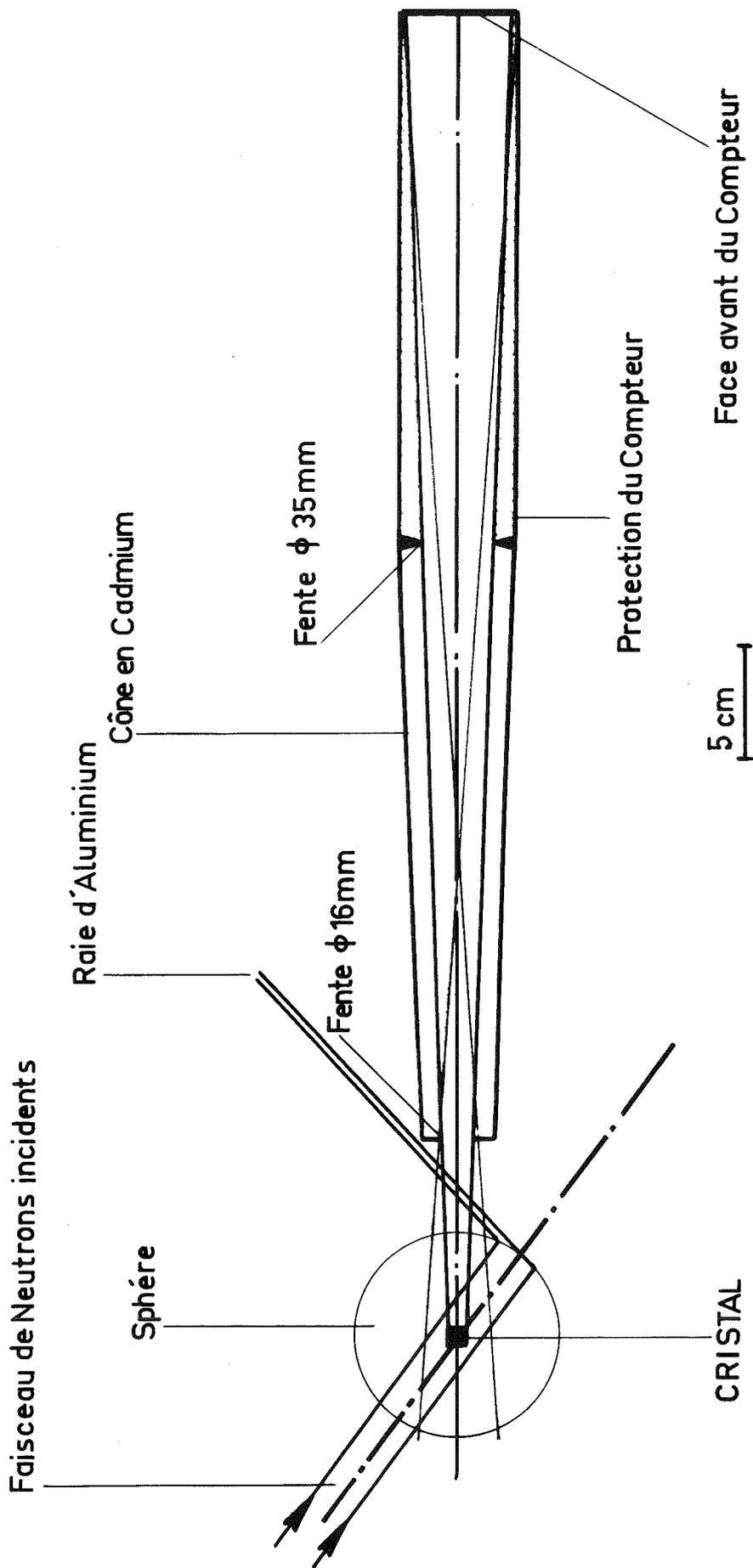
La mesure aux rayons X ayant été faite sur le même monocristal, nous n'avons pas constaté un tel élargissement des raies\*, ce qui nous conduit à penser que l'effet de  $\Delta\lambda$  de la radiation incidente aux neutrons est important. Bien que l'intensité des réflexions dues à l'harmonique  $\frac{\lambda}{2}$  soit faible, 0,2 % de la réflexion due à la longueur d'onde  $\lambda$  aux angles faibles, nous avons constaté que l'existence de réflexions dues à cet harmonique  $\frac{\lambda}{2}$  est très gênante et ceci bien que les guides en sortie du réacteur éliminent, par réflexion totale, en partie, la contribution en  $\frac{\lambda}{2}$  du spectre.

Nous n'avons pas eu cet ennui aux rayons X.

Donc, deux difficultés supplémentaires ont été constatées par rapport aux mesures faites aux rayons X : réflexions de Bragg plus larges et réflexions harmoniques supplémentaires aux angles faibles.

---

\* l'effet des défauts en profondeur peut intervenir



DISPOSITIF UTILISÉ POUR LES MESURES AUX NEUTRONS

Figure 28

## IV - CALCULS

### IV - 1 - INTERPOLATIONS

De l'intensité mesurée, il faut éliminer les réflexions de Bragg et les réflexions harmoniques  $\frac{\lambda}{2}$  de façon à ne conserver que les oscillations du fond continu.

Pour ce faire, nous avons tracé l'intensité mesurée en des points régulièrement espacés situés sur une cinquantaine de directions réciproques passant par l'origine. Lorsqu'un point de la direction réciproque n'est pas réellement mesuré, nous avons interpolé linéairement à l'aide des points voisins mesurés. A partir du tracé de 52 directions, effectué à l'ordinateur, nous avons interpolé visuellement sous les réflexions. Au préalable, un autre programme nous a permis de calculer la projection des réflexions de Bragg sur chacune de ces directions et leur distance à cette direction. Il est ainsi plus aisé de prévoir l'existence des "pieds" de raie à éliminer et d'éliminer les raies d'origine  $\frac{\lambda}{2}$ . Les intensités, après interpolation, sont corrigées du fond continu parasite et normalisées à l'aide de la mesure de raies fortes du nickel en poudre. Elles sont alors corrigées du fond continu de Laue total : octaèdres + tétraèdres. Des interpolations purement visuelles dans les plans réciproques ont également été faites.

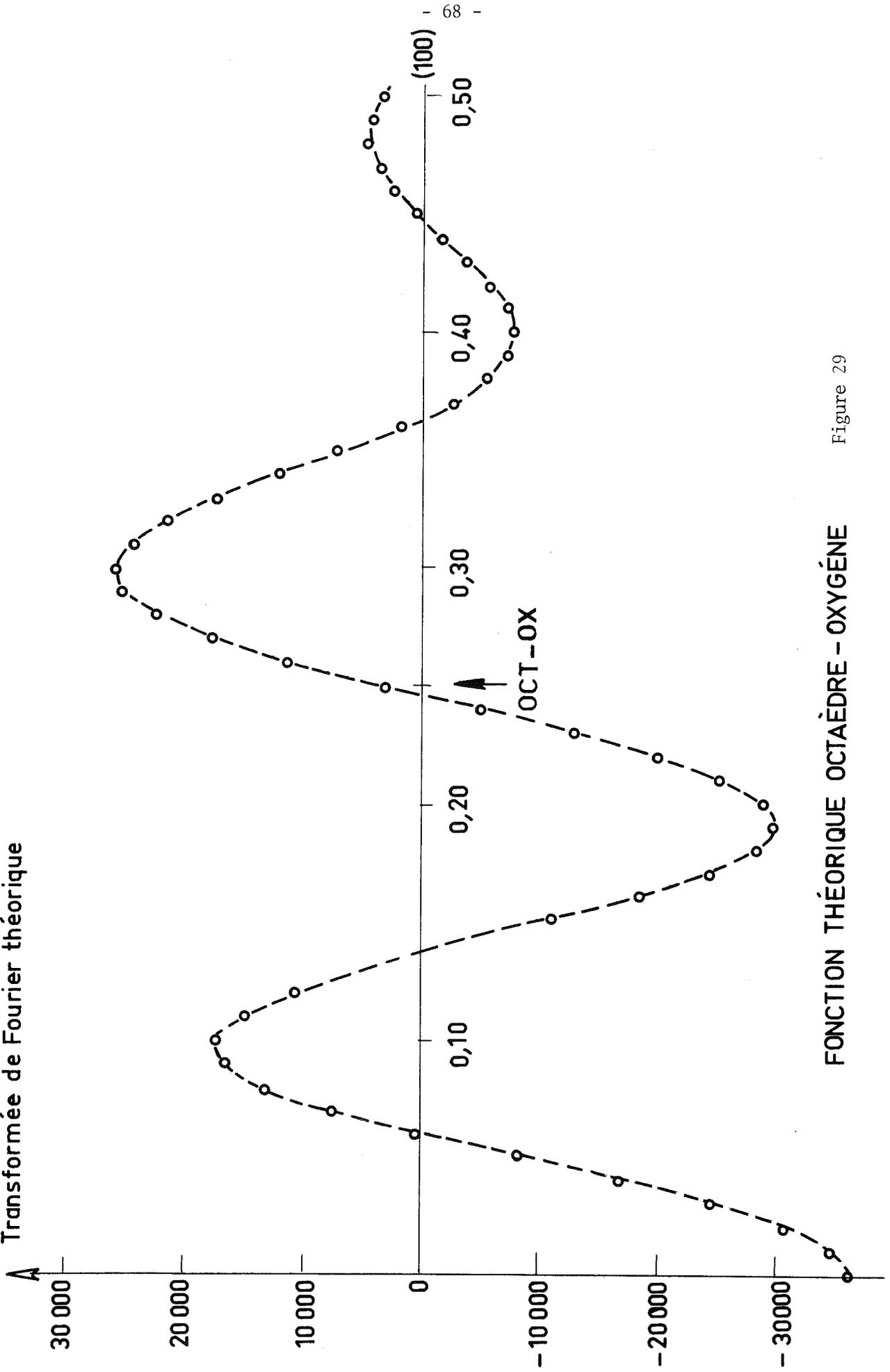
### IV - 2 - CORRECTION DE LA DIFFUSION THERMIQUE

Une correction du thermique par une fonction  $Ks^2$  a été faite comme pour les rayons X. Cependant, la méthode consistant à annuler la valeur de la transformée de Fourier observée, à l'origine ( $\alpha_{000} = 1$ ), n'est valable strictement que si la transformée de Fourier est formée de fonctions d'ordre à courte distance uniquement. Dans le cas contraire, la valeur à l'origine n'est pas nulle. Un examen des différentes transformées de Fourier théoriques, en particulier la fonction concernant les premiers voisins oxygène d'un site octaédrique :

$$\text{TF} \left( \sum_{u_i v_i w_i} 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i) \sin 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i) \right)$$
$$\left( \frac{1}{4} \ 0 \ 0 \right)$$

montre qu'il existe une oscillation d'amplitude importante à l'origine, figure (29), donc que les corrélations entre cette fonction et le pic à l'origine sont importantes. Une mauvaise correction du fond continu thermique crée un pic supplémentaire à l'origine de l'espace direct et peut entraîner des oscillations parasites sous les fonctions

Transformée de Fourier théorique



FONCTION THÉORIQUE OCTAÈDRE - OXYGÈNE

Figure 29

utiles. La valeur de  $b_{Ox} = 0,577$  à comparer à  $b_{Al} = 0,35$ , donne à la fonction oxygène plus d'importance qu'aux rayons X. Nous avons ainsi été amenés à imposer un coefficient K plus faible que celui obtenu en imposant  $\alpha_{000} = 1$ , de façon à respecter au mieux les oscillations observées vers l'origine. Un pic parasite trop important à l'origine du réseau direct pourrait perturber notablement les fonctions relativement petites comme celles qui correspondent à  $\alpha_{110}$ . La valeur de  $K = 0,20$  convient mieux que  $K = 0,29$  (cf.  $\alpha_{000} = 1$ ) ce qui donne un facteur Debye-Waller  $B = 0,50$  inférieur à celui obtenu aux rayons X.

## V - RÉSULTATS

### V - 1 - PARAMÈTRES DÉJÀ OBTENUS AUX RAYONS X

Nous avons fait des affinements pour plusieurs interpolations. La courbe transformée de Fourier observée est malaffinée dans la région des premiers voisins octaèdres d'un octaèdre origine. Le critère de validité retenu est le meilleur accord possible entre transformées de Fourier observées et calculées. Malgré cela, nous obtenons une dispersion de résultats assez grande surtout pour  $\alpha_{(110)}$ .

$\alpha_{110}$	= + $9 \cdot 10^{-2}$	avec une dispersion $\pm 4 \cdot 10^{-2}$	cf. $9,7 \cdot 10^{-2}$	aux rayons X (avec un affinement meilleur)
$\beta_{110}$	= + $5,9 \cdot 10^{-2}$	avec une dispersion $\pm 1 \cdot 10^{-2}$	cf. + $8,4 \cdot 10^{-2}$	aux rayons X
$t_{Ox(100)}^*$	= - $11 \cdot 10^{-2}$	avec une dispersion $\pm 3 \cdot 10^{-2}$	cf. - $12 \cdot 10^{-2}$	aux rayons X
$D_{Ox(100)}$	= + $8 \cdot 10^{-4}$	avec une dispersion $\pm 2,5 \cdot 10^{-4}$	cf. + $67 \cdot 10^{-4}$	aux rayons X

Ces valeurs sont ramenées à celles obtenues par rayons X, en tenant compte du facteur correctif :

$$R_1 = m_{Al_o} m_{\square_o} b_{Al}^2 / (m_{Al_o} m_{\square_o} b_{Al}^2 + \frac{1}{2} m_{Al_t} m_{Mg_t} (b_{Al} - b_{Mg})^2)$$

Ce facteur tient compte de la contribution supplémentaire du fond continu de Laue des sites tétraédriques et qui ne figure pas dans les expressions III-2 et III-4.

---


$$* t_{Ox(100)} = \frac{2 \epsilon_{Al-Ox(100)}}{m_{\square}}$$

On peut comparer sur les figures (30) et (31) l'accord entre transformées de Fourier calculées et observées. On constate que, bien que les valeurs moyennes de  $\alpha_{110}$  et  $\beta_{110}$  soient comparables à celles obtenues aux rayons X, l'accord des deux courbes est toujours assez mauvais, figure (30).

La valeur  $D_{(100)}$ , correspondant aux termes du second ordre introduit déjà pour les rayons X, est beaucoup plus petite dans le cas de la mesure aux neutrons. Pourtant sur cette direction [100] réciproque, figure (31), l'affinement est satisfaisant.

$D_{(100)}$  calculé à partir de la valeur  $t_{ox(100)}$  neutrons donne  $7,5 \cdot 10^{-4}$ .

### V - 2 - PARAMÈTRE D'ORDRE À COURTE DISTANCE OCTAÈDRES - TÉTRAÈDRES

L'affinement moyen est représenté figure (32). Les paramètres  $\alpha_{T_o}$  et  $\beta_{T_o}$  ont été inclus,

$$\text{où } \alpha_{T_o} = R_2 \left( \frac{P_{Al_o-Al_t}}{m_{Al_t}} - 1 \right)$$

$$\text{et } R_2 = \frac{1}{4} \times \frac{2 m_{Al_o} m_{Al_t} b_{Al} (b_{Al} - b_{Mg})}{m_{Al_o} m_{\square} b_{Al}^2 + \frac{1}{2} m_{Al_t} m_{Mg_t} (b_{Al} - b_{Mg})^2}$$

Le coefficient  $\frac{1}{4}$  correspond au fait que six sites tétraédriques premiers voisins d'un site octaédrique sur 24 sont occupés.

La valeur moyenne obtenue est  $\alpha_{T_o} = 6 \cdot 10^{-2}$ .

#### Discussion :

Dans le cas particulier du spinelle 1-3 étudié aux neutrons, nous avons  $P_{Al_o-Al_t} = 0,6 - 0,5 \alpha_{T_o}$  (III-5).

Il est intéressant de connaître  $P_{\square-Al_t}$  à partir de  $P_{Al_o-Al_t}$ .

Pour ce faire, écrivons que le nombre de liaisons  $Al_t-Al_o$  est égal au nombre de liaisons  $Al_o-Al_t$ , de même pour les liaisons  $Al_t-\square$  et  $\square-Al_t$ .

Si on a N octaèdres :

$$N m_{Al_o} \times 6 P_{Al_o-Al_t} = \frac{N}{2} m_{Al_t} \times 12 P_{Al_t-Al_o}$$

$$N m_{\square} \times 6 P_{\square-Al_t} = \frac{N}{2} m_{Al_t} \times 12 P_{Al_t-\square}$$

Ce qui donne la relation :

$$m_{Al_o} P_{Al_o-Al_t} + m_{\square} P_{\square-Al_t} = m_{Al_t} \quad (III-6)$$

en exprimant  $P_{Al_o-Al_t}$  dans (III-6)

$$P_{\square-Al_t} = 0,6 + 4,59 \alpha_{T_o} \quad (III-7)$$

La valeur moyenne de  $\alpha_{T_o}$  conduit à  $P_{\square-Al_t} \approx 0,87$ , soit donc, en moyenne, 5,25 ions  $Al^{3+}$  tétraédriques autour d'une lacune au lieu de 3,60 dans une hypothèse de désordre. Les erreurs sont difficiles à évaluer, mais il est certain que la probabilité d'avoir des  $Al_t$  autour d'une lacune est plus grande que la moyenne.

Jagodzinski (1970) proposait un modèle de 3  $Al^{3+}$  et 3  $Mg^{2+}$  autour d'une lacune. Ce modèle est à attribuer aux faibles concentrations en lacunes. Notre résultat est en accord avec ce modèle car nous tendons vers une concentration maximum d'ions  $Al^{3+}$  tétraédriques autour des lacunes.

### V - 3 - PARAMÈTRE DE DÉPLACEMENT $\beta_{T_o}$

Nous avons introduit dans les calculs la fonction (III-5) car la transformée de Fourier observée nous le suggère figure (32).

La valeur moyenne pour  $\beta_{T_o}$  est  $- 5.10^{-3}$ .

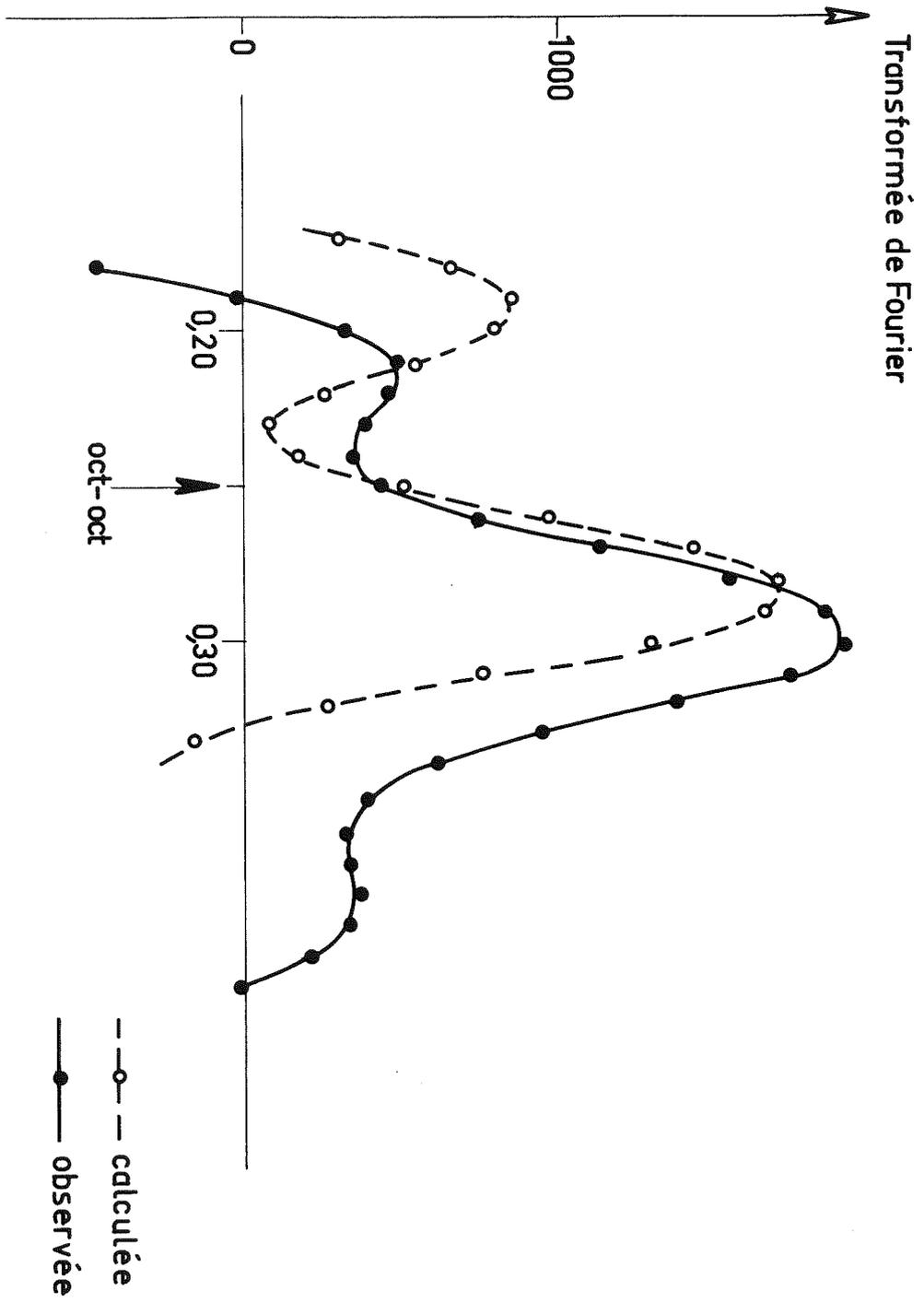
Rappelons que cette fonction représente :

$$\beta_{T_o} = \frac{- 2 m_{Al_o} b_{Al} (P_{Al_o-Al_t} b_{Al} + P_{Al_o-Mg_t} b_{Mg})}{4 (m_{Al_o} m_{\square} b_{Al}^2 + \frac{1}{2} m_{Al_t} m_{Mg_t} (b_{Al} - b_{Mg})^2)} \cdot \epsilon_{Al_o-Al_t}$$

Le coefficient  $\frac{1}{4}$  est mis car l'occupation des sites tétraédriques proches voisins est de  $\frac{1}{4}$ .

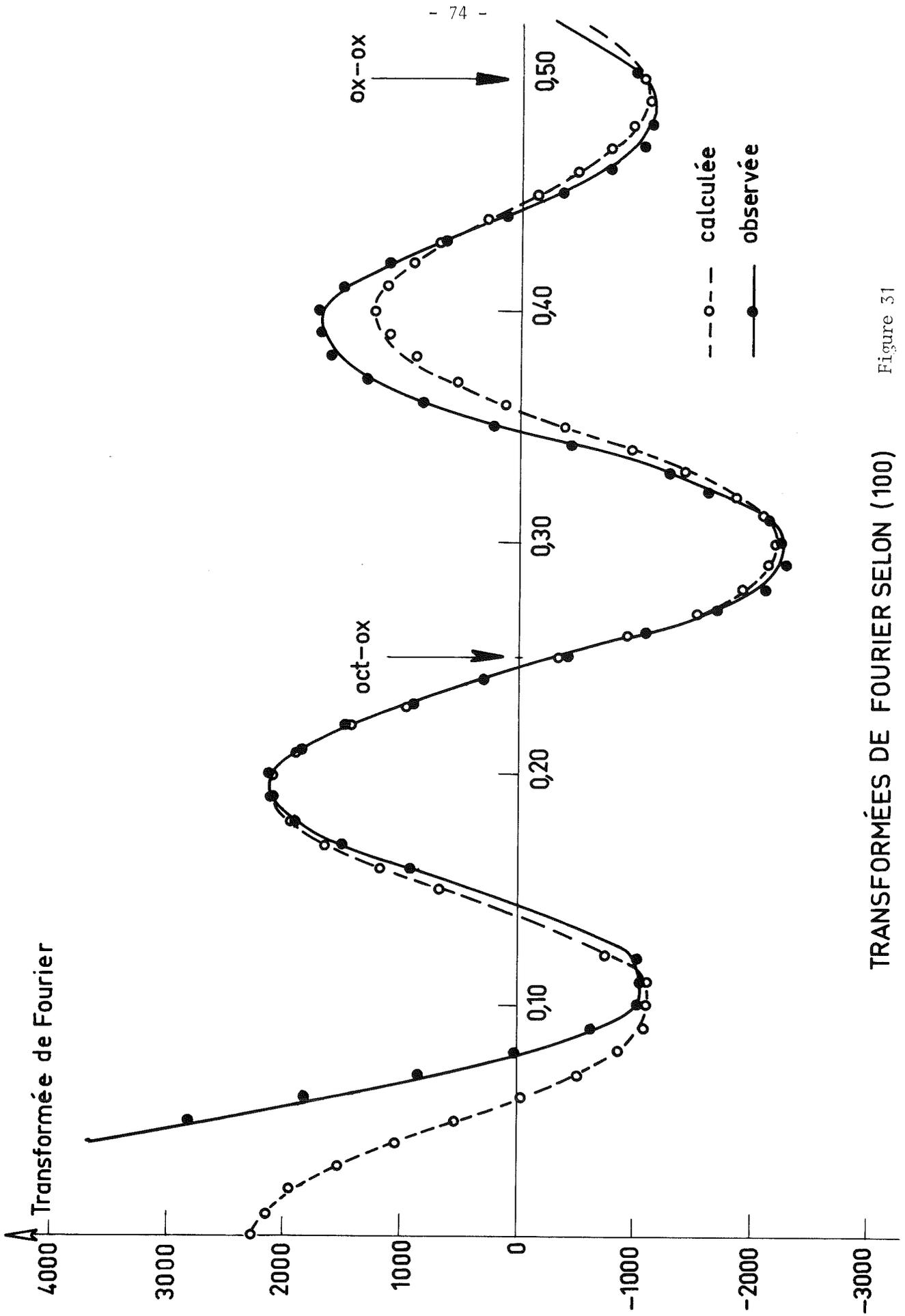
Ce résultat conduit à une valeur  $\epsilon_{Al_o-Al_t} \approx + 1,1.10^{-3}$ .

En moyenne, avec cette hypothèse d'allongement moyen identique quelque soit l'ion tétraédrique autour d'un  $\text{Al}_O^{3+}$ , on observe un allongement des distances  $\text{Al}_O - (\text{Al}_t, \text{Mg}_t)$  aux dépens d'un rapprochement des  $(\text{Al}_t^{3+}, \text{Mg}_t^{2+})$  autour des lacunes octaédriques.



TRANSFORMÉES DE FOURIER SELON (110)

Figure 30



TRANSFORMÉES DE FOURIER SELON (100) Figure 31

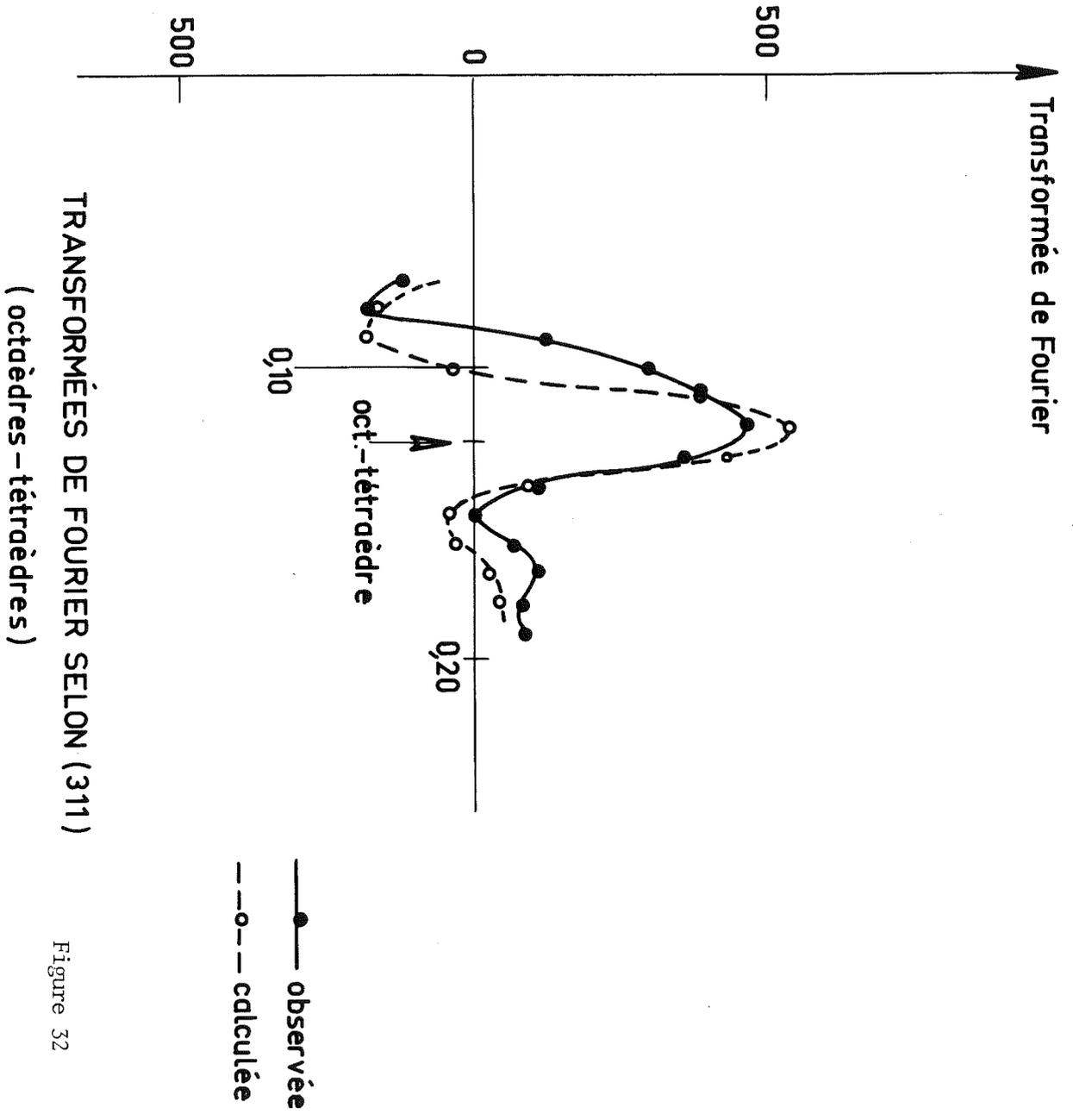


Figure 32



R É F É R E N C E S

---

---

C H A P I T R E I I I

---

---

JAGODZINSKI, H.

(1970), Problems of nonstoichiometry, p. 131-177, edited by A. Rabenau, Amsterdam, N.H.

PATRAT, G., BRUNEL, M., de BERGEVIN, F.

(1974), Acta Cryst., vol. A 30, part 1, 47-54



# CHAPITRE IV

## EXPLOITATION DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE PAR

### LA MÉTHODE DE SÉPARATION PAR TRANSLATIONS

#### I - INTRODUCTION

Nous avons vu précédemment que pour un cristal comprenant des ions désordonnés, l'intensité totale diffusée corrigée,

$$I_D = \frac{I_{\text{mesurée}}^*}{\text{Intensité de Laue}}$$

n'est pas périodique, chapitre I. Lorsque dans le cas général la diffusion d'ordre à courte distance ou de ségrégation est superposée à des effets de déplacements (termes du premier ordre et du second ordre en déplacements), l'intensité de diffusion  $I_D$  est constituée de  $I_{\text{SRO}} + I_{\text{SE}} + I_{\text{TH}}$ . Seule la fonction d'ordre à courte distance est bien périodique dans l'espace réciproque, formule I-3, chapitre I,  $I_{\text{SE}}$  et  $I_{\text{TH}}$  ne le sont pas. Rappelons que :

$$I_{\text{SE}} = - \sum_{uvw} \beta_{uvw} 2\pi (hu + kv + lw) \sin 2\pi (hu + kv + lw)$$

a une amplitude croissante en  $\vec{s}$  (hkl) dans l'espace réciproque et que  $I_{\text{TH}}$  a une amplitude croissante en  $\vec{s}^2$  ( $h^2 + k^2 + l^2$ ). La méthode classique, utilisée précédemment, permettait de traiter globalement  $I_D$  non périodique mais les effets de coupure dans l'espace réciproque entraînent un élargissement des fonctions transformées de Fourier dans l'espace direct. Cet élargissement peut créer des corrélations entre les fonctions et nécessite un affinement par moindres carrés pour trouver les paramètres.

---

\*  $I_{\text{mesuré}}$ , raies de Bragg enlevées, corrigée des diffusions parasites et normalisée.

Dans ce qui suit, la façon d'écrire  $I_{SE}$  et  $I_{TH}$  permet d'exprimer les déplacements en fonction de leurs composantes sur les trois axes.

## II - EXPRESSIONS DES DIFFÉRENTS TERMES DE $I_{SE}$ ET $I_{TH}$

Borie et Sparks (1965) ont proposé une méthode utilisée par T. Ericsson et J.B. Cohen (1971) qui permet de séparer les contributions périodiques à l'intensité diffusée totale pour en déduire par simple transformée de Fourier les coefficients utiles. Avant de rappeler les détails essentiels à la compréhension de cette méthode nous donnons l'expression des différents termes.

### II - I - TERMES DU PREMIER ORDRE

On peut écrire :

$$I_{SE}(hkl) = - \sum_{uvw} (h\gamma_{uvw}^x + k\gamma_{uvw}^y + l\gamma_{uvw}^z) \sin 2\pi (hu + kv + lw)$$

$$\text{avec : } \gamma_{uvw}^x = 2\pi \beta_{uvw} u, \text{ etc... (cf. chapitre I)}$$

$I_{SE}(hkl)$  est représenté ainsi par une somme de trois fonctions produits d'une fonction périodique par  $h$ ,  $k$  ou  $l$ .

Chaque fonction périodique peut s'écrire :

$$Q^x(hkl) = - \sum_{uvw} \gamma_{uvw}^x \sin 2\pi (hu + kv + lw)$$

$$Q^y(hkl) = - \sum_{uvw} \gamma_{uvw}^y \sin 2\pi (hu + kv + lw)$$

$$Q^z(hkl) = - \sum_{uvw} \gamma_{uvw}^z \sin 2\pi (hu + kv + lw)$$

$$I_{SE}(hkl) = h Q^x(hkl) + k Q^y(hkl) + l Q^z(hkl)$$

On remarque déjà que s'il n'existait que ces fonctions,  $Q^x$  (donc  $\gamma^x$ ) pourrait être obtenu par différence entre  $I_{SE}(h+1, k, l)$  et  $I(hkl)$ , c'est-à-dire, entre intensités séparées d'une période du réseau réciproque.

Rappelons les expressions de la distance interatomique moyenne et des petits déplacements possibles entre deux ions AA pour la structure spinelle.

$$\langle \vec{r}_{uvw}^{AA} \rangle = u \vec{a}_1/4 + v \vec{a}_2/4 + w \vec{a}_3/4$$

u, v, w sont des entiers (sauf pour les vecteurs octaèdres-tétraèdres).

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$  sont les axes de la maille cubique spinelle.

$$|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = |\vec{a}_3| = a.$$

La variation de distance interatomique s'écrit :

$$\begin{aligned} \delta \vec{r}^{AA} &= \epsilon^{AA} \langle \vec{r}^{AA} \rangle = \epsilon^{AA} u \vec{a}_1/4 + \epsilon^{AA} v \vec{a}_2/4 + \epsilon^{AA} w \vec{a}_3/4 \\ &= \langle x^{AA} \rangle \vec{a}_1/4 + \langle y^{AA} \rangle \vec{a}_2/4 + \langle z^{AA} \rangle \vec{a}_3/4 \end{aligned}$$

EXPRESSION DE  $\gamma^y$  POUR LE SPINELLE NON STOECHIOMETRIQUE  $MgO-3Al_2O_3$

Il est proportionnel à la projection sur l'axe y du petit déplacement  $\delta \vec{r}$  pour deux atomes séparés par  $\vec{r}_{uvw}$ .

a - pour les vecteurs séparant deux ions octaédriques

$$\gamma_{uvw}^{y \text{ Al-Al}} = 2\pi \left( \frac{m_{Al}}{m_{\square}} + \alpha_{uvw} \right) \langle y_{uvw}^{Al-Al} \rangle$$

b - pour les vecteurs : ions octaédriques - oxygènes

$$\gamma_{u'v'w'}^{y \text{ Al-Ox}} = 2\pi \frac{f_o}{f_{Al}} \frac{1}{m_{Al} m_{\square}} \langle y_{u'v'w'}^{Al-Ox} \rangle$$

La fonction périodique  $Q^y(hkl)$  comportera donc des termes dus à  $\gamma_{uvw}^{y \text{ Al-Al}}$  et à  $\gamma_{u'v'w'}^{y \text{ Al-Ox}}$ .

Quand la période des différents effets n'est pas la même dans l'espace réciproque, nous devons prendre la plus petite période multiple commune.

## II - 2 - TERMES DU SECOND ORDRE

Ils résultent du développement de  $\langle (k \delta_{r_i})^2 \rangle$  et  $\langle (\vec{k} \delta_{r_i}) (\vec{k} \delta_{r_j}) \rangle$ , (cf. chapitre I) et peuvent s'écrire :

$$I_{TH} (hkl) = \sum_{uvw} (h^2 \delta_{uvw}^x + k^2 \delta_{uvw}^y + l^2 \delta_{uvw}^z + hk \epsilon_{uvw}^{xy} + kl \epsilon_{uvw}^{xy} + kl \epsilon_{uvw}^{yz}) \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Des fonctions du type  $R^Y$ ,  $S^{XY}$  ... apparaissent

$$\text{avec : } R^Y = \sum_{uvw} \delta_{uvw}^Y \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

$$S^{XY} = \sum_{uvw} \epsilon_{uvw}^{XY} \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

Pour le cas des vecteurs octaèdre-octaèdre du spinelle 1-3, nous avons :

$$\begin{aligned} \delta_{uvw}^y &= - 2\pi^2 \left( \frac{m_{A1}}{m_{\square}} + \alpha_{uvw} \right) \langle (y_{uvw}^{A1-A1})^2 \rangle \\ \text{et } \epsilon_{uvw}^{xy} &= - 4\pi^2 \left( \frac{m_{A1}}{m_{\square}} + \alpha_{uvw} \right) \langle x_{uvw}^{A1-A1} y_{uvw}^{A1-A1} \rangle \end{aligned}$$

## II - 3 - SIGNIFICATION PLUS PRÉCISE DES TRANSFORMÉES DE FOURIER DES FONCTIONS R ET S

Considérons le cas des liaisons  $A1^{3+}$ -oxygènes avec N : le nombre de sites octaédriques dans la structure spinelle.

Les termes du type :

$$N m_{A1} f_{A1} f_{Ox} \sum_{j=A1} \cos (\vec{k} \vec{R}_{ij}) (2 \langle (\vec{k} \delta_{A1}) (\vec{k} \delta_{Ox}) \rangle - \langle (\vec{k} \delta_{A1})^2 \rangle - \langle (\vec{k} \delta_{Ox})^2 \rangle) \quad \text{cf. : (I-1)}$$

$$\text{avec : } (\vec{k} \delta_{A1}) = 2\pi (k x^{A1} + k y^{A1} + l z^{A1})$$

s'écrivent :

$$N m_{Al} f_{Al} f_{Ox} \sum_{Al} \cos \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij} h^2 \{ 4\pi^2 (2 \langle x^{Al} x^{Ox} \rangle - \langle (x^{Al})^2 \rangle - \langle (x^{Ox})^2 \rangle) \}$$

$$+ k^2 \{ \} + l^2 \{ \} + hk \{ 8\pi^2 (\langle x^{Al} y^{Ox} \rangle + \langle x^{Ox} y^{Al} \rangle - \langle x^{Al} y^{Al} \rangle - \langle x^{Ox} y^{Ox} \rangle) \}$$

$$+ h l \{ \} + k l \{ \}. \quad (IV-1)$$

or  $\langle (x^{Al-Ox})^2 \rangle = \langle (x^{Al} - x^{Ox})^2 \rangle = \langle (x^{Al})^2 \rangle + \langle (x^{Ox})^2 \rangle - 2 \langle x^{Al} x^{Ox} \rangle$

Dans la formule (IV-1), le facteur de  $4\pi^2 h^2$  est bien  $-\langle (x^{Al-Ox})^2 \rangle$  et celui de  $8\pi^2 hk$  est  $-\langle (x^{Al-Ox} y^{Al-Ox}) \rangle$ .

(1) représente  $\delta_{uvw}^x$ , (2) représente  $\epsilon_{uvw}^{xy}$ .

Au total, en considérant les octaèdres et les oxygènes, les coefficients  $\delta_{uvw}^x$  s'écrivent :

$$\delta_{uvw}^x = - 4\pi^2 (F^{Al-Al} \langle (x^{Al-Al})^2 \rangle + F^{Al-Ox} \langle (x^{Al-Ox})^2 \rangle + F^{Ox-Ox} \langle (x^{Ox-Ox})^2 \rangle)$$

$$\text{avec : } F^{Al-Al} = \frac{1}{2} \left( \frac{m_{Al}}{m_{\square}} + \alpha_{Al} \square \right)$$

$$F^{Al-Ox} = \frac{f_{Ox}}{f_{Al}} \frac{1}{m_{\square}}$$

$$F^{Ox-Ox} = \left( \frac{f_{Ox}}{f_{Al}} \right)^2 \frac{1}{m_{Al} m_{\square}}$$

Une remarque intéressante peut être faite sur la formule (IV-1) ; elle contient les termes  $\langle (x^{Al})^2 \rangle$ ,  $\langle (x^{Ox})^2 \rangle$  de vibrations indépendantes qui figurent dans l'expression du facteur de *Debye-Waller classique*  $\bar{B}$  et des termes du type  $\langle (x^{Al} x^{Ox}) \rangle$  qui correspondent à des termes de corrélation de déplacements.

Les fonctions  $R^x$ ,  $R^y$  ou  $R^z$  peuvent être décomposés par exemple :

$$R^x = \sum_{Al, Ox} [K \bar{B}] + \sum_{Al, Ox} 4\pi^2 \langle (x^{Al} x^{Ox}) \rangle \cos 2\pi (hu + kv + lw)$$

La valeur de la transformée de Fourier de  $R^x$  à l'origine du réseau direct donne la valeur  $\bar{B}$ , donc le facteur Debye-Waller moyen ; les transformées de Fourier pour les vecteurs interatomiques  $r_{ij} \neq 0$  représentent les termes de corrélations de

déplacements.

Notons déjà que la méthode des translations ne permet pas de mettre en évidence l'anisotropie du fond continu thermique d'ordre zéro dont nous avons parlé au Chapitre II pour les mesures de  $\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$  aux rayons X.

### III - MÉTHODE DE DÉTERMINATION DES FONCTIONS $I_{\text{SRO}}$ , Q, R, S

#### III - 1 - UTILISATION DES SYMÉTRIE CUBIQUES

Avec le formalisme utilisé,  $I_{\text{D}}$  (hkl) s'écrit en fonction de Q (hkl), R (hkl), S (hkl) :

$$I_{\text{D}} (\text{hkl}) = I_{\text{SRO}} + h Q^{\text{X}} + k Q^{\text{Y}} + l Q^{\text{Z}} + h^2 R^{\text{X}} + k^2 R^{\text{Y}} + l^2 R^{\text{Z}} \\ + hk S^{\text{XY}} + hl S^{\text{XZ}} + kl S^{\text{YZ}}$$

Cette relation se simplifie dans le cas d'une symétrie cubique ; en effet, la symétrie des déplacements entraîne :

$$Q^{\text{Y}} (\text{hkl}) = Q^{\text{X}} (\text{kh1}) \\ Q^{\text{Z}} (\text{hkl}) = Q^{\text{X}} (\text{1kh}) \\ R^{\text{Y}} (\text{hkl}) = R^{\text{X}} (\text{kh1}) \\ R^{\text{Z}} (\text{hkl}) = R^{\text{X}} (\text{1kh}) \\ S^{\text{XY}} (\text{hkl}) = S^{\text{YZ}} (\text{1kh}) \\ S^{\text{ZX}} (\text{hkl}) = S^{\text{YZ}} (\text{kh1})$$

$I_{\text{D}}$  (hkl) peut donc s'exprimer au moyen des seules fonctions  $Q^{\text{X}}$ ,  $R^{\text{X}}$ ,  $S^{\text{YZ}}$  calculées aux points hkl, kh1, 1kh.

$$I_{\text{D}} (\text{hkl}) = I_{\text{SRO}} (\text{hkl}) + h Q^{\text{X}} (\text{hkl}) + k Q^{\text{X}} (\text{kh1}) + l Q^{\text{X}} (\text{1kh}) \\ + h^2 R^{\text{X}} (\text{hkl}) + k^2 R^{\text{X}} (\text{kh1}) + l^2 R^{\text{X}} (\text{1kh}) \\ + hk S^{\text{YZ}} (\text{1kl}) + kl S^{\text{YZ}} (\text{hkl}) + lh S^{\text{YZ}} (\text{kh1})$$

### III - 2 - MÉTHODE DES TRANSLATIONS

Tous les termes  $I_{SRO}$ , Q, R, S sont périodiques, par conséquent

$$I_{SRO} (h-1 \ k \ 1) = I_{SRO} (hk1) \text{ etc...}$$

La translation unité représente une unité de maille réciproque, c'est-à-dire  $4a^*$  dans notre cas présent si l'on ne tient pas compte des ions tétraédriques.

Par différence entre intensités, séparées d'une période réciproque, nous pouvons, de proche en proche, éliminer des termes :

$$\begin{aligned} \Delta_1 I_D (hk1) &= I_D (hk1) - I_D (h-1 \ k \ 1) \\ &= Q^X (hk1) + (2h-1) R^X (hk1) + k R^{YZ} (1kh) + 1 R^{YZ} (kh1) \end{aligned}$$

de même :

$$\begin{aligned} \Delta_2 I_D (kh1) &= I_D (kh1) - I_D (k-1 \ h \ 1) \\ &= Q^X (kh1) + (2k-1) R^X (kh1) + h S^{YZ} (1kh) + S^{YZ} (hk1) \end{aligned}$$

et :

$$\Delta_3 I_D (1kh) = I_D (1kh) - I_D (1-1 \ k \ h)$$

Nous pouvons à nouveau opérer une translation de maille réciproque sur les termes  $\Delta_1 I_D (hk1)$  :

$$\begin{aligned} \Delta_1^2 I_D (hk1) &= [I_D (h+1 \ k \ 1) - I_D (hk1)] - [I_D (hk1) - I_D (h-1 \ k \ 1)] \\ &= Q^X (hk1) + (2h+1) R^X (hk1) + k S^{YZ} (1kh) + 1 S^{YZ} (kh1) \\ &\quad - [Q^X (hk1) + (2h-1) R^X (hk1) + k S^{YZ} (1kh) + 1 S^{YZ} (kh1)] \\ &= 2 R^X (hk1) \end{aligned}$$

De la même façon, on a :

$$\Delta_3^2 I_D (hkl) = 2 R^X (1kh)$$

et 
$$\Delta_2^2 I_D (hkl) = 2 R^X (kh1)$$

Pour obtenir les termes de type  $S^{YZ}$ , il suffit de faire les différences :

$$\begin{aligned} \Delta_2 \Delta_1 I_D (hkl) &= [I_D (h \ k+1 \ 1) - I_D (h-1 \ k+1 \ 1)] - [I_D (hkl) - I_D (h-1 \ k \ 1)] \\ &= S^{YZ} (1kh) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_3 \Delta_1 I_D (hkl) &= [I_D (h \ k \ 1+1) - I_D (h-1 \ k \ 1+1)] - [I_D (hkl) - I_D (h-1 \ k \ 1)] \\ &= S^{YZ} (kh1) \end{aligned}$$

et 
$$\begin{aligned} \Delta_2 \Delta_3 I_D (hkl) &= [I_D (h \ k+1 \ 1) - I_D (h \ k+1 \ 1-1)] - [I_D (hkl) - I_D (h \ k \ 1-1)] \\ &= S^{YZ} (hkl) \end{aligned}$$

Les intensités nécessaires pour chacune des fonctions utilisées, calculées au point  $hkl$ , sont :

$$\begin{aligned} I_1 &= I (h \ k \ 1) \\ I_2 &= I (h-1 \ k \ 1) \\ I_3 &= I (h \ k \ 1-1) \\ I_4 &= I (h \ k-1 \ 1) \\ I_5 &= I (h+1 \ k \ 1) \\ I_6 &= I (h \ k \ 1+1) \\ I_7 &= I (h-1 \ k+1 \ 1) \\ I_8 &= I (h-1 \ k+1 \ 1) \\ I_9 &= I (h-1 \ k \ 1+1) \\ I_{10} &= I (h \ k+1 \ 1-1) \end{aligned}$$

Pour le cas du spinelle, l'unité de translation correspond à la maille réciproque  $4a^*$ . Compte-tenu de cela, et des pas de mesure :  $1/p = \frac{1}{2} a^*$  pour les rayons X et  $\frac{1}{3} a^*$  pour les neutrons, les équations s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 R^X (hkl) &= R_1 = \left(\frac{1}{32} p^2\right) (I_5 + I_2 - 2 I_1) \\
 R^X (khl) &= R_2 = \left(\frac{1}{32} p^2\right) (I_7 + I_4 - 2 I_1) \\
 R^X (lkh) &= R_3 = \left(\frac{1}{32} p^2\right) (I_6 + I_3 - 2 I_1) \\
 S^{yz} (hkl) &= S_1 = \left(\frac{1}{16} p^2\right) (I_7 - I_{10} - I_1 + I_3) \\
 S^{yz} (khl) &= S_2 = \left(\frac{1}{16} p^2\right) (I_6 - I_9 - I_1 + I_2) \\
 S^{yz} (lkh) &= S_3 = \left(\frac{1}{16} p^2\right) (I_7 - I_8 - I_1 + I_2) \\
 Q^X (hkl) &= Q_1 = \left(\frac{1}{4} p\right) (I_1 - I_2 - 4p (2h - 4p) R_1 - 4p k S_3 - 4p l S_2) \\
 Q^X (khl) &= Q_2 = \left(\frac{1}{4} p\right) (I_1 - I_4 - 4p (2k - 4p) R_2 - 4p h S_3 - 4p l S_1) \\
 Q^Z (lkh) &= Q_3 = \left(\frac{1}{4} p\right) (I_1 - I_3 - 4p (2k - 4p) R_3 - 4p h S_2 - 4p k S_1) \\
 I_{SRO} (hkl) &= I_1 - (h Q_1 + k Q_2 + l Q_3 + h^2 R_1 + k^2 R_2 + l^2 R_3 \\
 &\quad + hk S_3 + kl S_1 + hl S_2)
 \end{aligned}$$

Nous avons utilisé les fonctions :

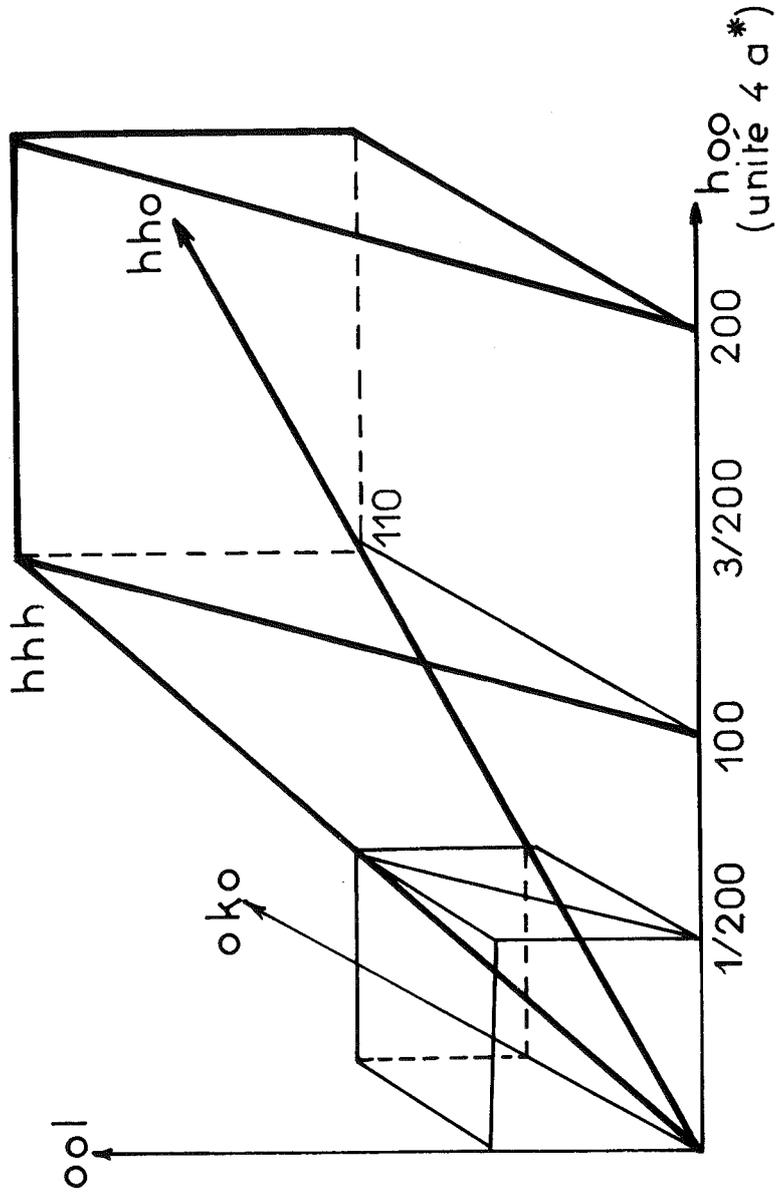
$$Q^y (hkl) = Q^x (khl)$$

$$R^y (hkl) = R^x (khl)$$

et  $I_{SRO} (hkl)$

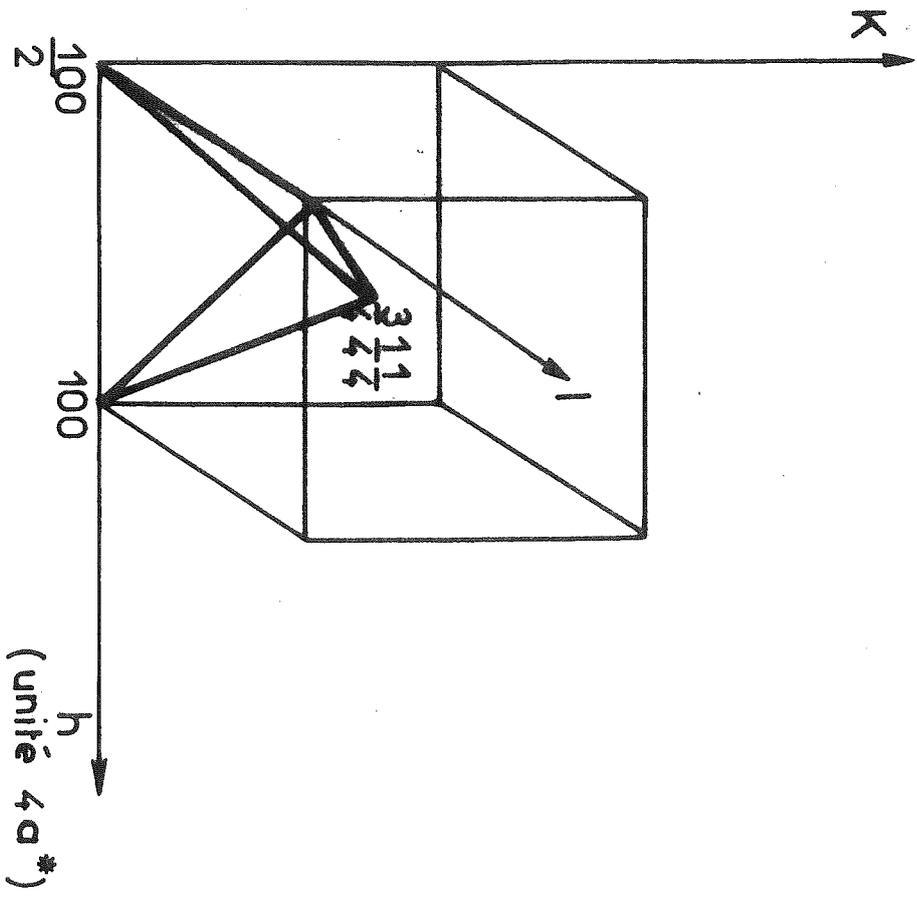
### III - 3 - CALCUL DE CES TERMES

A partir de ces formules, nous avons écrit les programmes en langage Algol, nécessaires au calcul de ces fonctions. Le programme permet de rechercher les dix intensités utiles pour chaque point de calcul, en particulier il utilise les plans de symétrie (100) et (110) des intensités  $I_D (hkl)$  pour rechercher l'intensité utile dans le volume de mesure représenté figure (33).



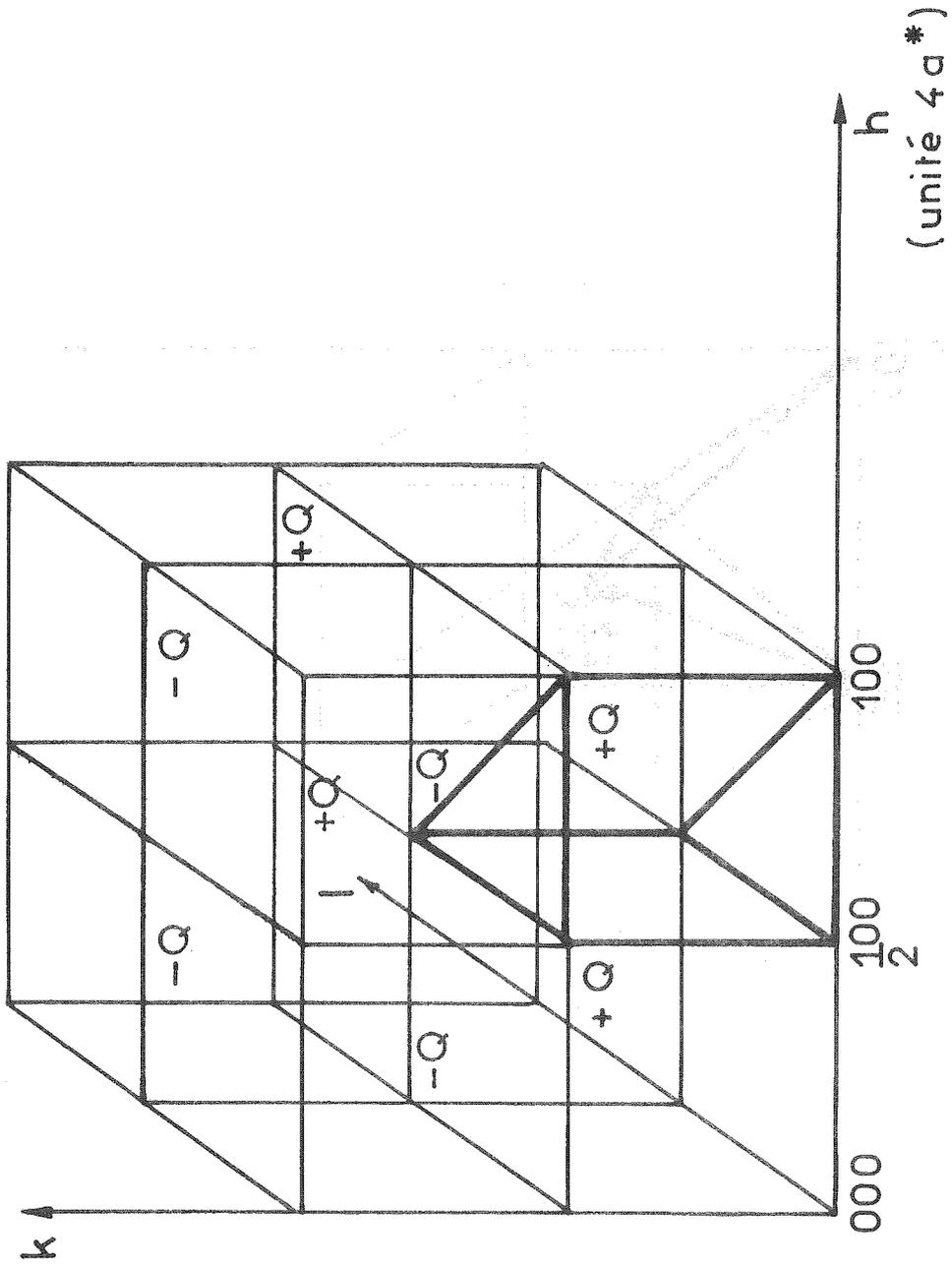
Volume mesure pour la méthode des translations

Figure 33



Volume minimum pour ISRO (hkl)

Figure 34



Volume minimum et Symétrie de  $Q^Y hkl$

Figure 35

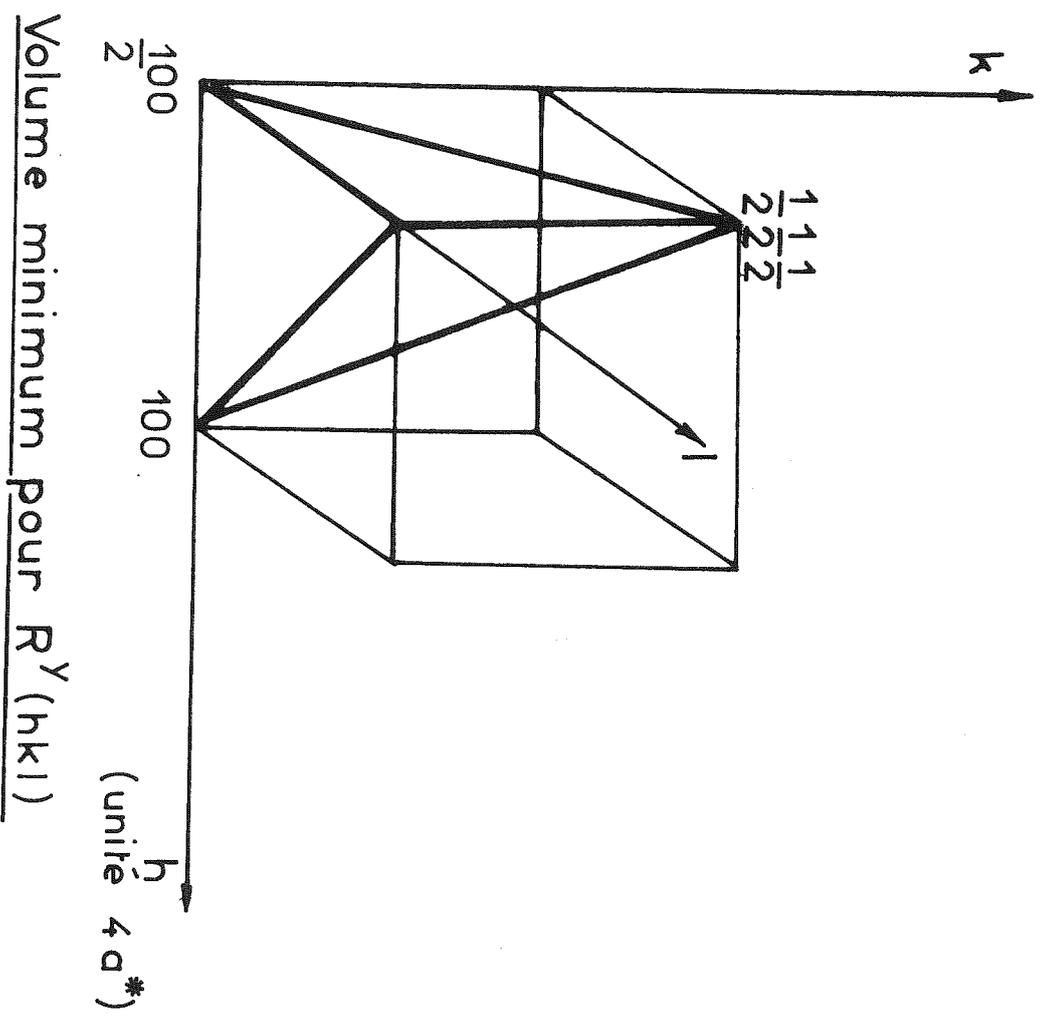


Figure 36

## IV - VOLUME MINIMUM NÉCESSAIRE POUR LA DÉTERMINATION DES FONCTIONS

### DANS LE CAS DE LA STRUCTURE SPINELLE

#### IV - 1 - ORDRE À COURTE DISTANCE $I_{SRO}$

L'intensité totale ne possède comme éléments de symétrie que les plans de symétrie (110) et (100) passant par l'origine.

Pour  $I_{SRO}$ , il ne s'agit que des corrélations entre octaèdres. Pour les interactions site octaédrique - site tétraédrique, la maille serait *c.f.c.*  $8a^*$ , *il n'est pas possible d'en tenir compte car cette maille est beaucoup trop grande avec des mesures faites à la longueur d'onde du cuivre.* La maille réciproque est cubique centrée de période  $4a^*$ . Les vecteurs (400) et (222) sont des vecteurs de translation (en unité  $a^*$ ). Des centres de symétrie existent donc en (111), (311), etc..., centres des huit petits cubes d'arête  $2a^*$  puisqu'une translation plus deux centres de symétrie entraînent un centre de symétrie à mi-distance (entre les centres 000 et 222, par exemple). Si l'on tient compte du centre de symétrie en (311) et si l'on applique les éléments de symétrie au noeud (400), le volume minimum se réduit à 1/96 de maille, figure (34).

On a aussi :

$$\alpha_{uvw} = \alpha_{\bar{u}\bar{v}\bar{w}} = \alpha_{u\bar{v}\bar{w}} = \alpha_{\bar{u}v\bar{w}} = \alpha_{\bar{u}\bar{v}w} = \alpha_{u\bar{v}w} = \alpha_{\bar{u}vw} = \alpha_{uvw}$$

et l'expression de  $I_{SRO}$  se simplifie en

$$I_{SRO} = 8 \sum_{uvw>0} \alpha_{uvw} \cos 2\pi hu \cos 2\pi kv \cos 2\pi lw$$

#### IV - 2 - EFFET DE CHARGE $I_{SE}$

La maille réciproque, inverse des plus courtes distances entre cations octaédriques est cubique centrée de maille  $4a^*$ , celle des distances cations octaédriques-anions est cubique simple de maille  $4a^*$ .

Le cristal est statiquement cubique ; cela entraîne des relations pour les déplacements :

$$\gamma_{uvw}^Y = -\gamma_{\bar{u}\bar{v}\bar{w}}^Y = \gamma_{\bar{u}vw}^Y = -\gamma_{u\bar{v}\bar{w}}^Y = \gamma_{u\bar{v}w}^Y = -\gamma_{\bar{u}\bar{v}w}^Y = \gamma_{\bar{u}v\bar{w}}^Y = \gamma_{u\bar{v}\bar{w}}^Y$$

L'expression de  $Q^Y$  (hkl) devient :

$$Q^Y (hkl) = -8 \sum_{uvw>0} \gamma_{uvw}^Y \cos 2\pi hu \sin 2\pi kv \cos 2\pi lw$$

Nous constatons que  $Q^Y$  possède des plans de symétrie  $h = \frac{1}{2}$ ,  $l = \frac{1}{2}$  (la maille réciproque), c'est-à-dire  $h = 2a^*$  et  $l = 2a^*$ , et le plan d'antisymétrie par rapport au plan  $k = 2a^*$ . Donc il suffit de  $\frac{1}{8}$  de la maille réciproque. Pour  $Q^Y$ , le plan réciproque (101) est le seul plan de symétrie supplémentaire. Le volume minimum utile est donc la moitié du volume du petit cube de côté  $2a^*$ , voir figure (35).

#### IV - 3 - TERMES DU SECOND ORDRE, THERMIQUE ET PSEUDO-THERMIQUE

Ces termes concernent *les oxygènes, octaèdres, tétraèdres*. La contribution des sites tétraédriques nécessite une périodicité  $8a^*$  donc un volume de mesure trop grand. Il n'est pas possible d'utiliser les translations pour déterminer ces termes. Pour ce qui concerne les octaèdres et oxygènes, la maille est cubique simple de côté  $4a^*$ . Avec les simplifications dues aux relations entre les  $\delta_{uvw}^Y$  proportionnel à  $\langle y_i^2 \rangle$  nous obtenons par exemple :

$$R^Y (hkl) = 8 \sum_{uvw>0} \delta_{uvw}^Y \cos 2\pi hu \cos 2\pi kv \cos 2\pi lw$$

Cette fois, les plans de symétrie (110) et (100) subsistent pour tous les sommets de la maille réciproque (contrairement à  $Q^Y$ ) mais il n'y a pas de centre de symétrie du type (311) comme pour la fonction  $I_{SRO}$ .

Le volume minimum est donc celui représenté figure (36).

#### IV - 4 - CALCUL DES FONCTIONS DANS UNE MAILLE RÉCIPROQUE

Le calcul de la fonction  $Q^Y$  nécessite la connaissance des fonctions R et S dans le même volume. Pour notre cas, il n'est donc pas nécessaire de faire des distinctions de volume pour le calcul des fonctions  $I_{SRO}$ , Q, R. Ceci nous permet d'utiliser les relations de symétrie supplémentaires pour  $I_{SRO}$  et R, afin de vérifier la validité de nos mesures. Un programme Algol permettant d'utiliser les symétries des différentes fonctions a été mis au point pour reconstituer leurs valeurs dans toute une maille ré-

ciproque. Un troisième programme Algol nous a enfin permis de faire les transformées de Fourier de l'intensité d'une maille réciproque pour obtenir les coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\bar{B}$ .

Rappelons également que pour tester ces différents programmes nous avons synthétisé, à l'aide de paramètres connus, une intensité diffusée que nous avons traité pour retrouver les paramètres imposés.

## V - CALCULS - RÉSULTATS

Nous avons appliqué cette méthode pour les mesures faites aux rayons X et aux neutrons. Dans les deux cas les mesures permettent cette exploitation, sauf en ce qui concerne l'effet des tétraèdres. Rappelons que les pas de mesure étaient  $\frac{a^*}{2}$  pour les rayons X et  $\frac{a^*}{3}$  pour les neutrons ce qui ne fait pas une densité de point très grande.

Toutes les fonctions ont été calculées dans le volume nécessaire pour la fonction  $Q^y$  (figure 35). Ce volume trop grand pour  $I_{SRO}$  et  $R^y$  nous a permis de vérifier si les symétries supplémentaires existent réellement.

### VALEUR DES COEFFICIENTS $\alpha$ DE $I_{SRO}$

Pour  $I_{SRO}$  nous constatons un écart important aux symétries. Nous avons en effet observé un écart de plus de 20 % entre les valeurs de  $I_{SRO}$  se correspondant par symétrie (aux mesures par rayons X et aux neutrons). Nous attribuons ceci aux incertitudes de mesures au départ qui font qu'après les différences successives entre intensités la valeur finale, certainement faible, de  $I_{SRO}$  est entachée d'une énorme erreur.

Dans les deux cas : rayons X et neutrons, les transformées de Fourier de  $I_{SRO}$  ne nous ont pas permis d'obtenir des valeurs de  $\alpha_{110}$  et  $\alpha_{211}$  cohérentes avec les calculs précédents. Les valeurs obtenues sont  $\alpha_{110} = - 0,03$  pour les mesures aux rayons X avec cependant une bonne valeur de  $\alpha_{000} = + 0,87$  et  $\alpha_{110} = + 0,19$  avec une très mauvaise valeur de  $\alpha_{000} = - 0,14$  pour les mesures aux neutrons.

### VALEUR DES COEFFICIENTS DE $Q^y$

Peut-être à cause de la valeur relativement importante de l'intensité due aux déplacements, déjà remarquée au chapitre II, nous obtenons des valeurs de  $\gamma_{110}^y$  Al-Al

et  $\gamma_{100}^y$  Al-Ox qui fournissent des valeurs  $\epsilon$  tout-à-fait semblables à celles de la méthode classique.

Méthode de translation		Méthode classique	
Neutrons	Rayons X	Neutrons	Rayons X
$\epsilon_{110}^{Al-A1}$	$\epsilon_{110}^{Al-A1}$	$\epsilon_{110}^{Al-A1}$	$\epsilon_{110}^{Al-A1}$
0,007	0,007	0,006	0,009
$\epsilon_{100}^{Al-Ox}$	$\epsilon_{100}^{Al-Ox}$	$\epsilon_{100}^{Al-Ox}$	$\epsilon_{100}^{Al-Ox}$
- 0,005 <sub>4</sub>	- 0,006 <sub>8</sub>	- 0,005	- 0,005 <sub>4</sub>

VALEUR DES COEFFICIENTS DE  $R^y$

La valeur de la transformée de Fourier en (000) de  $R^y$  donne le coefficient  $\bar{B}$  (Debye-Waller).

Les valeurs trouvées ne sont pas très cohérentes :

Méthode de translation		Méthode Classique	
Neutrons	Rayons X	Neutrons	Rayons X
$\bar{B}$	$\bar{B}$	$\bar{B}$	$\bar{B}$
0,62	0,30	0,50	0,65

CONCLUSION

Cette méthode de calcul due à Borie et Sparks est très séduisante. Elle avait été utilisée pour des alliages par Cohen et al. Nous l'avons adaptée à notre cas (oxyde) qui comporte plusieurs sous réseaux selon les phénomènes étudiés. Nous retrouvons l'essentiel de ce que nous donnait la méthode classique. Cette méthode, nous le voyons, nécessite des intensités connues avec une grande précision car chaque valeur finale des différentes fonctions résulte de différences obtenues à partir de dix intensités mesurées. Il est important de mesurer une forte densité de points dans l'espace

minimum défini. Comme nous l'avons déjà dit, la mauvaise qualité des cristaux que nous avons utilisé est pour une part la cause des erreurs obtenues.

Deux types de difficultés subsistent pour cette méthode :

1°) Pour l'étude aux rayons X, la décroissance de  $f_o$  et  $f_{Al}$  fait que ces fonctions ne sont plus strictement périodiques, il ne faut pas dans ce cas comparer des intensités trop éloignées l'une de l'autre pour que l'effet de décroissance des facteurs de diffusion soit faible.

2°) Pour l'étude aux neutrons, cette première difficulté n'existe plus car  $b_{Al}$  et  $b_{Ox}$  sont des constantes. Nous avons par contre signalé une difficulté supplémentaire due à la correction des raies normales et celles dues à  $\frac{\lambda}{2}$ .

## CONCLUSION

La diffusion mesurée aux rayons X et aux neutrons sur le monocristal  $MgO-3Al_2O_3$  est *essentiellement due aux distorsions locales*. La présence des lacunes non chargées entraîne de *gros écarts aux distances interatomiques moyennes*. Les déplacements oxygène-oxygène de l'octaèdre d'oxygènes font apparaître un terme du second ordre. Ce terme correspond à une *corrélation négative des déplacements*. Toujours en ce qui concerne les variations locales de distances interatomiques, de *forts coefficients de Debye-Waller statiques* ont été mesurées, ce qui peut, *qualitativement rendre compte de l'anisotropie du fond continu thermique observée*.

En ce qui concerne l'arrangement des ions le *modèle de Jagodzinski a pu être confirmé* en partie par les mesures aux rayons X qui ont permis de simplifier le problème en négligeant l'effet des sites tétraédriques. *Le regroupement des lacunes par paires* est deux fois plus important que ce que donnerait le modèle désordonné. Les mesures faites aux neutrons sur le même monocristal ont mis en évidence le *regroupement, autour d'une lacune octaédrique, des ions tétraédriques les plus chargés :  $Al^{3+}$* . C'est bien ce regroupement d'ion  $Al^{3+}$  qui peut permettre d'expliquer l'association par paires des lacunes octaédriques en favorisant ainsi un équilibre électrostatique local des charges.

Bien que le problème soit différent, le processus d'arrangement local des charges proposé par Koch et Cohen (1969) dans  $Fe_{1-x}O$  est similaire.

R É F É R E N C E S

C H A P I T R E I V

BORIE, B., SPARKS, C.J.

(1965), A.R.N.L., 3870, p. 80-82

ERICSSON, T., COHEN, J.B.

(1971), Acta Cryst., A 27, 97-109

KOCH, F., COHEN, J.B.

(1969), Acta Cryst., B 25, 275-287



## CHAPITRE V

---

---

### ORDRE À COURTE DISTANCE DANS DES COMPOSÉS À STRUCTURE RUTILE $SbAlO_4$ ET $TaFeO_4$ ,

---

---

#### ÉTUDE PAR DIFFUSION DES RAYONS X ET PAR EFFET MÖSSBAUER

---

---

#### I - INTRODUCTION

Nous avons vu dans les chapitres précédents que l'étude de la diffusion sur monocristaux peut apporter des renseignements utiles. Pour une distance réciproque donnée, les intensités diffusées ne sont pas superposées comme c'est le cas pour les poudres, nous obtenons donc une meilleure résolution. On peut, dans le cas de monocristaux, exploiter des intensités diffusées plus faibles. Cependant, les mesures sur poudres ne sont pas inintéressantes, elles ont aussi l'avantage d'être beaucoup plus rapides. Dans la suite, et comme il semble difficile d'obtenir des monocristaux, nous nous sommes contentés d'études sur poudres.

Deux types d'ions de charges suffisamment différentes tels que  $Fe^{3+}$  et  $Li^+$  répartis sur un même site ont la possibilité de s'ordonner, c'est le cas de  $Fe_5LiO_8$  et  $FeLiO_2$  (Brunel, de Bergevin, 1966, 1969). Ces deux composés, à structure spinelle et "NaCl", présentent une transition ordre-désordre. Dans la phase désordonnée, l'ordre à courte distance mesuré correspond à des arrangements locaux remarquables en relation avec la phase ordonnée : tétraèdres de cations octaédriques premiers voisins dans la structure spinelle, octaèdres de cations octaédriques premiers voisins et seconds voisins pour la structure "NaCl". Par contre les composés à structure rutile  $SbAlO_4$  et  $TaFeO_4$  sont toujours désordonnés ; jamais, à notre connaissance et quelques soient les recuits, il n'a été possible de faire apparaître une quelconque surstructure. Les mesures de la diffusion des rayons X nous permettront de déterminer l'ordre à courte

distance qui subsiste dans ces composés et de vérifier si comme dans les cas de  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  et  $\text{FeLiO}_2$  la structure locale tend à être la même autour de tous les anions pour les deux composés.

## II - STRUCTURES

### II - 1 - STRUCTURE MOYENNE

Les composés  $\text{SbAlO}_4$  et  $\text{TaFeO}_4$  sont de structure rutile.

La maille est quadratique de valeur :

$$a = 4,51 \text{ \AA}, c = 2,96 \text{ \AA} \text{ pour } \text{SbAlO}_4$$

$$a = 4,651 \text{ \AA}, c = 3,031 \text{ \AA} \text{ pour } \text{TaFeO}_4 \text{ (Fadeva et al; 1970)}$$

Il y a une unité de formule par maille, figure (37).

Les positions des atomes sont décrites dans le groupe d'espace  $P4_2/mmm (D_{4h}^{14})$  :

$$(\text{Ta}^{5+}, \text{Fe}^{3+}) \text{ ou } (\text{Sb}^{5+}, \text{Al}^{3+}) \text{ en (2a) : } 0 \ 0 \ 0, \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$$

$$\text{O}^{2-} \text{ en (4f) : } u \ u \ 0, \bar{u} \ \bar{u} \ 0, \frac{1}{2}+u \ \frac{1}{2}-u \ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}-u \ \frac{1}{2}+u \ \frac{1}{2}$$

$$\text{avec } u : u \sim 0,33.$$

### II - 2 - STRUCTURE LOCALE (pour les cations $(\text{Ta}^{5+}, \text{Fe}^{3+})$ ou $(\text{Sb}^{5+}, \text{Al}^{3+})$ )

A partir d'un cation origine, on a :

deux cations premiers voisins : 1' en  $002+\frac{1}{2}$  à  $3,03 \overset{\circ}{\text{A}}$  dans  $\text{TaFeO}_4$   
ou  $2,96 \overset{\circ}{\text{A}}$  dans  $\text{SbAlO}_4$   
huit cations deuxièmes voisins : 1'' en  $111+\frac{1}{2}$  à  $3,62 \overset{\circ}{\text{A}}$  dans  $\text{TaFeO}_4$   
ou  $3,51 \overset{\circ}{\text{A}}$  dans  $\text{SbAlO}_4$   
quatre cations troisièmes voisins : 3 en  $200+\frac{1}{2}$  à  $4,65 \overset{\circ}{\text{A}}$  dans  $\text{TaFeO}_4$   
ou  $4,51 \overset{\circ}{\text{A}}$  dans  $\text{SbAlO}_4$

huit cations quatrièmes voisins : 4' en  $202+\mathcal{Q}$  à  $5,55 \overset{\circ}{\text{Å}}$  dans  $\text{TaFeO}_4$   
huit cations quatrièmes voisins : 4'' en  $113+\mathcal{Q}$  à  $5,61 \overset{\circ}{\text{Å}}$  dans  $\text{TaFeO}_4$   
deux cations cinquièmes voisins : 4 en  $004+\mathcal{Q}$  à  $6,06 \overset{\circ}{\text{Å}}$  dans  $\text{TaFeO}_4$   
quatre cations sixièmes voisins : 6 en  $220+\mathcal{Q}$  à  $6,57 \overset{\circ}{\text{Å}}$  dans  $\text{TaFeO}_4$

Chaque oxygène est entouré par trois cations proches voisins et dans le plan de ceux-ci. Ces cations forment un triangle isocèle, [ex. : (0, 1, 15), figure (37)] dont les côtés forment une liaison premiers voisins cation-cation et deux liaisons deuxièmes voisins cation-cation. Les ions ( $\text{Sb}^{5+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) ou ( $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) sont dans des sites octaédriques déformés d'oxygènes. Par exemple pour  $\text{TaFeO}_4$  l'octaèdre comporte quatre distances cation-oxygène longues de  $2,02 \overset{\circ}{\text{Å}}$  et deux distances courtes de  $1,94 \overset{\circ}{\text{Å}}$ . La structure peut être représentée par un enchaînement d'octaèdres d'oxygènes selon l'axe c, ces octaèdres ont une arête en commun selon la direction (110) de la maille, figure (38). Le composé  $\text{SbAlO}_4$  a été choisi pour la différence importante entre les facteurs de diffusion  $f_{\text{Sb}^{5+}}$  et  $f_{\text{Al}^{3+}}$  et sa faible absorption à  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ , le composé  $\text{TaFeO}_4$  car la présence de  $\text{Fe}^{3+}$  permet son étude par effet Mössbauer.

### III - PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### III - 1 - MESURES

Les échantillons de poudre sont préparés à partir d'un mélange en quantité stoechiométrique d'oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  pour  $\text{SbAlO}_4$ , d'oxydes  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pour  $\text{TaFeO}_4$ . Le composé  $\text{SbAlO}_4$  est préparé à  $1100^\circ\text{C}$  pendant trois jours suivis d'un recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pendant quatre jours. La diffusion des rayons X est mesurée à la radiation  $\text{K}\alpha$  du cuivre par diffractométrie en utilisant un monochromateur à lame de quartz placé après l'échantillon ce qui permet d'éliminer la diffusion Compton à  $\theta > 20^\circ$ . De plus, dans le cas de  $\text{TaFeO}_4$ , par un réglage fin du monochromateur, on élimine la fluorescence due au fer  $\text{FeK}\alpha$  et celle due au tantale :  $\text{TaL}\alpha_1 = 1,522 \overset{\circ}{\text{Å}}$  et  $\text{TaL}\alpha_2 = 1,533 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , ces radiations sont excitées à partir de longueurs d'ondes données par le fond continu du tube de rayons X. La diffusion de l'air est supprimée en plaçant l'échantillon sous vide. L'intensité diffusée a été recueillie par compteur et en pas à pas, par pas  $\Delta\theta = 5/100^\circ$ . Le fond continu a été interpolé visuellement sous les raies de Bragg, il est normalisé grâce aux mesures de raies de Bragg du nickel en poudre et corrigé de l'intensité thermique et pseudo-thermique. Pour cette dernière, nous supposons que sa variation dans l'espace réciproque est de la forme  $Ks^2$  et que les facteurs de diffusion atomiques sont tous multiples d'un même facteur de diffusion du moins pour l'espace mesuré. On peut facilement relier K au facteur Debye-Waller  $\bar{B}_1$ .

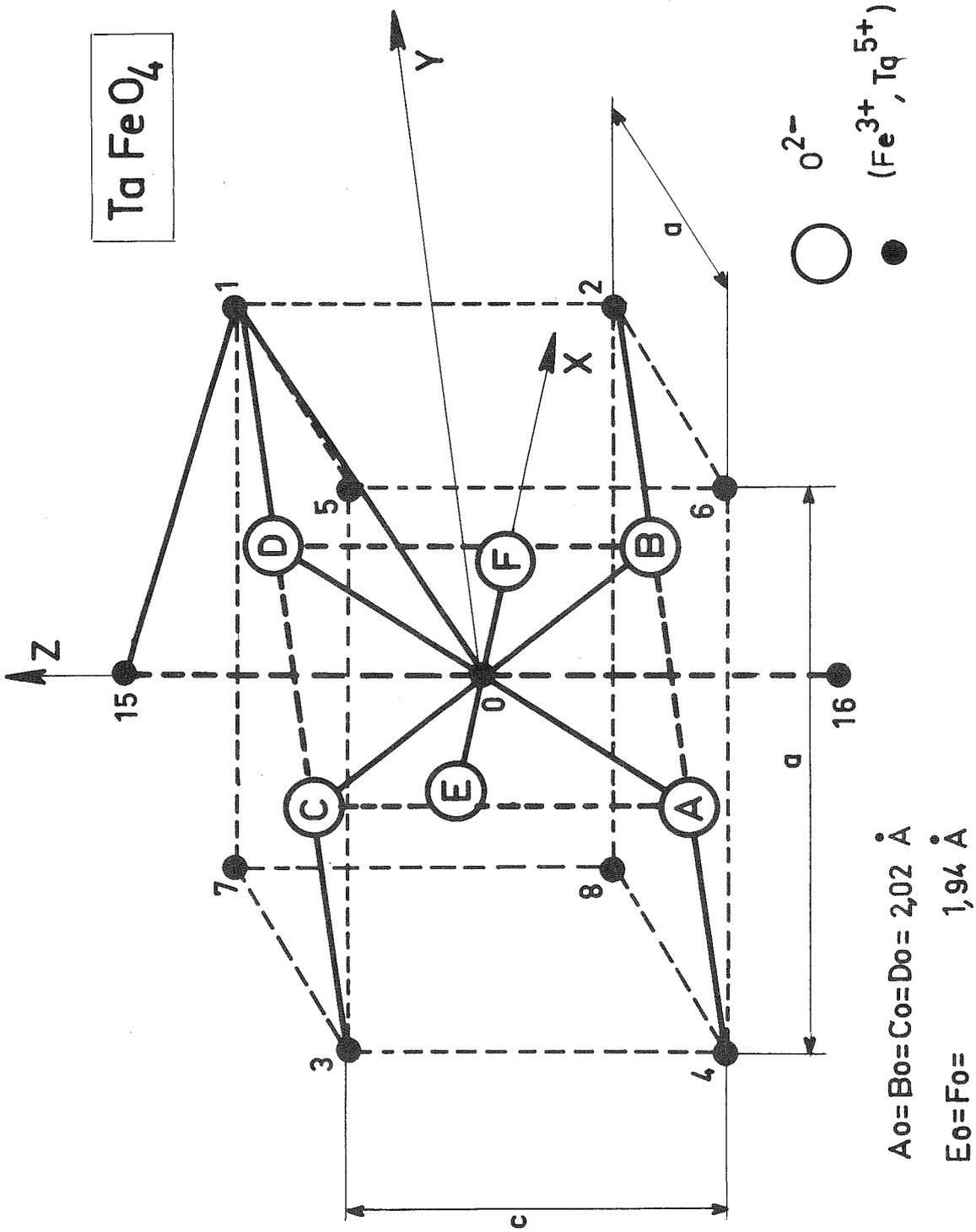
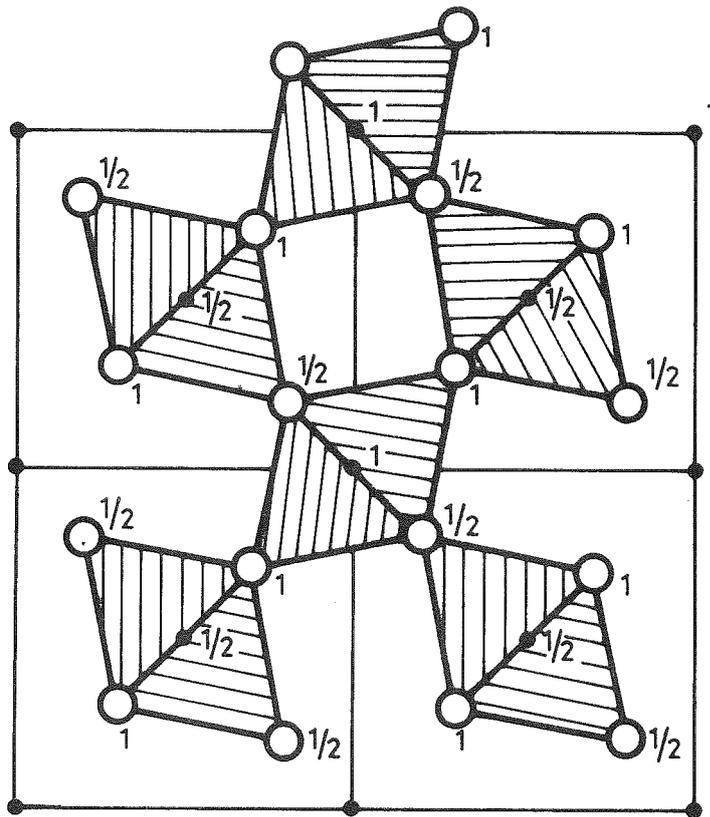


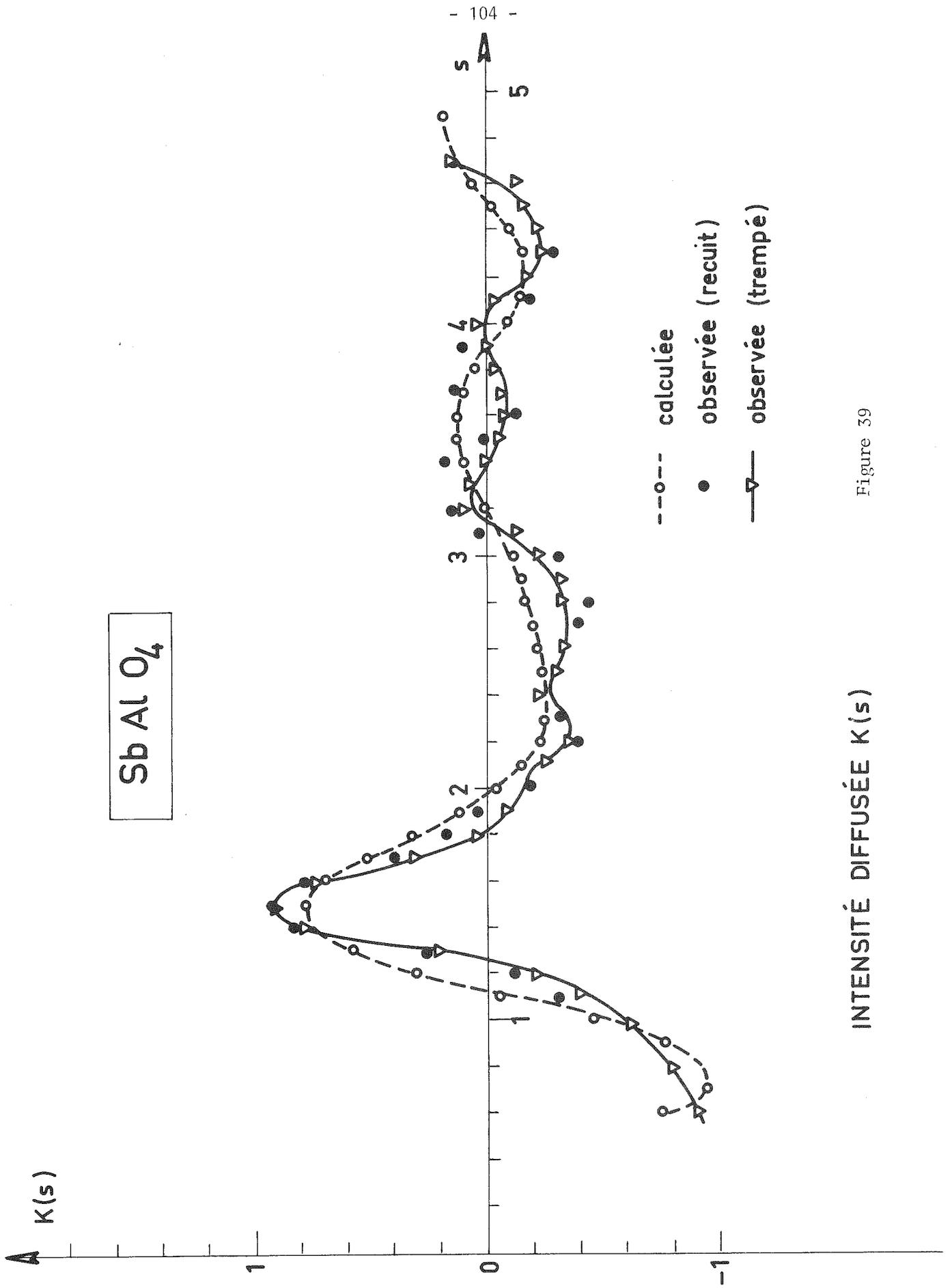
Figure 57

STRUCTURE RUTILE



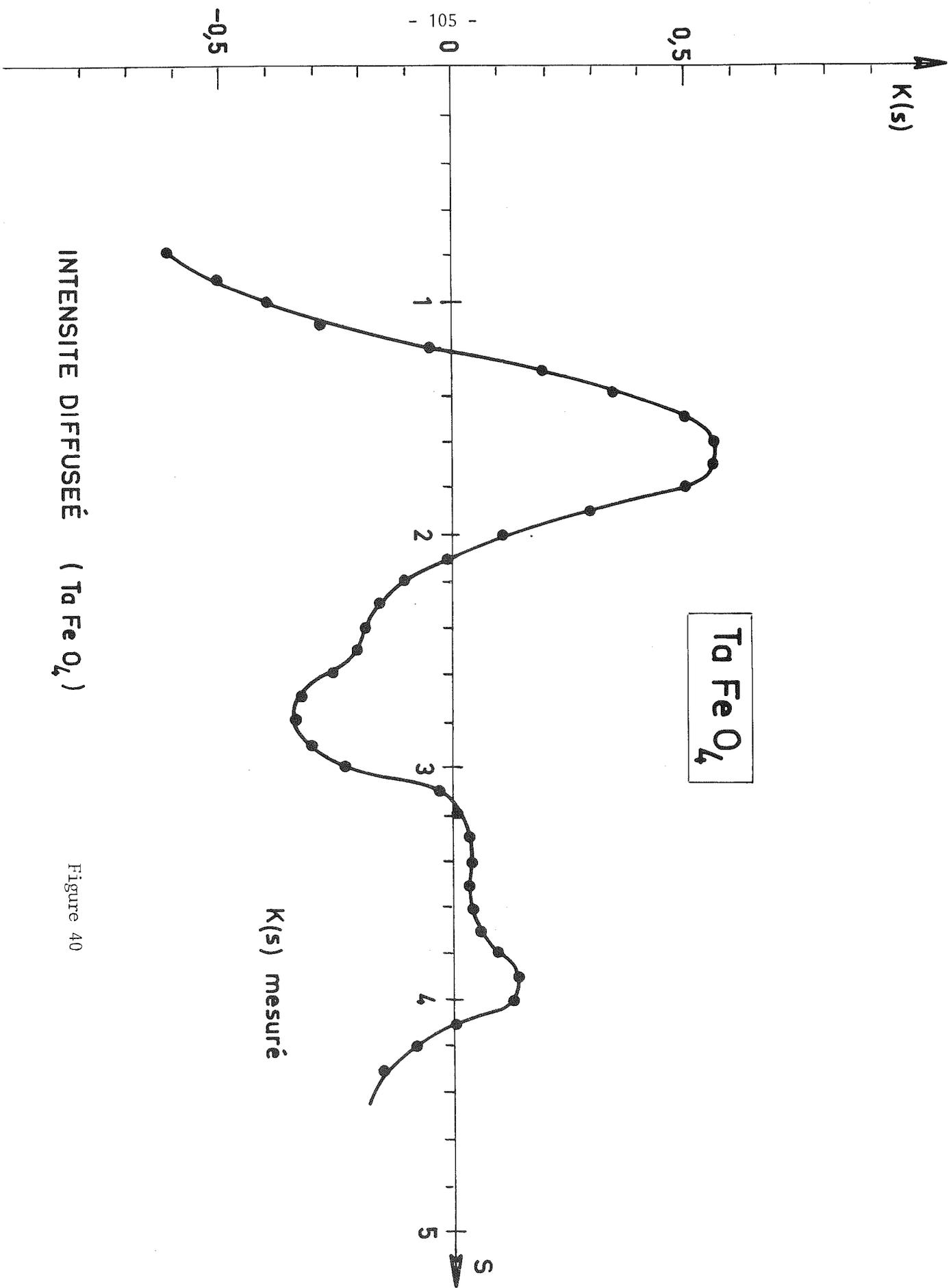
STRUCTURE RUTILE (plan  $\vec{a}, \vec{b}$ )  
( enchainement des octaédres selon  $\vec{c}$  )

Figure 38



INTENSITÉ DIFFUSÉE K(s)

Figure 39



INTENSITE DIFFUSEE ( Ta Fe O<sub>4</sub> )

Figure 40

La diffusion thermique enlevée à l'intensité diffusée normalisée doit en outre permettre de retrouver la valeur  $\alpha_0 = 1$  soit  $\int s^2 K(s) ds = 0$ . Nous obtenons  $\bar{B} = 0,60$  pour  $\text{SbAlO}_4$  et  $\text{TaFeO}_4$  en imposant cette dernière contrainte.

Indépendamment, nous avons mesuré une vingtaine des raies de Bragg de  $\text{SbAlO}_4$  en poudre à la radiation  $K\alpha$  du cuivre.

L'affinement donne le résultat suivant :

$u$	$= 0,297 \pm 0,005$
$B_{(\text{Sb},\text{Al})}$	$= 0,60 \pm 0,10$
$B_{\text{Ox}}$	$= 0,21 \pm 0,05$

Les mesures de diffusion ont également été faites sur des échantillons de  $\text{TaFeO}_4$  et  $\text{SbAlO}_4$  recuits plusieurs jours à des températures décroissantes. La fonction  $K(s)$  (voir chapitre I) de l'intensité diffusée normalisée et corrigée est la même que pour le cas d'échantillons non recuits (figure 39).

Pour  $\text{TaFeO}_4$ , l'intensité diffusée est plus faible que celle donnée par  $\text{SbAlO}_4$ . Elle est en fait plus "étalée" dans l'espace réciproque car les valeurs de  $(f_{\text{Ta}5+} - f_{\text{Fe}3+})^2 / \mu_{\text{M},\text{TaFeO}_4}$  et  $(f_{\text{Sb}5+} - f_{\text{Al}3+})^2 / \mu_{\text{M},\text{SbAlO}_4}$  sont les mêmes (pour  $f_{\text{Ta}5+}$  nous avons utilisé les valeurs de Thomas et Umeda (1957) et les coefficients d'absorption de Ta et Fe sont très importants à la radiation  $\lambda\text{CuK}\alpha$ ).

Pour gagner un facteur six environ sur l'intensité mesurée, nous avons refait la mesure pour  $\text{TaFeO}_4$  en utilisant un monochromateur à lame de graphite placé comme précédemment après l'échantillon.

Par contre, la fluorescence du tantale et la diffusion Compton ne sont plus éliminées. Nous pouvons estimer la diffusion de fluorescence, constante avec  $\theta$  en comparant les décalages des courbes  $K(s)$  non corrigées de la diffusion thermique, pour les deux types de mesures, aux faibles angles, c'est-à-dire lorsque la diffusion Compton est faible. Au début de l'espace réciproque nous obtenons un bon accord entre les courbes  $K(s)$ , obtenues à partir des mesures avec la lame de quartz, et celles obtenues avec la lame de graphite. Pour les grands angles nous avons conservé les mesures obtenues avec le monochromateur graphite car la précision est meilleure.

### III - 2 - PARAMÈTRES UTILISÉS

Pour  $TaFeO_4$ , nous avons tenu compte de la partie imaginaire  $\Delta f''$  du facteur de diffusion de Ta (Tables Internationales de Cristallographie, 1959).  $K(s)$  s'exprime à l'aide de plusieurs termes fonction des paramètres  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $t_j$  (voir chapitre I pour les termes cités).

Rappelons que pour  $SbAlO_4$  :

$\alpha_1 = 1 - 2 P_{Sb-Al,i}$ , paramètre d'ordre à courte distance pour le  $i^{\text{ième}}$  voisin

$P_{Sb-Al,i}$  = probabilité d'avoir un ion  $Al^{3+}$ ,  $i^{\text{ième}}$  voisin d'un ion  $Sb^{5+}$

$$\beta_i = \frac{1}{\eta-1} \left| - \left( \frac{m_{Sb}}{m_{Al}} + \alpha_i \right) \epsilon_{Sb-Sb,i} + \left( \frac{m_{Sb}}{m_{Al}} + \alpha_i \right) \eta \epsilon_{Al-Al,i} \right|$$

$$\eta = \frac{f_{Sb}}{f_{Al}}$$

$$t_j = 4 C_j \epsilon_{Sb-Ox}$$

$$\epsilon_{Sb-Ox} = \frac{r_{Sb-Ox,i} - r_{moyen,i}}{r_{moyen,i}}$$

La moyenne des variations de distances cation-oxygène doit être nulle, donc :

$$\epsilon_{Sb-Ox} = - \epsilon_{Al-Ox}$$

Nous avons supposé que la diffusion à étudier est due uniquement à l'effet des paramètres donnés ci-dessus.

### IV - CALCULS ET RÉSULTATS

La recherche des valeurs  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $t_i$  se fait dans l'espace direct en comparant par une méthode de moindres carrés les fonctions

$$F_1(r) = \int_{S_m}^{S_M} s \exp(-a^2 s^2) K_1(s) \sin(sr) ds, \text{ expérimentale}$$

et  $F_2(r)$  théorique, voir figure (41) et (42),

$\exp(-a^2 s^2)$  est une fonction de pondération destinée à minimiser l'importance des mesures aux grands angles très imprécises,

a est choisi égal à  $0,15 \text{ \AA}$

$K_1(s)$  a été déterminé pour  $0,5 < s < 6 \text{ \AA}^{-1}$  par pas de  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$

La transformée de Fourier radiale a été calculée pour  $1 \text{ \AA} < r < 7 \text{ \AA}$  par pas de  $0,05 \text{ \AA}$ . Nous avons eu des difficultés dans l'affinement des paramètres. Les voisins 1' et 1'' étant très rapprochés, de fortes corrélations entre les paramètres empêchent la résolution directe de la matrice. Pour éviter ceci nous avons :

1°) affiné avec les fonctions somme des fonctions de  $\alpha_{1'}$ , et  $\alpha_{1''}$ , et de  $\beta_{1'}$ , et  $\beta_{1''}$  ; on obtient aussi  $t_{\text{Ox}}$  et  $\alpha_3$  qui sont assez éloignés des voisins 1' et 1''.

2°) supposé  $\beta_{1'} = \beta_{1''}$  et calculé  $\alpha_{1'}$ , et  $\alpha_{1''}$

3°) fixé  $\alpha_{1'}$ , et  $\beta_{1'}$ , et vérifié que  $\alpha_{1''}$ , et  $\beta_{1''}$ , sont pratiquement inchangés (en comparant avec le 2°)), et réciproquement. Cela peut sembler artificiel, il faut cependant remarquer que  $\alpha_{1''}$ ,  $\alpha_{1''}$ ,  $t_{\text{Ox}}$  sont pratiquement inchangés après le deuxième affinement et que le résidu R est nettement amélioré dès ce moment là.

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau V-1.

	SbAlO <sub>4</sub>	TaFeO <sub>4</sub>
$\alpha_{1'}(002)$	- 0,30	- 0,65
$\alpha_{1''}(111)$	- 0,16	0
$\beta_{1'}$	+ 0,03 <sub>5</sub>	+ 0,02 <sub>5</sub>
$\beta_{1''}$	+ 0,008	+ 0,006
$\alpha_3(200)$	+ 0,29	+ 0,16
$\alpha_{4',4''}(113)$ (202)	+ 0,12 <sub>5</sub>	
$\alpha_5$	+ 0,15	
$\epsilon_{\text{Sb-Ox}}$	- 0,02 <sub>1</sub>	- 0,01 <sub>3</sub>

La précision de ces paramètres est difficile à évaluer. Notre référence est la comparaison de  $F_1(r)$  et  $F_2(r)$  après affinement, voir figures (41) et (42). Nous comparons également dans l'espace réciproque les courbes  $K(s)$  observée et calculée, figure (39).

$$\text{Pour SbAlO}_4, R = \frac{\sum |F_1(r) - F_2(r)|^2}{\sum F_1^2(r)} = 0,009$$

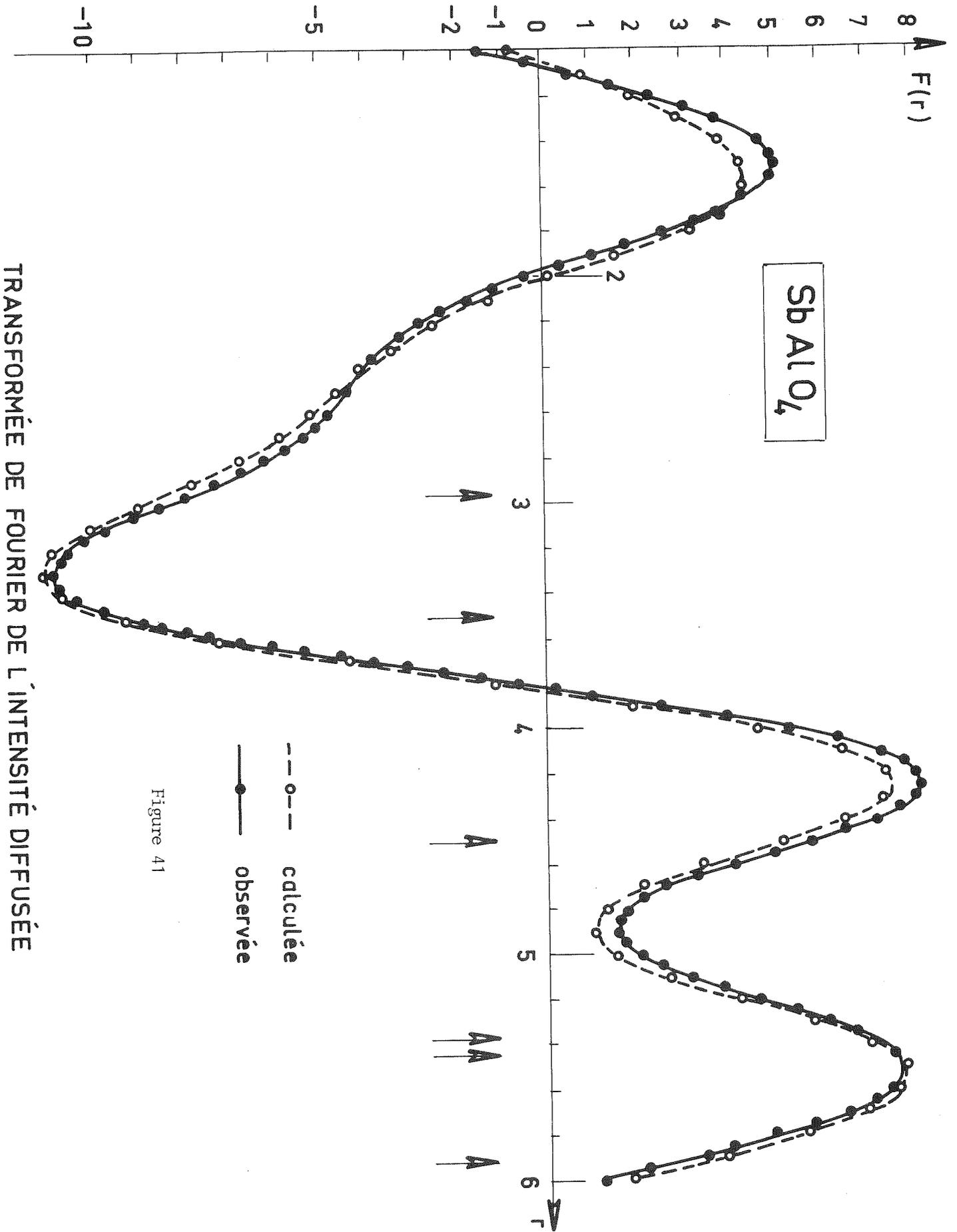


Figure 41

TRANSFORMÉE DE FOURIER DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE

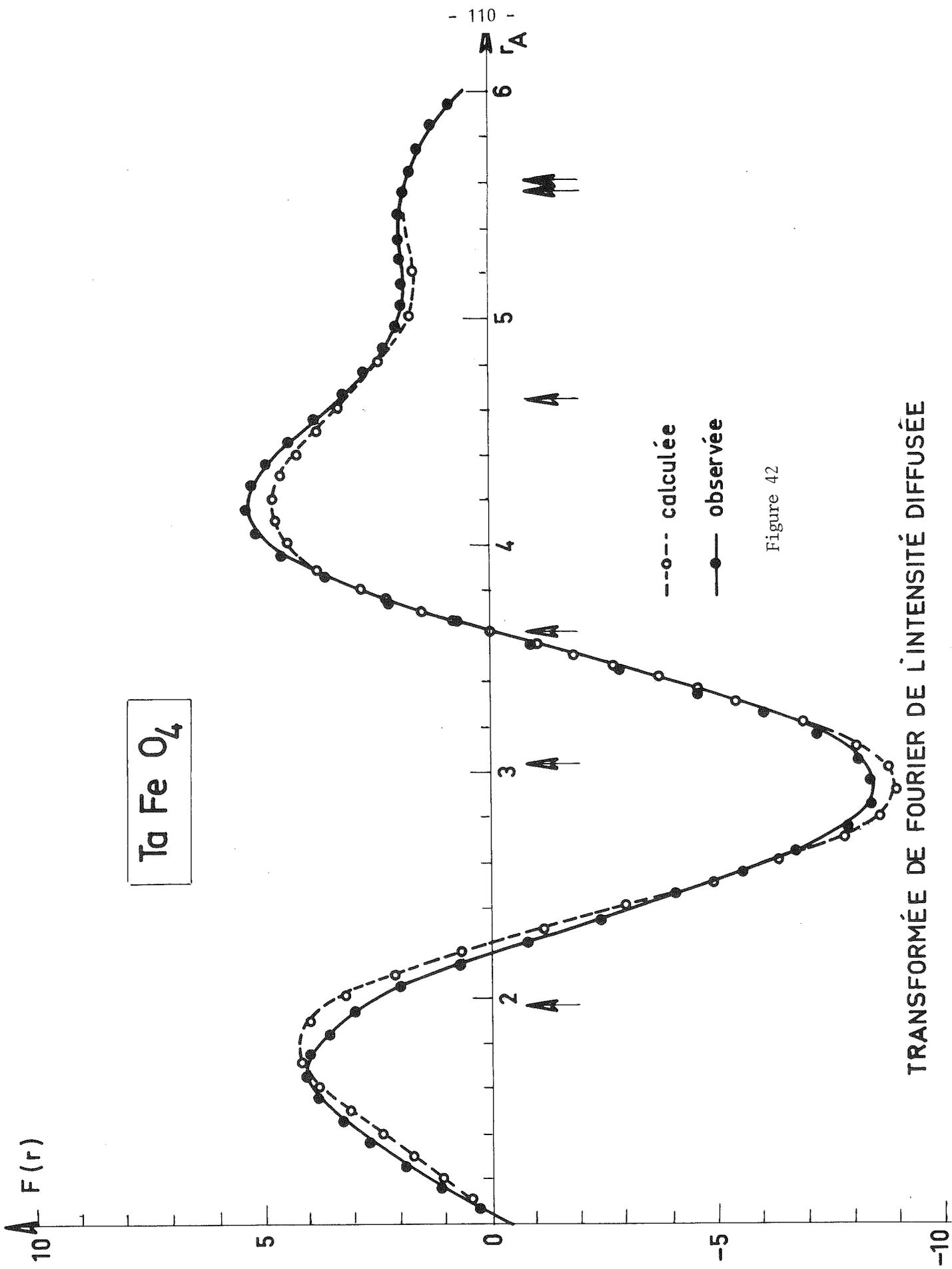


Figure 42

TRANSFORMÉE DE FOURIER DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE

## V - DISCUSSION

### V - 1 - DÉPLACEMENTS

D'après  $\epsilon_{\text{Sb-Ox}}$  on obtient  $r_{\text{Sb-Ox}} = 1,95 \text{ \AA}$ , la distance moyenne d'un oxygène à ses proches voisins  $\text{Sb}^{5+}$  est 2 % plus courte que la distance moyenne cation-oxygène de la structure. Dans le composé  $\text{TaFeO}_4$  la diminution de la distance moyenne Ta-Ox est seulement de 1,3 %. Le centre de gravité des électrons des anions se rapproche donc de l'ion le plus chargé  $\text{Sb}^{5+}$  (ou  $\text{Ta}^{5+}$ ), comme cela est logique électrostatiquement et cela bien que la valeur du rayon ionique de  $\text{Sb}^{5+} = 0,61 \text{ \AA}$  soit plus grande que celle de  $\text{Al}^{3+} = 0,53 \text{ \AA}$  (Pour  $\text{TaFeO}_4$ , les rayons ioniques sont équivalents :  $r_{\text{Ta}^{5+}} = 0,64 \text{ \AA}$  et  $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,645 \text{ \AA}$ ).

D'après la valeur de  $\beta_1 = 0,035$ , et en supposant que les ions de même charge s'éloignent de la même façon puisqu'ils diffèrent de  $\pm 1$  de la charge moyenne, on constate que la distance moments entre ions  $\text{Sb}^{5+}$  ou ( $\text{Al}^{3+}$ ) premiers voisins est 5 % plus grande que la distance cation-cation dans la structure et 6 % plus grande pour  $\text{Ta}^{5+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{TaFeO}_4$ . Du point de vue énergie interne de tels déplacements vont dans un sens favorable à la phase désordonnée.

### V - 2 - PARAMÈTRES D'ORDRE À COURTE DISTANCE

#### I - RELATION ENTRE LES PARAMÈTRES D'ORDRE ET UNE CONFIGURATION LOCALE

Comme  $\text{FeLiO}_2$  est un composé ionique, Brunel, de Bergevin et Gondrand (1972) ont appliqué la règle de valence électrostatique de Pauling (Pauling, 1960) déjà très souvent vérifiée dans différents composés ioniques où les cations sont ordonnés. Ils ont postulé que la charge de l'anion oxygène doit aussi être compensée dans l'état ordonné à courte distance. Ceci nécessitait pour le cas de  $\text{FeLiO}_2$  l'occupation par trois ions  $\text{Fe}^{3+}$  et trois ions  $\text{Li}^+$  de l'octaèdre de cations entourant un anion oxygène. Brunel et al. ont ainsi pu traduire la règle d'électroneutralité par une relation entre les paramètres d'ordre à courte distance, soit :  $4\alpha_1 + \alpha_2 = -1$  pour l'arrangement "NaCl" dans  $\text{FeLiO}_2$  ( $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont les deux premiers paramètres d'ordre à courte distance relatifs aux cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Li}^+$ ).

Selon l'arrangement des cations sur les sommets de l'octaèdre plusieurs types de surstructures peuvent se déduire pour la structure "NaCl".

La règle d'électroneutralité locale a été étendue à d'autres types de structure : NiAs, ZnS, CsCl, pour obtenir un principe d'ordre à partir de la détermination du plus petit bloc de la structure ayant la même composition que l'ensemble (Sauvage, Parthé, 1974).

Ces remarques ont également été mises à profit pour prédire les surfaces de diffusions dues à l'ordre à courte distance. Brunel et al. (1972), Sauvage et al. (1974). De la même façon, nous pouvons chercher une configuration locale respectant au mieux la règle d'électroneutralité locale et vérifier que les valeurs des paramètres d'ordre à courte distance sont en accord. Pour vérifier au mieux cette règle, il faut que les sommets d'un triangle du type (0, 1, 15) par exemple, (figure 37), entourant un ion oxygène, ne soient pas occupés par trois atomes de même nature. Dans cette hypothèse de triangles : "Sb-Sb-Al" ou "Al-Al-Sb" uniquement, calculons la relation entre les paramètres  $\alpha_1$ , et  $\alpha_{1''}$ . Soit  $N_{AB,1'}$  et  $N_{AB,1''}$  le nombre de liaisons AB entre premiers et seconds voisins dans le cristal. Considérons un triangle k entourant un anion, soit  $n_A(k)$  et  $n_B(k)$  le nombre de cations A et B aux sommets du triangle. Si les triangles ne sont que des triangles de type 2A - 1B et 2B - 1A, on a :  $n_{AB,1'}(k) + n_{AB,1''}(k) = n_A(k) \cdot n_B(k) = 2$ . Pour un volume contenant N triangles, donc N oxygènes, on a  $\sum_k (n_{AB,1'}(k) + n_{AB,1''}(k)) = 2N$ . Les liaisons 1' appartiennent à deux triangles et sont donc comptées deux fois dans  $\sum_k$ , donc  $2N_{AB,1'} + N_{AB,1''} = 2N$ . Dans ce volume, pour N oxygènes, on a N/2 cations soit N/4 cations A et N/4 cations B.

$$\text{Nous avons donc : } N_{AB,1'} = \frac{N}{4} \times 2 P_{AB,1'} \quad (2 \text{ premiers voisins})$$

$$\text{et } N_{AB,1''} = \frac{N}{4} \times 8 P_{AB,1''} \quad (8 \text{ deuxièmes voisins})$$

$$\text{d'où la relation : } \alpha_1 + 2\alpha_{1''} = -1 \quad (V-1)$$

*La règle d'électroneutralité traduite par le fait qu'il y a autant de triangles AAB que BBA et pas de triangles avec trois cations d'un même type conduit donc à la relation  $\alpha_1 + 2\alpha_{1''} = -1$  entre paramètres d'ordre à courte distance.*

## II - VALEUR EXPERIMENTALE DE LA RELATION

*Avec nos valeurs de paramètres expérimentaux on obtient  $\alpha_1 + 2\alpha_{1''} = -0,62$  pour  $SbAlO_4$  et  $-0,65$  pour  $TaFeO_4$ . La relation n'est donc pas vérifiée tout-à-fait et l'on a 9 % de triangles formés par trois cations de même type. La relation est cependant vérifiée de la même façon pour les deux composés bien que la valeur des  $\alpha_i$  soit très*

*différente*. Le nombre de triangles "anormaux" est très faible, mais il doit permettre un gain d'entropie substantiel pour expliquer la phase désordonnée. La différence d'énergie entre une phase ordonnée et la phase désordonnée est probablement très faible ce qui doit placer la température de transition trop basse pour que la cinétique ne permette pas l'obtention de la phase ordonnée.

Plusieurs recuits prolongés de ces composés n'ont pas permis de faire apparaître une surstructure quelconque.

Tout en conservant de la même façon la loi sur les triangles de cations, centrés par des oxygènes, il apparaît que  $TaFeO_4$  a tendance à former plutôt des chaînes du type Ta-Fe-Ta selon  $\vec{c}$  et indépendantes entre elles ( $\alpha_3$  petit). Pour  $SbAlO_4$ , on observe une tendance à l'ordre en plans, alternés, perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ ; ( $\alpha_1$ , est moins grand en valeur absolue,  $\alpha_{1''}$  est légèrement négatif et  $\alpha_3$  plus grand que pour  $TaFeO_4$ ).

## VI - RÉPARTITION DE LA DIFFUSION DANS L'ESPACE RÉCIPROQUE

A partir d'une relation entre les paramètres d'ordre à courte distance pour les composés de type "NaCl", Brunel, De Bergevin et Gondrand (1972) ont montré que dans l'espace réciproque les noeuds de surstructures de toutes les structures possibles se trouvent sur une même surface. Sauvage et Parthé (1974) ont étendu ce genre de raisonnement à des structures ZnS, CsCl et NiAs.

Essayons d'examiner à quoi conduit la relation  $\alpha_1 + 2\alpha_{1''} = -1$ . Les paramètres d'ordre à courte distance sont reliés à l'intensité  $I(h)$  diffusée par la relation :

$$\alpha(\vec{r}_i) = \frac{1}{V_m} \int I(h) \exp(2 \Pi_i \vec{h} \cdot \vec{r}_i) d v (h) \quad (V-2)$$

$\vec{h}$  : vecteur du réseau réciproque de composantes h k l.

$V_m$  : volume de la maille réciproque.

L'intensité  $I(h)$  est telle que :

$$\frac{1}{V_m} \int_{V_m} I(h) d v (h) = 1 = \alpha_0 \quad (V-3)$$

Le paramètre  $\alpha_1$ , est la valeur moyenne de  $\alpha_{(\vec{r}_1)}$  où  $\vec{r}_1$ , est le vecteur dont la longueur est la distance entre premiers voisins cations.

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{r}_1} \alpha_{(\vec{r}_1)}$$

car on a deux premiers voisins 1'

et

$$\alpha_{1''} = \frac{1}{8} \sum_{\vec{r}_{1''}} \alpha_{(\vec{r}_{1''})}$$

car on a huit deuxièmes voisins

On a :

$$\frac{1}{2} \sum_{\vec{r}_1} \exp (2 \Pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_1) = \cos 2 \Pi l \quad (V-4)$$

et

$$\frac{1}{8} \sum_{\vec{r}_{1''}} \exp (2 \Pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_{1''}) = \cos \Pi h \cos \Pi k \cos \Pi l \quad (V-5)$$

Avec les relations (V-2), (V-4) et (V-5), exprimons :

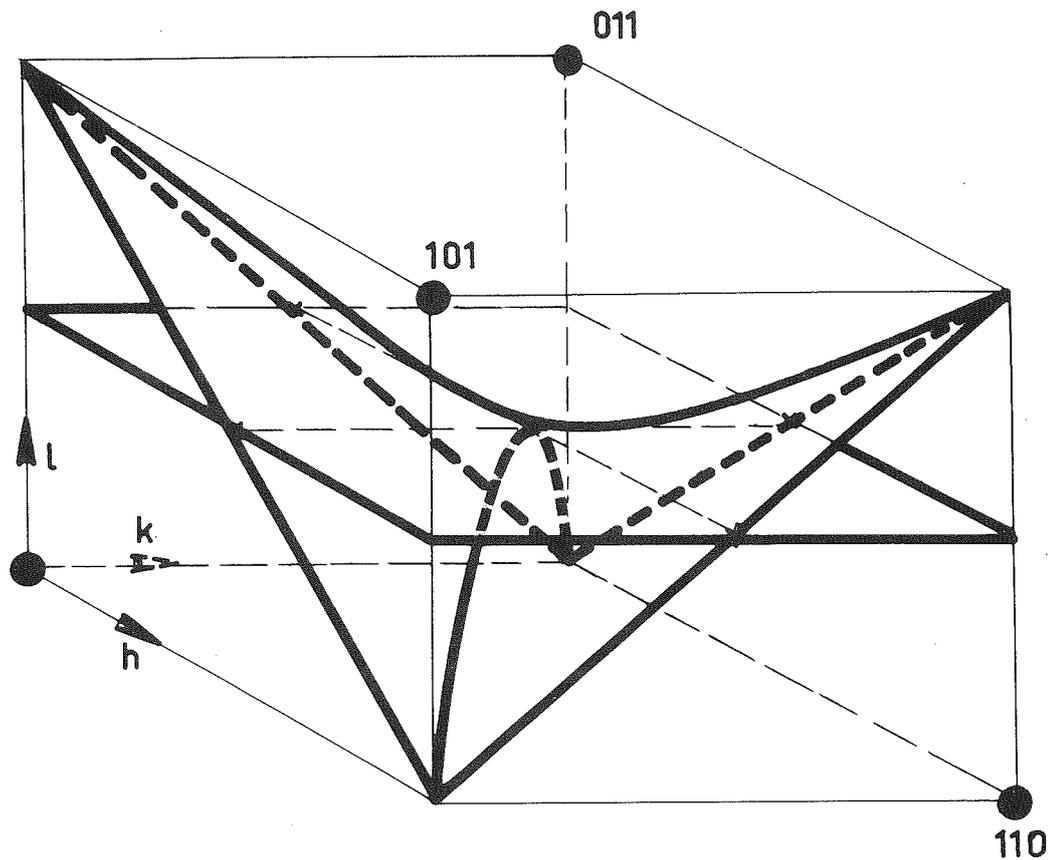
$$\alpha_1 + 2\alpha_{1''} = \frac{1}{V_m} \int_{V_m} (\cos 2 \Pi l + 2 (\cos \Pi h \cos \Pi k \cos \Pi l)) I(h) d v (h)$$

et en utilisant (V-3)

$$\alpha_1 + 2\alpha_{1''} = -1 + \frac{1}{V_m} \int_{V_m} (2 \cos^2 \Pi l + 2 \cos \Pi h \cos \Pi k \cos \Pi l) I(h) d v (h) \quad (V-6)$$

Il faut donc que l'intégrale qui figure dans V-6 soit nulle.

Pour la structure "NaCl", la partie trigonométrique qui était en facteur devant  $I(h)$  ne pouvait être que positive ou nulle, ce qui permettait de déduire que l'intensité diffusée,  $I(h)$ , ne pouvait être différente de zéro que dans les régions de l'espace réciproque permettant d'annuler la partie trigonométrique. Pour notre cas, la quantité entre parenthèse dans l'intégrale (V-6) peut prendre des valeurs négatives, par conséquent aucune condition ne peut être déduite pour l'intensité  $I(h)$ . L'intensité de diffusion ou les noeuds de surstructure selon le cas peuvent exister en dehors de la surface représentée, (figure 43).



$$\cos \pi l + \cos \pi h \cos \pi k = 0$$

$$\cos \pi l = 0$$

REPRESENTATION D'UNE PARTIE DE LA SURFACE DE DIFFUSION

Figure 43

Remarques au sujet de la surface de diffusion

Comme l'intégrale :

$$\frac{1}{V_m} \int [\cos \Pi l (\cos \Pi l + \cos \Pi h \cos \Pi k) I(h) d v(h)]$$

doit être nulle et que le terme trigonométrique peut être négatif, cela signifie que  $I(h)$  peut être différent de zéro même en dehors de la surface représentée figure (43). Cependant, les parties négatives de l'intégrale doivent être compensées par les parties positives, or  $\cos \Pi l (\cos \Pi l + \cos \Pi h \cos \Pi k)$  est négatif dans les parties du volume compris entre le plan ( $l = \frac{1}{2}$ ) et la surface courbe, c'est-à-dire dans une portion du volume très petite par rapport au volume total. De plus, la valeur la plus négative est atteinte pour les points du type  $(0 \ 0 \ \frac{2}{3})$  soit - 0,25 pour ce terme trigonométrique. Dans la zone positive les valeurs maximum sont aux noeuds de structure soit + 2. Pour des points éloignés de la surface (figure 43), les valeurs fortement positives du terme trigonométrique imposeront que  $I(h)$  en ces points doit être très faible (pour compenser les contributions négatives de l'intégrale). Ceci nous amène à conclure que l'intensité diffusée doit se répartir, sinon sur la surface définie, mais dans son voisinage immédiat.

Plus généralement, la condition de répartition des atomes sur les triangles qui conduit à  $\alpha_1 + 2\alpha_{11} = -1$  donne la valeur minimum que l'on peut atteindre. Même si l'ordre à courte distance n'existe pas, l'intégrale sera forcément positive et comme le terme trigonométrique peut devenir négatif, cela impose une condition restrictive supplémentaire en ce qui concerne l'intensité diffusée : cette intensité ne pourra pas être répartie n'importe comment dans l'espace réciproque.

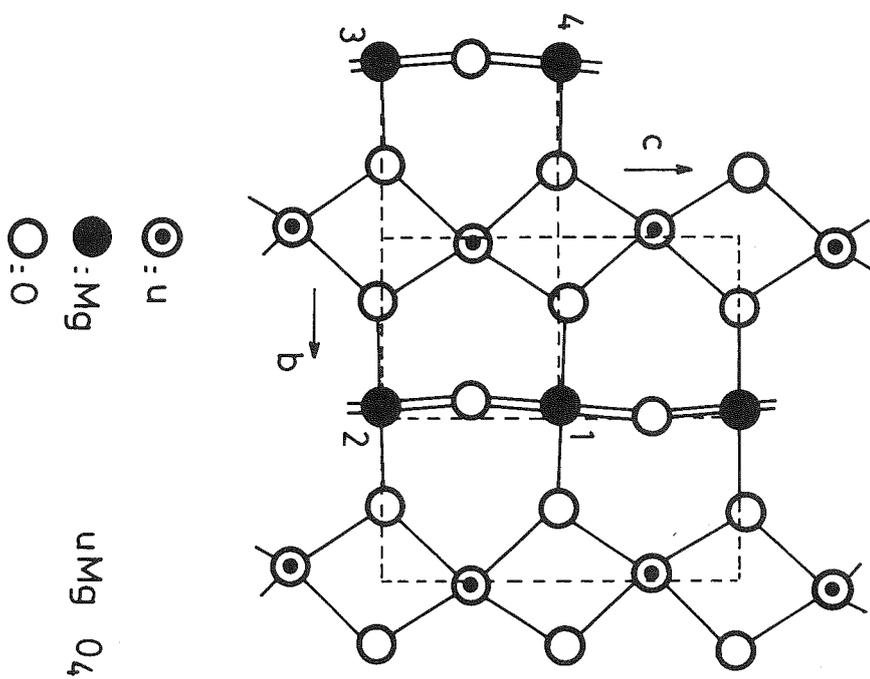
Cette remarque ne tenait pas pour le cas de  $\text{FeLiO}_2$  où

$$4\alpha_1 + \alpha_2 = -1 + \frac{2}{3V_m} \int (\cos \Pi h + \cos \Pi k + \cos \Pi l)^2 I(h) d v(h)$$

même avec une diminution d'ordre à courte distance, la valeur positive de l'intégrale peut être vérifiée dans un domaine beaucoup plus vaste étant donné que

$$(\cos \Pi h + \cos \Pi k + \cos \Pi l)^2$$

est toujours positif.



1-2-3-4 delimitte d'une section diagonale  
parallèle à  $\vec{c}$  d'une maille  
rutile normale

Figure 44

VII - SURSTRUCTURES LES PLUS SIMPLES POUVANT VÉRIFIER LA RELATION  $\alpha_{1'} + 2\alpha_{1''} = -1$

DANS UNE STRUCTURE RUTILE  $ABO_4$

I - STRUCTURE QUADRATIQUE SIMPLE

Soit un atome A sur chaque sommet de la maille et un atome B en son centre, on a  $\alpha_{1'} = +1$ ,  $\alpha_{1''} = -1$ .

Les noeuds de surstructure du type  $h + k + l = 2n + 1$  existent, par exemple (100) (111) etc... sont sur la surface décrite précédemment. Une structure ordonnée de ce type existe pour les orthouranates de métaux bivalents  $M^{2+}UO_4$ ;  $M^{2+} = Mg^{2+}$ , (Zachariasen, 1954),  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , (Bertaut et al., 1962).

Les distorsions de la structure font qu'elle est décrite dans une maille orthorhombique à caractère fortement pseudo-quadratique ( $a \neq b$ ). Abstraction faite des distorsions, cette structure peut être vue comme une surstructure rutile, avec :

$$c_{\text{rutile}} = c_{(M^{2+}UO_4)}/2$$

$$a_{\text{rutile}} = a, b_{(M^{2+}UO_4)}/\sqrt{2}$$

Elle présente des chaînes de cations de même nature parallèles à  $\vec{c}$  (figure 44). Il faut remarquer que les distorsions assurent aux ions  $U^{6+}$  des octaèdres d'oxygènes de volume très différents de ceux des ions  $M^{2+}$ . Nous remarquons également que la distance entre cations proches voisins dans les orthouranates est beaucoup plus grande : 3,48 Å pour  $Co^{2+} - Co^{2+}$  dans  $CoUO_4$  par exemple, au lieu de 3,21 Å dans  $Fe^{3+} - Fe^{3+}$  de  $TaFeO_4$ , ce qui peut expliquer que des chaînes de cations de même nature, selon  $\vec{c}$ , existent plus facilement dans le premier cas que dans le second.

II - STRUCTURE QUADRATIQUE DOUBLE

Elle correspond à des chaînes d'atomes alternés selon  $\vec{c}$ , l'atome au centre de la maille primitive étant de nature différente de ceux qui sont sur les sommets. Ce modèle donne  $\alpha_{1'} = -1$ ,  $\alpha_{1''} = 0$ . Les noeuds de surstructure sont du type  $1\ 1\ \frac{1}{2}$  ou  $0\ 0\ \frac{1}{2}$ . Ils sont sur la surface de diffusion. Bien que les mesures des paramètres d'ordre à courte distance dans  $TaFeO_4$  affirme cette tendance à former des chaînes alternées selon  $\vec{c}$ , nous n'avons pas d'exemple de surstructures de ce type.

## VIII - CALCUL DU SPECTRE MÖSSBAUER DANS L'ÉTAT PARAMAGNÉTIQUE

### VIII - 1 - INTRODUCTION

Nous avons tracé le spectre Mössbauer de  $\text{TaFeO}_4$  dans l'état paramagnétique avec une source de  $^{57}\text{Co}$  dans une matrice de chrome ; il se compose d'un doublet indiquant une interaction quadrupolaire assez forte,  $\Delta = 0,54 \text{ mm/s} \pm 0,03 \text{ mm/s}$ , en accord avec les valeurs trouvées par Fadeeva et al., (1970). La largeur de chaque raie à mi-hauteur est relativement faible  $\approx 0,36 \text{ mm/s}$ . Nous avons voulu à partir du spectre Mössbauer voir si l'on pouvait confirmer la répartition des ions obtenue par les mesures aux rayons X. La diffusion X a permis de déterminer la distribution des ions  $\text{Ta}^{5+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  premiers et seconds voisins d'un ion origine. Une corrélation importante entre l'occupation des sites premiers voisins et une très faible entre les sites seconds voisins a été mesurée dans  $\text{TaFeO}_4$ .

L'affinement du spectre Mössbauer à partir de paramètres susceptibles de varier semblait trop compliqué aussi avons nous calculé le spectre :

- 1°) dans l'hypothèse d'un état totalement désordonné
- 2°) en introduisant les coefficients d'ordre à courte distance mesurés aux rayons X.

Notre but est la recherche du résultat qui est en meilleur accord avec le spectre expérimental. Nous pouvons penser que les gradients de champ électrique seront différents dans les deux hypothèses. Etant donné le grand nombre de configurations possibles dès que le nombre d'atomes est important, nous nous sommes limité aux configurations possibles formées seulement par les premiers et les seconds voisins. N'ayant pas de modèle plus élaboré, nous supposons que les charges sont ponctuelles et parfaitement localisées, c'est-à-dire le corps purement ionique.

### VIII - 2 - INTERACTIONS HYPERFINES DE TYPE ELECTRIQUE - CAS DE L'ISOTOPE $^{57}\text{Fe}$

La distribution de charge du noyau est soumise au champ électrique créée :

- 1°) par les électrons de l'atome
- 2°) par les charges électroniques et nucléaires des atomes voisins.

Le terme d'interaction électrique qui dépend de la forme du noyau, s'écrit :

$$E_Q = Qq \text{ (effet quadrupolaire)}$$

Q = tenseur du moment quadrupolaire du noyau

q = tenseur du gradient de champ électrique (G.C.E.) créé par les charges extérieures et par la distribution des charges de l'atome central si elle n'est pas sphérique.

Les composantes du tenseur gradient de champ électrique  $V_{ij}$  s'écrivent :

$$V_{ij} = \sum_k \frac{\partial E_i(\vec{r}_k)}{\partial x_j}$$

où  $E_i(\vec{r}_k)$  est une composante du champ électrique, produit en un point origine (0 0 0) par une charge électrique située en  $\vec{r}_k(x, y, z)$ .

$$E_i = \frac{e_k q_i}{r_k^3} \quad (i = x, y, z)$$

Dans le cas de l'isotope  $^{57}\text{Fe}$ , l'effet quadrupolaire ne lève pas la dégénérescence de l'état fondamental ( $I = \frac{1}{2}, m_I = \pm \frac{1}{2}$ ), mais lève partiellement la dégénérescence de l'état excité ( $I = \frac{3}{2}, m_I = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ ).

La règle de sélection  $\Delta m_I = 0, \pm 1$ , conduit dans un état non magnétique à un doublet d'écartement  $\Delta E_Q$ .

Dans le cas où l'on a diagonalisé le tenseur du G.C.E., c'est-à-dire que l'on se reporte à un système d'axes dits principaux tels que  $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ , les autres composantes du G.C.E. sont nulles, alors :

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e^2 q Q (1 - \gamma_\infty) \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)^{1/2}$$

où

$$e q = V_{zz}$$

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}, \text{ paramètre d'asymétrie.}$$

$\gamma_\infty$  : coefficient de Sternheimer = - 9,14

Q = 0,20 barns pour le fer

Le dédoublement quadrupolaire dans le cas général où Ox, Oy, Oz ne sont pas des axes principaux, s'écrit :

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q (1 - \gamma_\infty) (V_{zz}^2 + \frac{1}{3}(V_{xx} - V_{yy})^2 + \frac{3}{4}(V_{zx}^2 + V_{zy}^2 + V_{xy}^2)) \frac{1}{2} \quad (V-7)$$

Pour notre cas, le désordre des ions (1'') ne nous permet pas de définir, de façon unique, un système d'axes principaux valable pour toutes les configurations nécessaires pour décrire le désordre. Nous avons donc défini, par rapport à la structure rutile, un système d'axes fixes Oxyz.

Nous avons choisi : Oz parallèle à  $\vec{c}$   
 Ox et Oy selon (110) et (1 $\bar{1}$ 0) de la maille rutile  
 (voir figure 37)

Nous calculons alors le dédoublement quadrupolaire  $\Delta E$  par la formule (V-7).

### VIII - 3 - DIFFÉRENTES CONTRIBUTIONS INTRODUITES DANS LE CALCUL DU GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE

En général, la valeur du G.C.E. est imposée par deux contributions :

- 1°) les électrons propres de l'atome dont fait partie le noyau.
- 2°) les ions environnants.

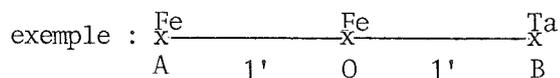
Pour le Fe<sup>3+</sup>, la configuration 3d<sup>5</sup> assure une symétrie sphérique à la couche 3d, et en l'absence de déformation par effet de covalence la contribution de ces électrons est nulle. Seule subsiste celle des ions environnants.

Pour les calculs nous concernant, nous avons introduit :

- a) le G.C.E. sur un ion Fe<sup>3+</sup> dû aux charges occupant les sites premiers voisins 1'.

Ce calcul est fait :

- α) dans l'hypothèse d'un désordre total de ces premiers voisins :  $P_{Fe-Ta} = \frac{1}{4}$



On suppose qu'il n'y a pas de corrélation entre A et B, soit :

$$P_{AB} = \frac{1}{2} \quad \text{si A, B est Ta}^{5+}, \text{Fe}^{3+}$$

$$P_{AB} = \frac{1}{4} \quad \text{si A, B est Ta}^{5+}, \text{Ta}^{5+} \text{ ou Fe}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$$

β) avec la valeur de  $\alpha_1$ , donnée par les expériences de diffusion des rayons X. Dans ce dernier cas, la probabilité d'avoir deux cations premiers voisins A ou B ( $\text{Ta}^{5+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) de part et d'autre d'un cation  $\text{Fe}^{3+}$  origine, est également comptée en prenant le produit des probabilités  $P_{\text{Fe-A}} \times P_{\text{Fe-B}}$ . Cela suppose encore que nous négligions les corrélations entre les cinquièmes voisins (AB).

b) la déformation du site octaédrique des anions d'oxygène entourant un ion  $\text{Fe}^{3+}$ , (quatre distances longues à 2,04 Å et deux courtes à 1,94 Å). Elle se comporte comme une constante additive pour les composantes du G.C.E.

c) le gradient de champ électrique dû aux charges occupant de façon désordonnée les huit positions 1 à 8 (figure 37). (voisins 1'', nous avons mesuré  $\alpha_{1''} \approx 0$ ). Nous tenons compte dans le cas β, d'hypothèse d'ordre à courte distance des valeurs de  $\alpha_1$ , mesurées : le poids de chaque configuration est fixé par le produit des probabilités :  $P_{1-2} \times P_{3-4} \times P_{5-6} \times P_{7-8}$  (figure 37), cela suppose que nous négligions les corrélations entre les occupations de la liaison 1-2 par rapport à 5-6 et à 7-8 par exemple, etc...

Rappelons que, partant des composantes  $E_{j,j} = x, y, z$ , du champ électrique, produit par une charge  $e$  située en  $(x, y, z)$  à une distance  $r$ , par différenciation les composantes du gradient de champ électrique sont :

$$V_{jj} = \frac{e}{r^3} \left( \frac{3j^2}{r^2} - 1 \right)$$

$$V_{ij} = \frac{3eij}{r^5}$$

$i$  et  $j = x, y, z$ .

d) les cations de charges différentes créent au niveau de l'oxygène un champ électrique d'où l'existence d'une polarisation  $\vec{P} = \alpha \vec{E}_{\text{ox}}$  et d'un G.C.E. lié à ces composantes dipolaires. Le champ électrique sur un cation  $\text{Fe}^{3+}$  créé par un dipôle  $\vec{P}$  placé sur un ion oxygène à une distance  $\vec{r}$  du cation, s'écrit :

$$\vec{E} = \frac{3 (\vec{P} \cdot \vec{r}) \vec{r} - r^2 \vec{P}}{r^5}$$

les composantes du tenseur de G.C.E. sont :

$$V_{jj,D} = \sum_k \left( -3 \frac{\vec{P}_k \cdot \vec{r}_k}{r_k^7} (5 j^2 - r_k^2) + \frac{6}{r_k^5} (j P_j)_k \right)$$

$$V_{ij,D} = \sum_k \left( -3 \frac{\vec{P}_k \cdot \vec{r}_k}{r_k^7} (5 ij)_k + \frac{3}{r_k^5} (i P_j + j P_i)_k \right)$$

$i, j = x, y, z$

$k$  = sommation sur tous les ions.

Pour le calcul du vecteur polarisation sur les oxygènes, nous n'avons tenu compte, pour chaque configuration des cations, que des trois cations les plus proches d'un oxygène. Nous avons toutefois vérifié que le champ sur l'oxygène dû aux cations de charge moyenne  $4^+$  et aux anions pour un grand nombre de mailles et pour les couches neutres est  $E_{ox} = 3,58 \cdot 10^{10} \frac{V}{m}$ , peu différent de celui donné par des charges  $4^+$  premières voisines ;  $E_{ox} = 3,41 \cdot 10^{10} \frac{V}{m}$ .

Notons qu'à cause de la déformation des octaèdres, le champ sur l'oxygène n'est pas nul même pour des charges identiques sur les trois sommets.

#### VIII - 4 - CALCULS

Un programme Algol sur ordinateur CAE 510 permet de calculer, pour chaque configuration, les différentes contributions au G.C.E.,  $V_{ij}$ . Pour les deux premiers voisins 1' d'un ion  $Fe^{3+}$ , il y a quatre configurations possibles, pour les huit cations deuxièmes voisins 1'', il y a 256 arrangements possibles, on doit donc, au total, considérer 1024 configurations.

Dans l'hypothèse du désordre total, elles sont toutes équiprobables : chaque configuration est affectée du poids 1. Pour le cas de l'ordre à courte distance, le poids total de la configuration est affecté par le produit du poids attribué à l'existence des premiers voisins par celui attribué à l'existence de la configuration des seconds voisins 1'', ce qui est justifié par le fait qu'ils sont associés à une distance 1'' :  $(\alpha_{1''} \sim 0)$  et à une distance du type (15-6), figure (37), trop grande pour être mesurée et que nous supposons avoir un paramètre  $\alpha$  négligeable.

Remarque sur les différentes composantes de  $V_{ij}$

L'effet de la polarisation des oxygènes sur  $V_{ij}$  est toujours de signe opposé à celui dû à l'ordre à courte distance et de même signe que la contribution due aux seconds voisins. En valeur absolue, la contribution des seconds voisins sur la valeur de  $V_{ij}$  est de l'ordre de 30 % de celle des premiers voisins.

Pour chaque configuration, le tenseur du G.C.E. final obtenu permet de calculer le dédoublement quadrupolaire  $\Delta E_i$  individuel auquel nous mettons le poids  $N_i$ . Pour chaque  $\Delta E_i$  compris dans une bande d'énergie  $\delta$  définie à l'avance et petite par rapport à une largeur de raie individuelle, nous faisons la sommation  $N_{0i} = \sum_i N_i$ , on obtient ainsi la fonction  $N_{0i}(\Delta E_i)$ , (on a :  $\sum_i N_{0i} = 1024$ ). Tableau V-II.

Dés* : u = 0,295		SRO* : u = 0,295		Dés* : u = 0,290		SRO* : u = 0,290	
$\Delta E_i$	$N_{0i}$						
.0000	.0000	.0000	.0000	.0000	16.0000	.0000	4.2089
.0250	8.0000	.0250	.3254	.0250	25.0000	.0250	39.8199
.0500	6.0000	.0500	.1773	.0500	4.0000	.0500	.0366
.0750	68.0000	.0750	75.3403	.0750	64.0000	.0750	75.1200
.1000	5.0000	.1000	.0776	.1000	44.0000	.1000	17.2724
.1250	73.0000	.1250	133.916	.1250	92.0000	.1250	37.2853
.1500	148.000	.1500	97.5490	.1500	145.000	.1500	265.808
.1750	74.0000	.1750	13.0953	.1750	70.0000	.1750	21.3946
.2000	156.000	.2000	139.030	.2000	91.0000	.2000	36.6656
.2250	28.0000	.2250	1.5906	.2250	40.0000	.2250	6.4619
.2500	74.0000	.2500	53.8833	.2500	54.0000	.2500	20.7291
.2750	126.000	.2750	104.282	.2750	128.000	.2750	208.590
.3000	44.0000	.3000	133.589	.3000	44.0000	.3000	168.049
.3250	74.0000	.3250	22.6213	.3250	36.0000	.3250	43.0016
.3500	13.0000	.3500	14.6009	.3500	65.0000	.3500	21.0943
.3750	32.0000	.3750	37.4552	.3750	9.0000	.3750	.8447
.4000	35.0000	.4000	4.3747	.4000	3.0000	.4000	.3254
.4250	16.000	.4250	2.9384	.4250	26.0000	.4250	35.4257
.4500	3.0000	.4500	.8577	.4500	28.0000	.4500	15.4246
.4750	13.0000	.4750	.4030	.4750	4.0000	.4750	.0368
.5000	4.0000	.5000	1.8315	.5000	12.0000	.5000	3.4327
.5250	6.0000	.5250	.8564	.5250	9.0000	.5250	.3274
.5500	6.0000	.5500	.0540	.5500	1.0000	.5500	.0020
.5750	1.0000	.5750	.0403	.5750	2.0000	.5750	1.8143
.6000	.0000	.6000	.0000	.6000	6.0000	.6000	.7869
.6250	.0000	.6250	.0000	.6250	.0000	.6250	.0000
.6500	1.0000	.6500	.0020	.6500	.0000	.6500	.0000
.6750	.0000	.6750	.0000	.6750	.0000	.6750	.0000
.7000	.0000	.7000	.0000	.7000	1.0000	.7000	.0403
.7250	.0000	.7250	.0000	.7250	.0000	.7250	.0000
.7500	.0000	.7500	.0000	.7500	.0000	.7500	.0000
.7750	.0000	.7750	.0000	.7750	.0000	.7750	.0000
.8000	.0000	.8000	.0000	.8000	.0000	.8000	.0000

\*Dés = désordre

\*SRO = ordre à courte distance

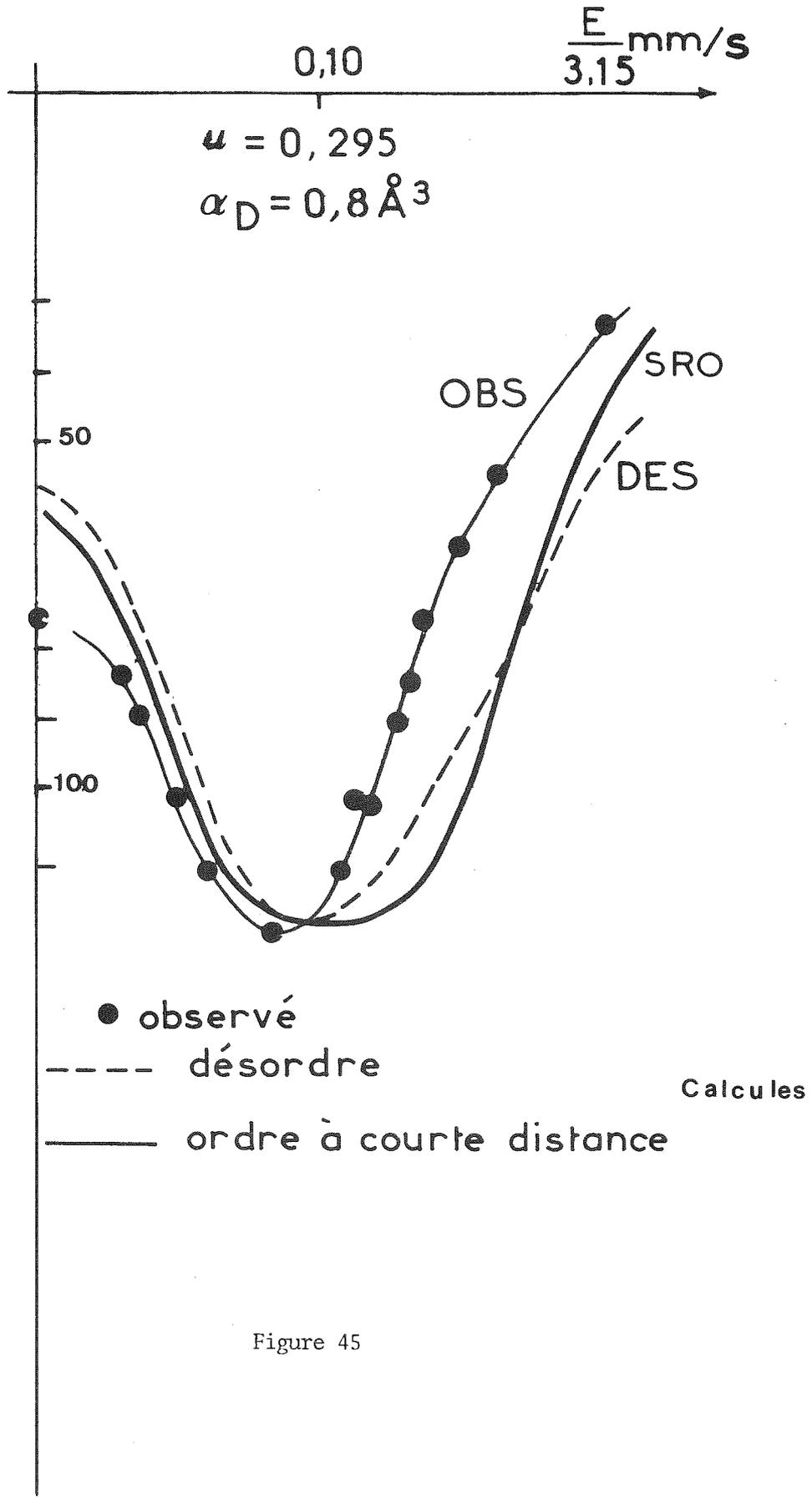


Figure 45

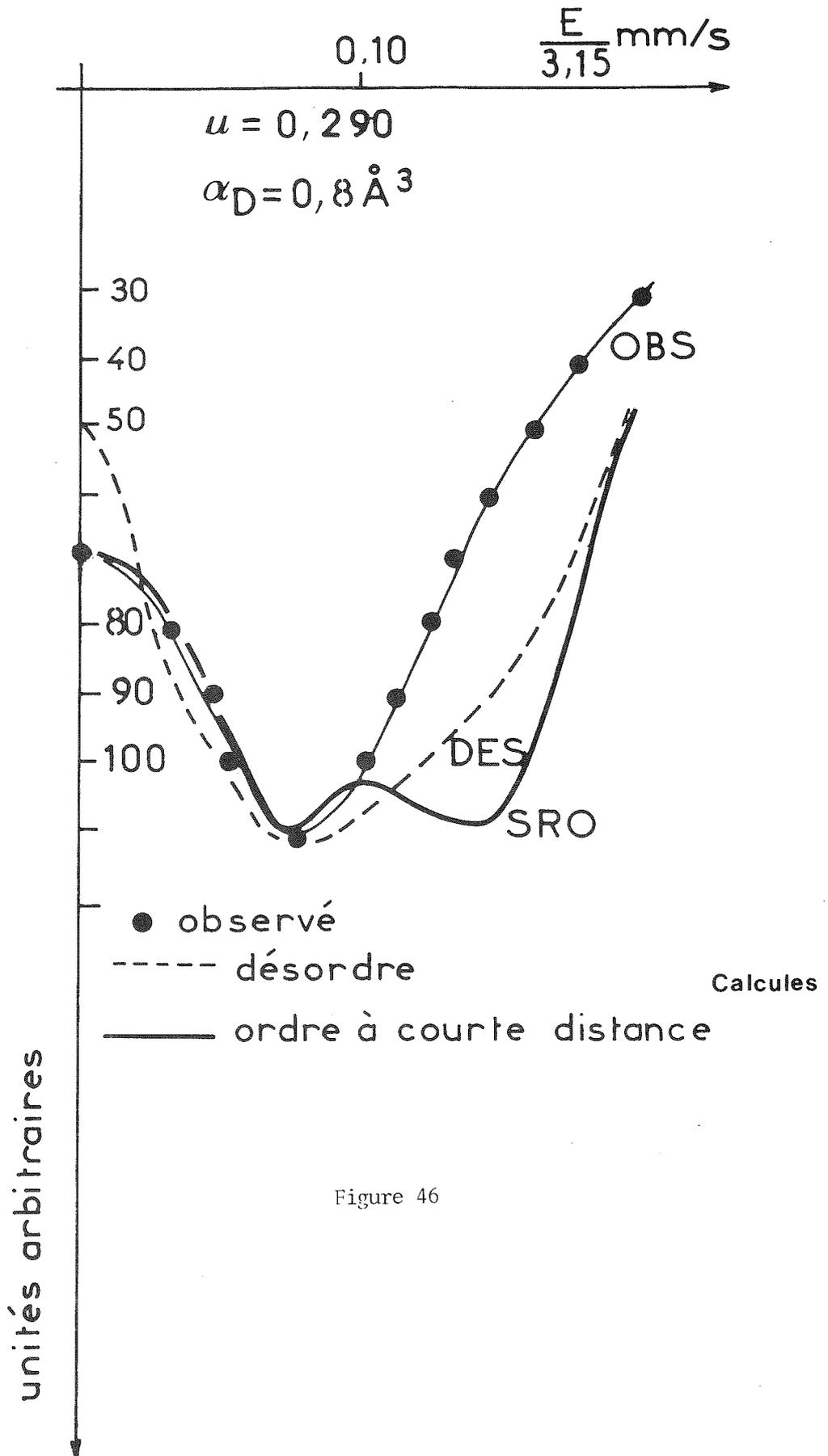


Figure 46

A partir de  $N_{0i} (\Delta E_i)$  nous avons calculé le spectre total en prenant une hypothèse de raie individuelle lorentzienne :

$$N_E = \frac{N_{0i} \gamma^2}{\gamma^2 + 4 (E - E_0)^2}$$

$\gamma$  = largeur de la raie d'absorption (nous l'avons prise égale à 0,20 mm/s)

$E$  = énergie du photon absorbé

$E_0$  = différence d'énergie entre le niveau excité et le niveau fondamental.

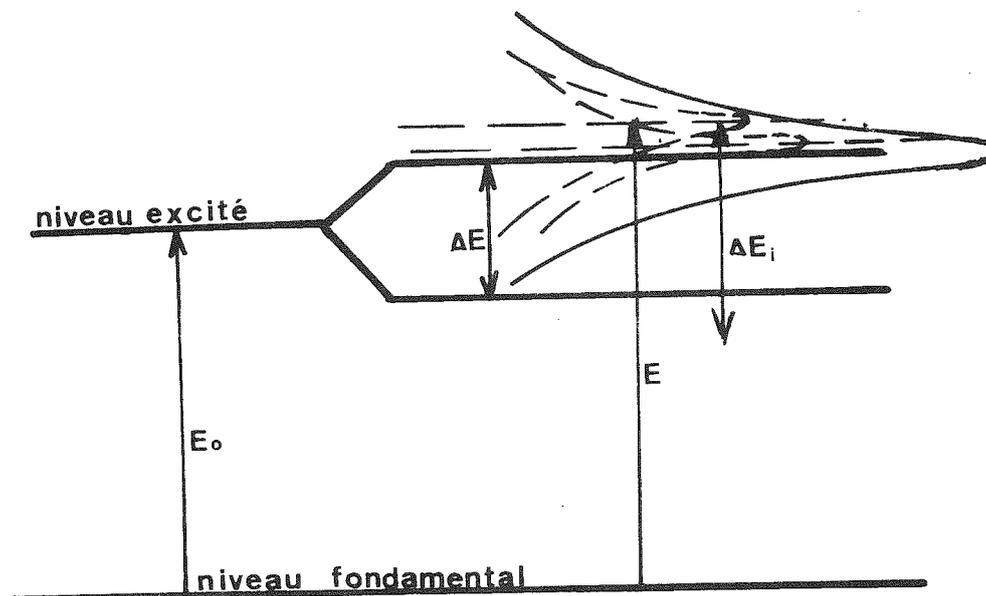


Figure 47

$N_{0i}$  = valeur du maximum prise pour un  $\Delta E_i$  individuel.

Nous calculons à partir de toutes ces raies centrées en  $E_0 + \frac{\Delta E_i}{2}$ , leur somme, c'est ce qui détermine le spectre final de largeur  $\Delta E$  (figure 47).

### VIII - 5 - RÉSULTATS - DISCUSSION

Nous avons constaté que le paramètre  $u$  de l'oxygène a une influence sur le spectre calculé en ce qui concerne sa forme, mais n'en n'a pas de façon importante sur la valeur du dédoublement quadrupolaire. La valeur du coefficient de polarisabilité  $\alpha$

de l'oxygène a une grande influence sur la valeur du dédoublement quadrupolaire mais pour obtenir une valeur  $\Delta E$  calculée égale à la valeur expérimentale, nous devons imposer  $\alpha_{Ox} \approx 0,8 \text{ \AA}^3$ .

De toutes façons, la forme des spectres calculés avec les deux modèles : désordre et ordre à courte distance est malheureusement très voisine. Avec un calcul limité aux deux premiers voisinages de cations, même en incluant la polarisation des oxygènes, il n'est pas possible d'expliquer la finesse relative du spectre observé par l'existence de l'ordre à courte distance. Nous n'avons pas fait d'affinement sur les spectres observés et calculés, mais recherché seulement l'accord qualitatif le meilleur pour plusieurs valeurs de  $\alpha$  et de  $u$ . Le meilleur accord est obtenu pour  $\alpha_{Ox} = 0,8 \text{ \AA}^3$  et  $u = 0,295$  (figure 45).

Pour  $\alpha_D = 0,8 \text{ \AA}^3$  et  $u = 0,290$  nous obtenons un dédoublement supplémentaire pour le cas : ordre à courte distance, ce qui n'est pas observé (figure 46).

La valeur du paramètre  $u = 0,295$  correspond bien à celle obtenue après affinement de raies mesurées par diffraction neutronique, Fadeeva et al. (1970). La valeur du coefficient  $\alpha_{Ox} = 0,8 \text{ \AA}^3$  est beaucoup plus petite que la valeur habituelle :  $2,4 \text{ \AA}^3$ . Un résultat dans le même sens avait cependant été signalé par B.J. Evans et al. (1971) pour les spinelles  $ZnFeO_4$  et  $CdFe_2O_4$  ( $\alpha_{Ox} = 0,8 \text{ \AA}^3$ ). Dans le même sens, Vincent (1975) indique que pour la polarisabilité du soufre, il est conduit à utiliser  $\alpha_S = 1 \text{ \AA}^3$  pour un calcul de spectre Mössbauer, cf. à  $5,5 \text{ \AA}^3$ , Tessemann, Khan et Shockley (1953).

On a donc une largeur de raie Mössbauer expérimentale plus faible que la largeur de raie calculée, même pour le cas ordonné à courte distance. Pour expliquer ce fait, il faudrait admettre que le composé est donc plus ordonné que ce que nous avons mesuré aux rayons X. Les voisins éloignés interviendraient par exemple fortement pour diminuer la dispersion  $N_{0i}$  ( $\Delta E_i$ ). Les mesures des rayons X pour des voisins plus éloignés ne nous ont pas cependant confirmé une telle tendance.

R.O. Bell (1968) avait calculé le spectre Mössbauer pour les voisins cations et anions les plus proches d'un ion fer dans le pérovskite  $Sr_2TaFeO_6$  et dans une hypothèse de désordre total des cations. Les spectres observés et calculés étaient en bon accord, peut-être l'auraient-ils aussi été dans une autre hypothèse de répartition ? Dans notre cas, un calcul de ce type mais avec deux hypothèses différentes : désordre complet, ordre à courte distance, ne nous permet pas de trancher entre les deux cas.

Nous pensons donc que l'interprétation du spectre Mössbauer pour la détermination de la répartition des cations est sûrement moins précise que l'interprétation de la diffusion des rayons X lorsque les facteurs de diffusion entre les cations concernés sont suffisamment différents.



R É F É R E N C E S

C H A P I T R E V

BELL, R.O.

(1968), J. Phys. Chem. Solids, 29, 18

BERTAUT, E.F., DELAPALME, A., FORRAT, F., PAUTHENET, R.

(1962), Le Journal de Physique et le Radium, 23, 477

BRUNEL, M., de BERGEVIN F.

(1966), Solid State Communications, 4, 165

BRUNEL, M., de BERGEVIN, F.

(1969), J. Phys. Chem. Solids, 30, 2011-2021

EVANS, B.J., HAFNER, S.S., WEBER, H.P.

(1971), J. Chem. Phys., 55, N° 11, 5282-5288

FADEEVA, N.A., OZEROV, R.P., SMIRNOV, V.P.

(1970), Congrès International de Magnétisme de Grenoble, C1, 503-505

PAULING, L.

(1960), The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., p. 547, Ithaca, Cornell Univ. Press

TESSMAN, J., KHAN, A., SHOKLEY, W.

(1953), Phys. Rev., 92, 890

(1959), Tables Internationales de Cristallographie pour les rayons X, vol. III,  
Birmingham, Kynock Press

SAUVAGE, M., PARTHE, E.

(1974), Acta Cryst., A 30, 239

THOMAS, UEDA

(1957), Chem. Phys., 26, 2, 293

VINCENT, H.

(1975), Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble, AO-10732

ZACHARIASEN, W.H.

(1954), Acta Cryst., 7, 788

# CHAPITRE VI

## ORDRE À COURTE DISTANCE ET ÉNERGIE INTERNE

### DES COMPOSÉS $\text{Sr}_2\text{TaFeO}_6$ ET $\text{Sr}_2\text{TaCrO}_6$ DE TYPE PÉROVSKITE

#### I - INTRODUCTION

Le composé  $\text{Sr}_2\text{TaCrO}_6$ , de structure pérovskite, a une maille cubique,  $a = 3,94$  Å. Nakagawa et Nomura (1966) signalent pour ce composé l'existence d'une diffusion assez forte à l'emplacement de la réflexion (111) qui correspondrait à une structure ordonnée "NaCl", c'est-à-dire où les ions  $\text{Ta}^{5+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  occupent respectivement les positions des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  d'un réseau NaCl. Cependant cette diffusion étant étalée, ils en concluent qu'il n'existe pas d'ordre à grande distance.

Le composé  $\text{Sr}_2\text{TaFeO}_6$  est également de structure pérovskite\* ; Nomura (1971) indique que les ions  $\text{Ta}^{5+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont désordonnés ; une hypothèse d'ordre partiel est cependant émise par l'auteur. Bell (1968) calcule le spectre Mössbauer de  $\text{Sr}_2\text{TaFeO}_6$  dans l'état paramagnétique en faisant l'hypothèse d'un arrangement totalement désordonné des ions  $\text{Ta}^{5+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  et le trouve en bon accord avec le spectre observé. Cependant, notre expérience, pour les structures rutilés (chapitre V), nous a montré que la forme du spectre Mössbauer peut être insensible à la répartition locale des cations. D'autre part, Brunel et de Bergevin (1966) (1969) ont montré que l'existence des formes désordonnées de  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  spinelle ou même  $\text{FeLiO}_2$  était liée à l'existence d'un ordre à courte distance important. Grâce à cet ordre à courte distance important, la différence d'éner-

\*La maille présente au-dessous de  $250^\circ\text{C}$  une très légère déformation quadratique ( $a = 3,96$  Å,  $c = 3,98$  Å). Nomura et Nakagawa (1971) ont montré que la distorsion n'est pas d'origine ferroélectrique.

gie électrostatique entre phases ordonnée et désordonnée serait compatible avec les températures de transitions observées ( $\Delta W \sim RT_c$ ). En généralisant on pourrait penser que l'état désordonné d'un composé ionique est toujours lié à un ordre à courte distance important. L'existence d'un état complètement désordonné serait donc en contradiction avec ce point de vue que l'expérience avait jusqu'à présent justifié ; c'est pour cela que nous nous proposons d'étudier les corrélations d'occupation entre les deux types d'ions octaédriques  $Ta^{5+}$  et  $Fe^{3+}$  de  $Sr_2TaFeO_6$  et de  $Ta^{5+}$  et  $Cr^{3+}$  de  $Sr_2TaCrO_6$  en mesurant la diffusion des rayons X. Les écarts aux valeurs moyennes des distances entre les ions seront également déterminés.

## II - STRUCTURE

### II - 1 - STRUCTURE MOYENNE

$Sr_2TaFeO_6$  a une structure cubique déformée quadratique. Les ions  $O^{2-}$  et  $Sr^{2+}$  forment un arrangement cubique compact. A l'intérieur des sites octaédriques de l'empilement d'oxygène se placent les ions  $Ta^{5+}$  ou  $Fe^{3+}$  (figure 48). Il y a une unité  $Sr(Ta,Fe)O_3$  par maille.

### II - 2 - STRUCTURE LOCALE

Si l'on prend pour origine un ion octaédrique  $Ta^{5+}$  ou  $Fe^{3+}$ , les ions octaédriques proches voisins sont : (en unité  $a/2$  et  $c/2$ ) :

- six premiers voisins  $200+ \overset{\circ}{2}$  à  $3,97 \overset{\circ}{\text{Å}}$
- douze deuxièmes voisins  $220+ \overset{\circ}{2}$  à  $5,62 \overset{\circ}{\text{Å}}$
- huit troisièmes voisins  $222+ \overset{\circ}{2}$  à  $6,86 \overset{\circ}{\text{Å}}$
- six quatrièmes voisins  $400+ \overset{\circ}{2}$  à  $7,92 \overset{\circ}{\text{Å}}$

Les huit ions  $Sr^{2+}$  premiers voisins  $111$  sont à  $3,44 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , et  
les six oxygènes premiers voisins  $100$  sont à  $1,98 \overset{\circ}{\text{Å}}$ , en moyenne.

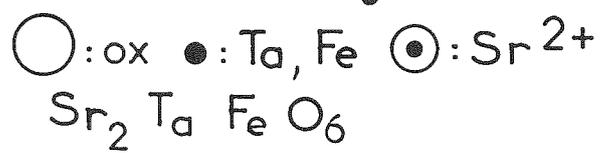
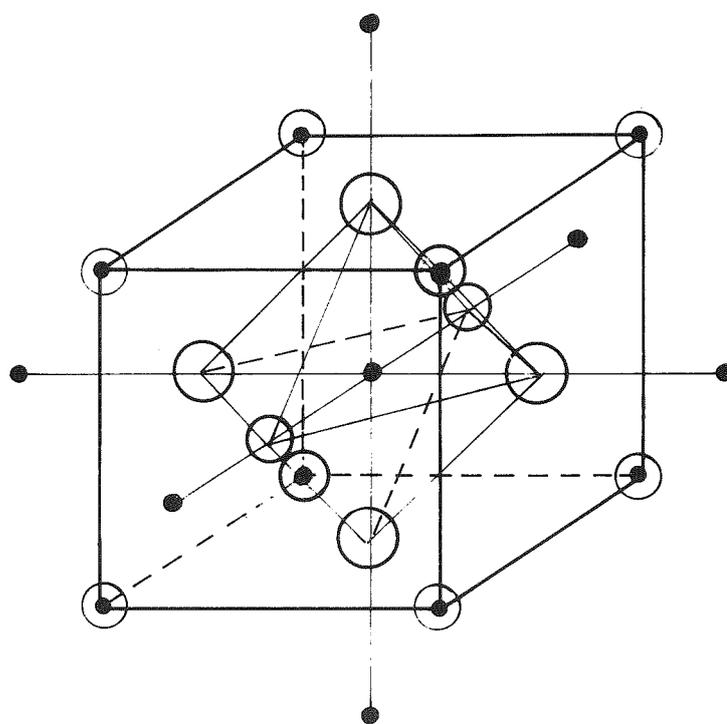


Figure 48

### III - PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### III - 1 - MESURE DE LA DIFFUSION

Les mesures de l'intensité diffusée sont faites sur des échantillons de poudre préparés à 1 400°C à partir du mélange des oxydes correspondants et non trempés. La radiation  $K\alpha$  du cuivre est utilisée et un monochromateur à lame de quartz est placé après l'échantillon ce qui élimine la diffusion Compton, en partie et la fluorescence du chrome et du fer.

La diffusion de l'air est éliminée en faisant le vide autour de l'échantillon. Les mesures se font en pas à pas,  $\Delta\theta = 1/100$  d°. L'intensité diffusée, normalisée par mesure de raies du nickel en poudre, est corrigée de la diffusion thermique par une courbe de la forme  $Ks^2$  ( $s = 4\pi \sin \theta/\lambda$ ). Ceci est valable en supposant que tous les facteurs de diffusion sont multiples d'un facteur de diffusion moyen.

Pour interpréter l'intensité diffusée, nous n'avons introduit que les paramètres d'ordre à courte distance concernant les quatre premiers voisinages. Nous avons tenu compte des écarts entre les distances oxygène - ion octaédrique, selon que l'ion octaédrique est un ion  $Ta^{5+}$  ou  $Fe^{3+}$ , ainsi que des écarts entre les distances  $Sr^{2+}$  - ion octaédrique. Selon les notations déjà utilisées, nous avons :  $\alpha_i = 1 - 2 p_{Ta-Fe,i}$  le paramètre d'ordre à courte distance, avec :

$p_{Ta-Fe,i}$  : probabilité d'avoir un ion  $Fe^{3+}$  à  $r_i$  sachant qu'on a un ion  $Ta^{5+}$  à l'origine

$\beta_i$  : coefficient d'effet de charge qui s'exprime par :

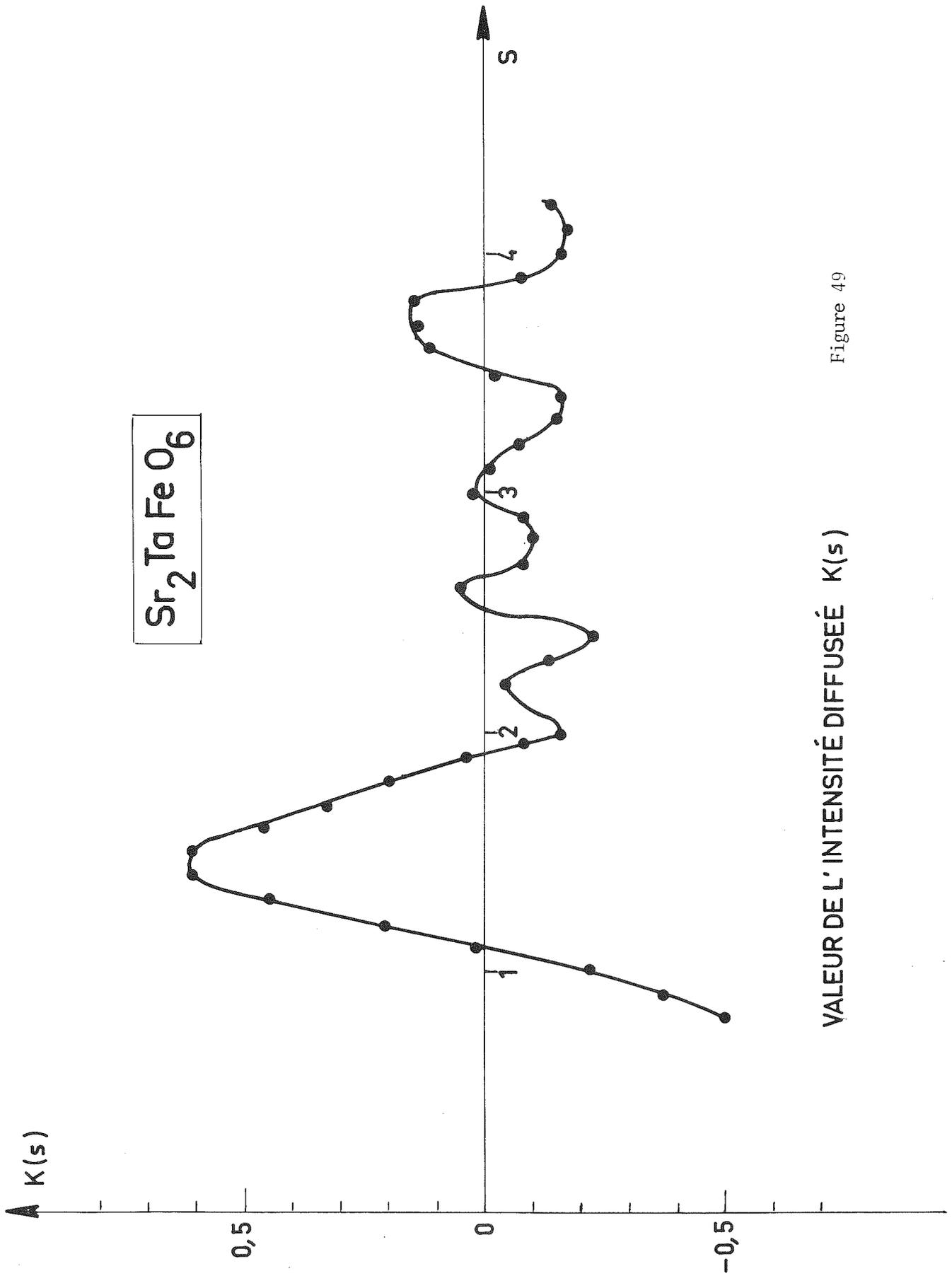
$$\beta_i = \frac{1}{\eta-1} (- (1 + \alpha_i) \epsilon_{Ta-Fe,i} + (1 + \alpha_i) \eta \epsilon_{Fe-Fe,i})$$

avec 
$$\eta = \frac{f_{Fe}}{f_{Ta}}$$

$C_i$  : nombre d'atomes dans la  $i$ ème couche

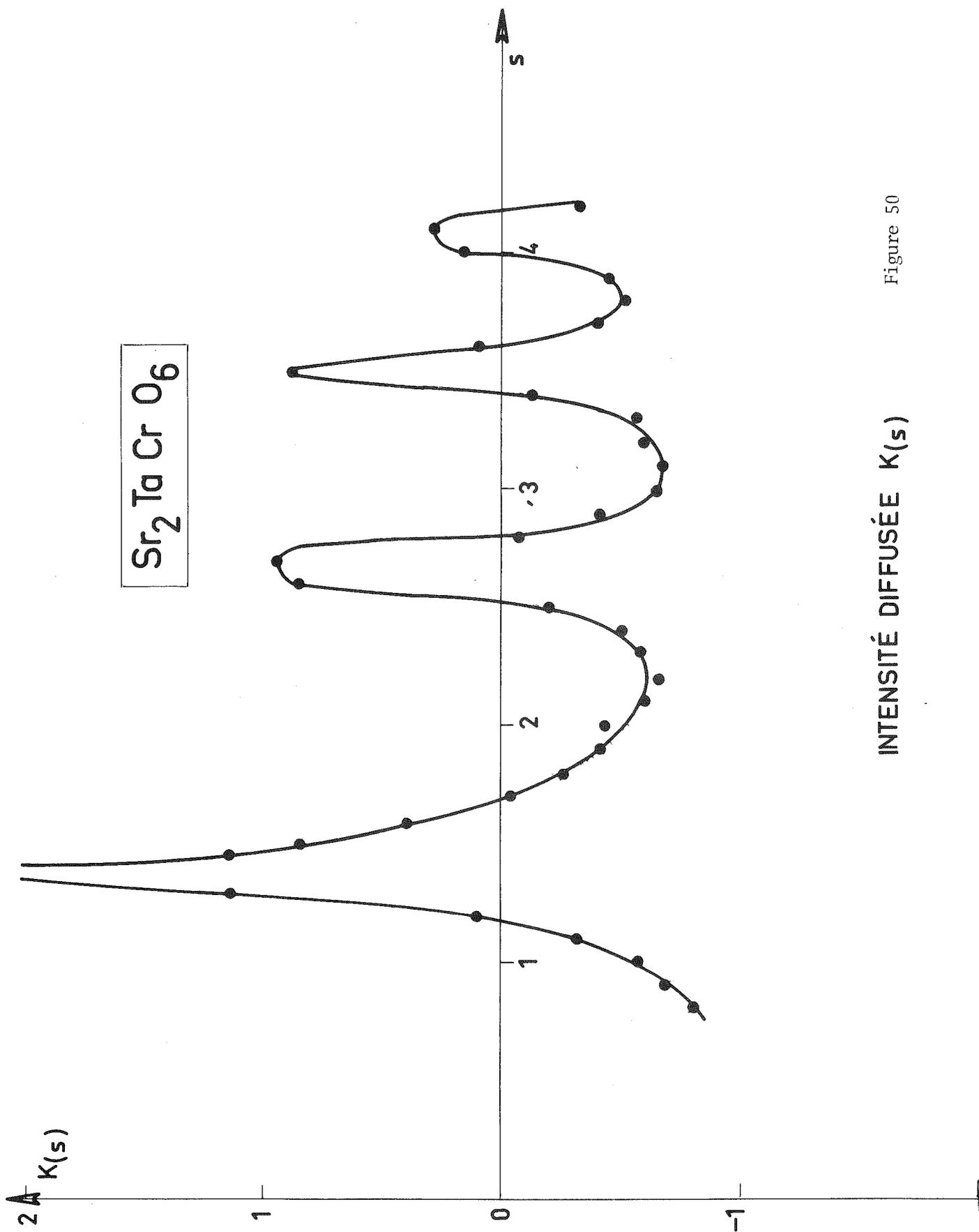
$$\epsilon_{Ta-Fe,i} = \frac{r_{Ta-Fe,i} - r_{moyen,i}}{r_{moyen,i}}$$

La fonction intensité diffusée normalisée et corrigée du fond continu de Laue s'écrit pour  $Sr_2TaFeO_6$  en poudre et pour  $N$  cations octaédriques :



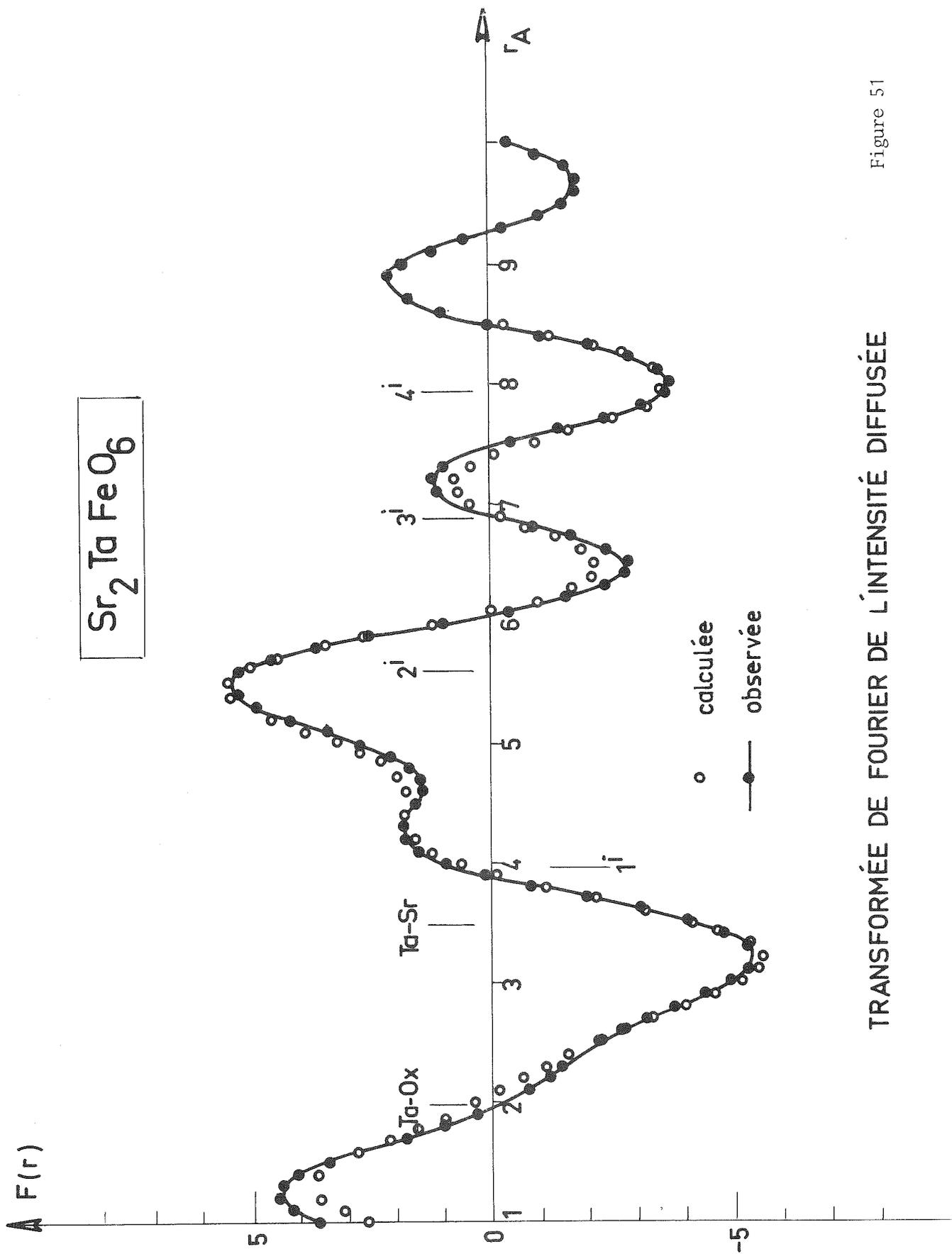
VALEUR DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE  $K(s)$

Figure 49



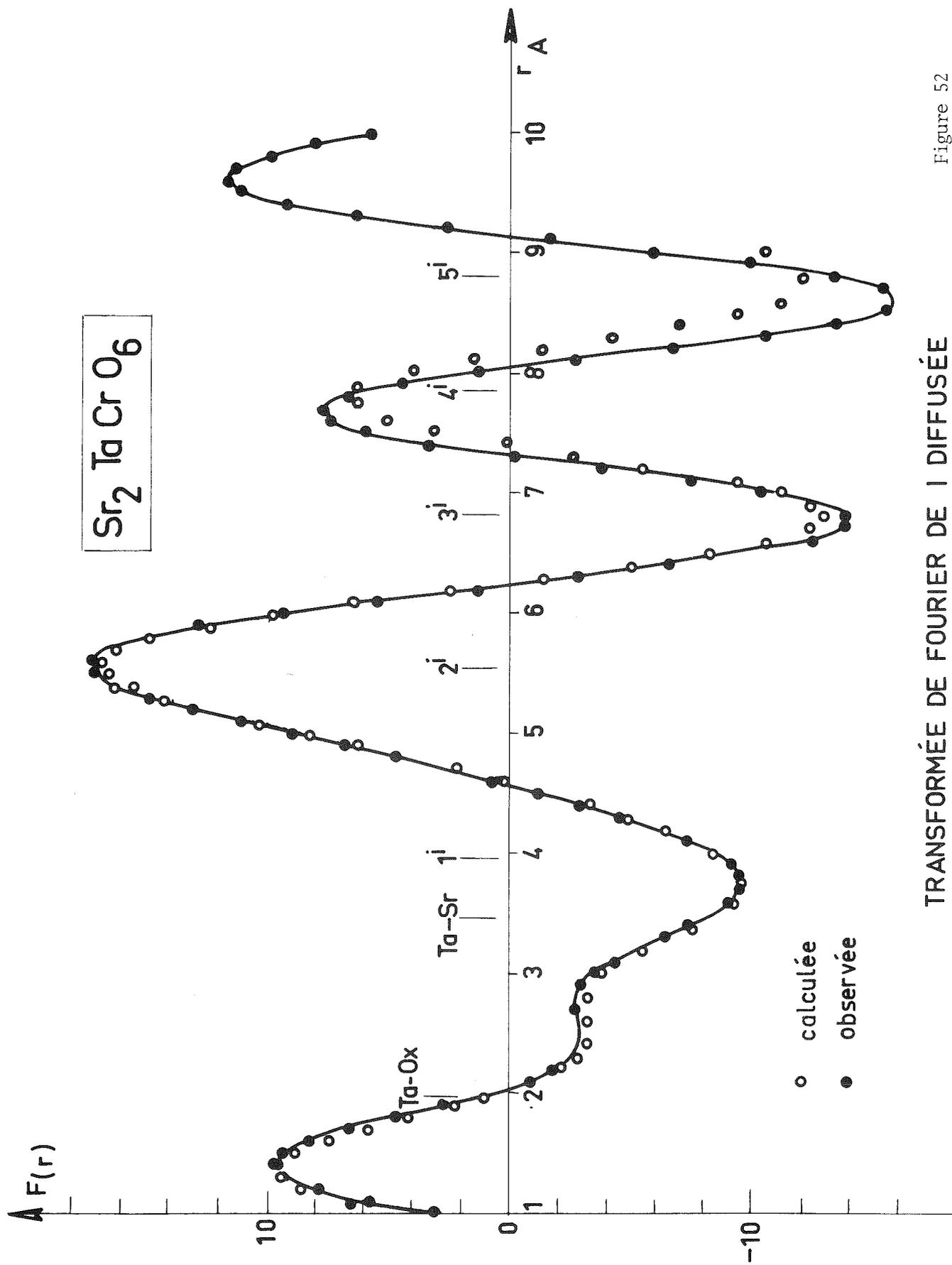
INTENSITÉ DIFFUSÉE  $K(s)$

Figure 50



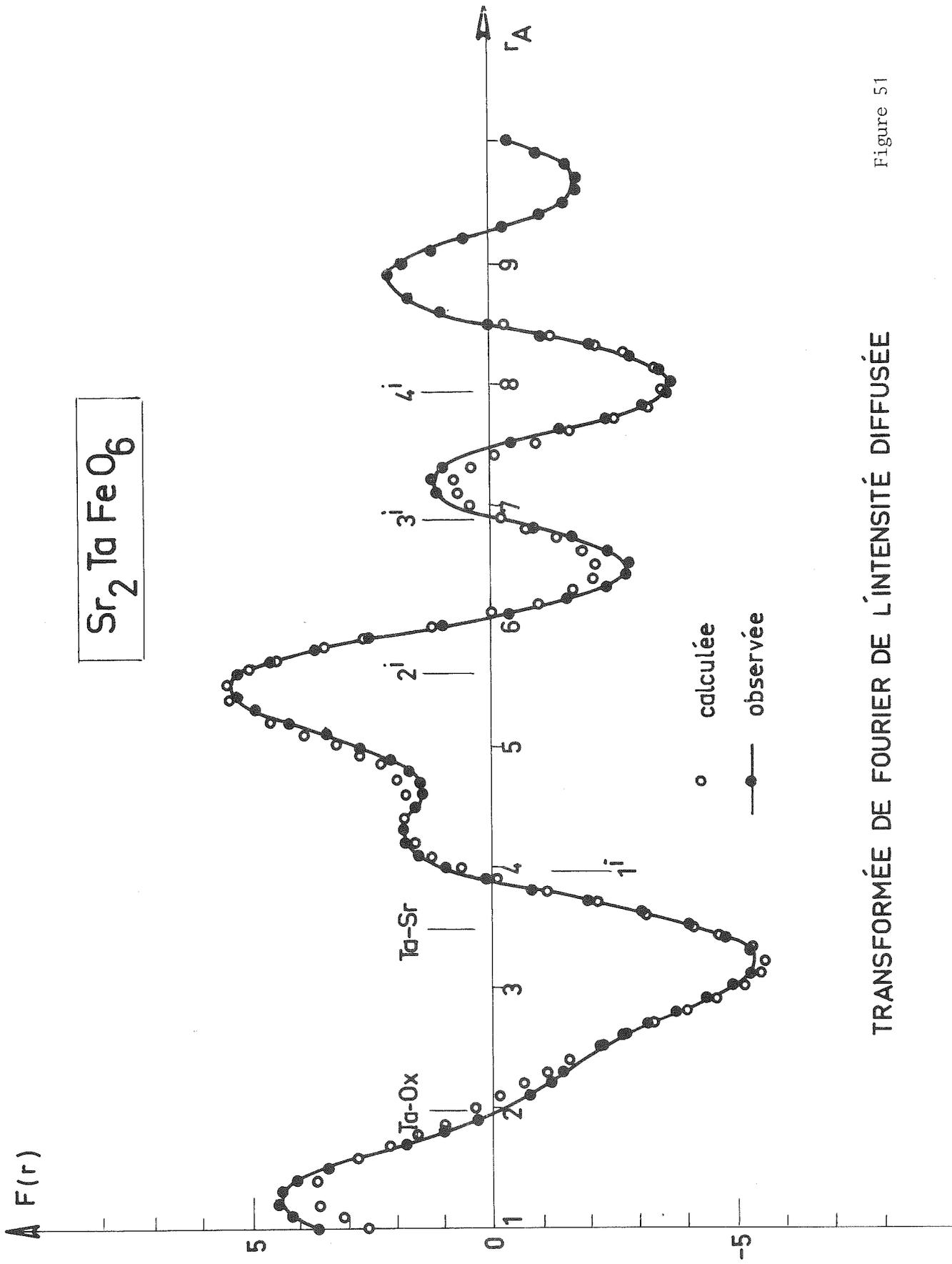
TRANSFORMÉE DE FOURIER DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE

Figure 51



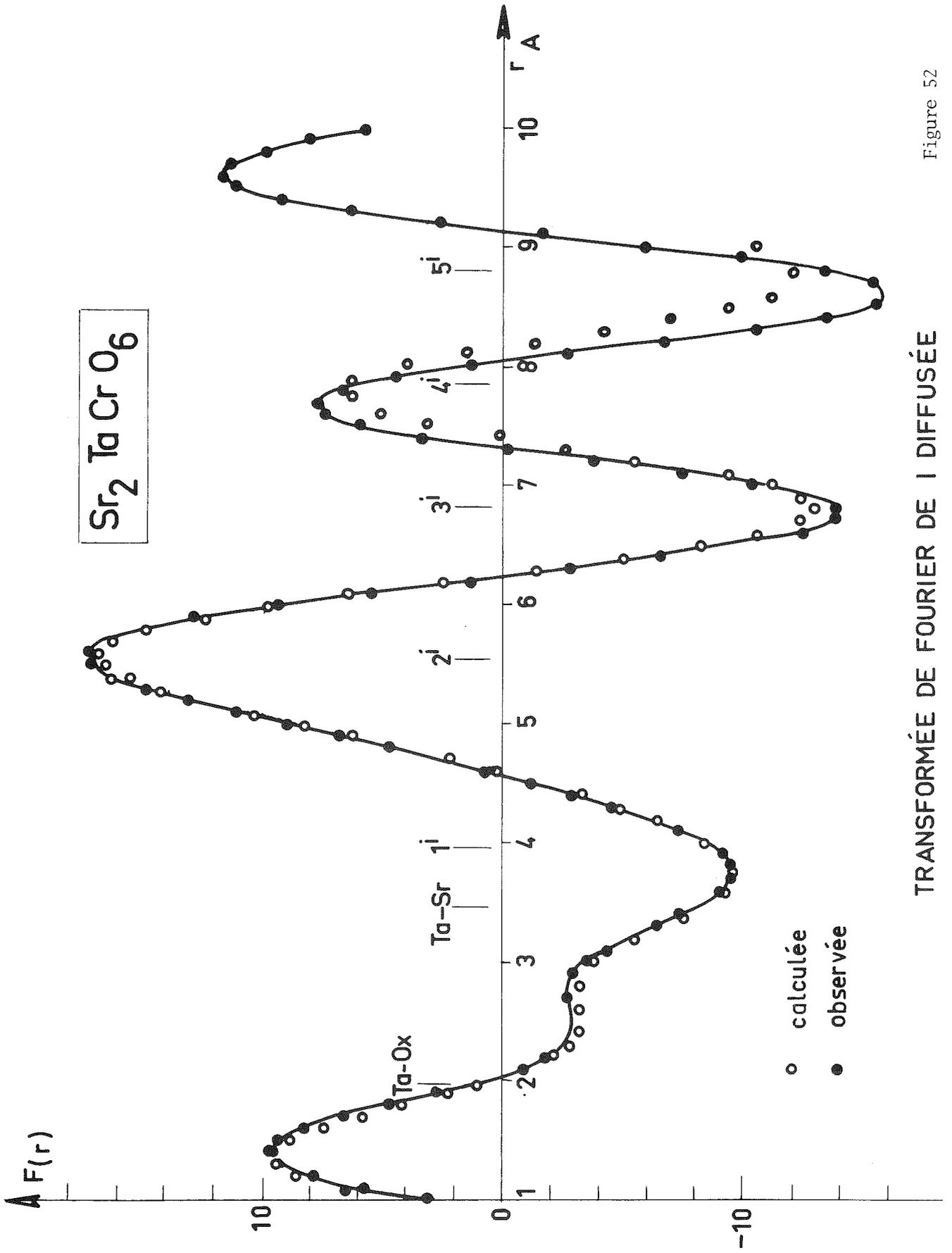
TRANSFORMÉE DE FOURIER DE I DIFFUSÉE

Figure 52



TRANSFORMÉE DE FOURIER DE L'INTENSITÉ DIFFUSÉE

Figure 51



TRANSFORMÉE DE FOURIER DE I DIFFUSÉE

Figure 52

$$K(s) = \frac{4 I(s)}{N(f_{Ta} - f_{Fe})^2} - 1 \quad (VI-1)$$

$$K(s) = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \alpha_i \frac{\sin(sr_i)}{sr_i} - \sum_{i=1}^{\infty} C_i \beta_i \left( \frac{\sin(sr_i)}{sr_i} - \cos(sr_i) \right) - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f_{Ox}}{f_{Ta} - f_{Fe}} \times 4 C_j \epsilon_{Ta-Ox} \left( \frac{\sin(sr_j)}{sr_j} - \cos(sr_j) \right) - \sum_{j=1}^{\infty} \frac{f_{Sr}}{f_{Ta} - f_{Fe}} \times C_j \epsilon_{Ta-Sr} \left( \frac{\sin(sr_j)}{sr_j} - \cos(sr_j) \right) \quad (VI-2)$$

K(s) est déterminée entre  $s = 0,8$  et  $s = 4,3 \text{ \AA}^{-1}$  (figures 49 et 50).

### III - 2 - RÉSULTATS

Par une méthode de moindres carrés, on ajuste les paramètres  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ,  $\epsilon_i$  de la fonction théorique  $F_2(r)$ , \*TF de (VI-2), en la faisant coïncider avec la fonction expérimentale  $F_1(r)$ , transformée de Fourier de l'expression (VI-1) (de K(s)).  $F_1(r)$  et  $F_2(r)$  ont été calculées entre 1,98 Å et 7,92 Å par pas de 0,05 Å (voir figures 51 et 52).

Les paramètres trouvés sont réunis dans le tableau VI-I suivant :

	$Sr_2TaFeO_6$	$Sr_2TaCrO_6$	$Sr_2TaCr$ ordonné NaCl
$\alpha_1(200)$	~ 0	- 0,31	- 1
$\alpha_2(220)$	+ 0,17	+ 0,44	+ 1
$\alpha_3(222)$	+ 0,03	- 0,475	- 1
$\alpha_4(400)$	- 0,16	~ 0	+ 1
$\beta_1(200)$	0,022	+ 0,025	
$\beta_2(220)$	- 0,004	- 0,006	
$\epsilon_{Ta-Sr}(111)$	+ 0,0025	0,0025	
$\epsilon_{Ta-Ox}(100)$	- 0,03	- 0,066	

\*TF = transformée de Fourier

### IV - DISCUSSION

Plusieurs recuits avec diminution lente en température n'ont pas permis d'améliorer l'ordre des cations des deux composés. Dans le cas de  $Sr_2TaFeO_6$ , les paramètres obtenus sont ceux d'un arrangement presque totalement désordonné ( $\alpha_1 = 0$ ), la

valeur de  $\alpha_4$  est incertaine, l'affinement n'ayant pas été prolongé assez loin en r. Dans  $\text{Sr}_2\text{TaCrO}_6$ , l'arrangement local tend plutôt vers une structure ordonnée de type "NaCl". Dans les deux cas, les valeurs mesurées de  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  sont nettement plus faibles que dans l'état ordonné ; c'est une situation inhabituelle pour des composés ioniques. Dans les exemples  $\text{Fe}_5\text{LiO}_8$ , spinelle,  $\text{FeLiO}_2$  "NaCl", rutil, on trouve des valeurs fortes pour les  $\alpha$  en phase désordonnée car ces structures peuvent se décomposer en figures locales peu connectées entre elles ; cette possibilité est apparemment exclue dans la structure pérovskite ; par exemple, un paramètre  $\alpha_1$  peu différent de - 1 entraînerait un ordre étendu sur un grand nombre de mailles. Si l'on ne s'occupe que des interactions entre premiers voisins, il est évident que du point de vue de l'énergie électrostatique coulombienne, la phase désordonnée est très défavorisée puisque les liaisons  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ta}^{5+}-\text{Ta}^{5+}$ , très répulsives, constituent la moitié des liaisons premiers voisins et sont inexistantes dans la phase ordonnée. Il faudrait cependant tenir compte des ions plus éloignés, des distorsions locales ainsi que d'autres interactions : polarisation des ions par exemple ; c'est ce que nous allons calculer.

Remarque : Les déplacements dont nous avons tenu compte sont ceux qui sont corrélés à l'occupation Ta ou Fe (ou Cr) d'un site ; ils donnent une diffusion "du premier ordre" c'est-à-dire qui intervient par  $S\epsilon_i$  dans  $SK(s)$  (on mentionne  $S.K(s)$  plutôt que  $K(\vec{s})$  car il s'agit de fonctions radiales ; à trois dimensions  $K(s)$  est du premier ordre en  $\vec{s} \cdot \vec{\epsilon}_i$ ). On peut se demander si ces pérovskites ne présentent pas d'autres déplacements, analogues à ceux observés par Comès dans plusieurs de ces composés ; par exemple  $\text{KNbO}_3$  (Comès, 1973). N'ayant pas de monocristaux, nous n'avons pas résolu directement cette question. Toutefois, de tels déplacements devraient donner une diffusion du "deuxième ordre" en  $S^2\epsilon_i\epsilon_j$  dans  $SK(s)$  (ou en  $(\vec{S}\vec{\epsilon}_i) (\vec{S}\vec{\epsilon}_j)$  dans  $K(s)$  (Patrat, Brunel, de Bergevin, 1974). Si une telle diffusion existait, le fait de ne pas en tenir compte devrait créer des zones de désaccord entre fonctions transformées de Fourier théorique et expérimentale, dans l'espace direct, ce qui ne semble pas le cas, figure (51) et figure (52) ; dans un autre cas, nous avons observé un désaccord flagrant quand nous négligions ce terme (Patrat et al., 1974), mais il est vrai que les mesures étaient faites sur monocristaux. Nous pouvons conclure que si de telles diffusions existent dans ces composés, elles doivent être trop faibles pour perturber les paramètres que nous avons mesuré.

## V - ÉNERGIE INTERNE

Profitant du fait que la phase désordonnée à grande distance l'est aussi presque totalement à courte distance (sauf  $\alpha_2 = + 0,17$ ), dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{TaFeO}_6$ , nous avons essayé d'expliquer la stabilité de l'état désordonné par un calcul d'énergie interne d'origine électrostatique, en incluant les déplacements et la polarisation des ions.

Pour le calcul de l'énergie nous avons utilisé le modèle de charges ponctuelles et de dipôles ponctuels qui avait déjà permis d'expliquer avec succès les surstructures dans les composés à structure "NaCl" (Brunel, de Bergevin, Gondrand, 1972).

### V - 1 - ÉNERGIE ÉLECTROSTATIQUE COULOMBIENNE

Du point de vue de l'énergie d'ordre, tout se passe comme si l'on ordonnait ou désordonnait deux charges + 1 et - 1, remplaçant respectivement les ions  $Ta^{5+}$  et  $Fe^{3+}$ . Donc l'énergie d'ordre est l'énergie de Madelung d'un réseau NaCl (surstructure de type NaCl) de charges + 1 et - 1 et de maille  $2a$  c'est-à-dire  $1,747 \frac{e^2}{a}$  avec  $r_0$  distance entre proches voisins  $3,98 \text{ \AA}$  soit :  $147 \text{ Kcal/mole}$ . Le gain d'entropie dans la phase désordonnée est de toute façon beaucoup plus faible (de l'ordre de quelques Kcal/mole à l'ambiante) et la phase désordonnée ne devrait pas exister, si l'on ne tenait compte que de cette énergie. (voir Appendice II).

### V - 2 - ÉNERGIE DE POLARISATION, STRUCTURE ORDONNÉE

On remarque que les ions oxygènes sont polarisés dans la phase ordonnée par les liaisons  $Fe^{3+}-Ox-Ta^{5+}$ . L'énergie de polarisation est donnée par la relation  $W_{pol} = \frac{1}{2} \sum_i \vec{m}_i \cdot \vec{E}_{c,i}$  (Brunel et al., 1972) dans laquelle  $\vec{m}_i$  est le dipôle en  $i$  et  $\vec{E}_{c,i}$  est le champ créé par les autres charges sur l'ion  $i$ . Pour la structure ordonnée, la valeur  $\vec{m}_i$  du dipôle en  $i$  dépend des autres dipôles et une méthode "self-consistent" due à Kingsbury (1968) permet de la calculer. Le champ au centre de l'ion  $Sr^{2+}$ , lui aussi facilement polarisable, est nul par symétrie pour le champ des ions  $O^{\bar{}}$  et par l'arrangement des charges autour de  $Sr^{2+}$  pour les ions  $Ta^{5+}$ ,  $Fe^{3+}$  (figure 53), donc seuls les dipôles oxygènes interviennent. Plaçons au centre de chaque oxygène un dipôle unité  $P_{(u)} = 1 \text{ e.A.}$  Calculons le champ créé par ces dipôles en  $i$ , on a :

$$\vec{m}_i = A \vec{P}_{(u)} = \alpha (\vec{E}_{c,i} + A \vec{E}_{d,i})$$

avec  $\alpha = 2,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$  (Tessman, Kahn, Shokley, 1953), polarisabilité de l'oxygène. Le calcul est fait grâce à un programme déjà utilisé (Brunel et al., 1969, 1972). On obtient les champs :

$$E_c = 5,4 \cdot 10^{10} \text{ V/m (champ dû aux charges)}$$

$$E_d = - 6,45 \cdot 10^{10} \text{ V/m (champ des dipôles unité)}$$

et  $A = 0,43$

soit une énergie interne  $\frac{1}{2} N \vec{m} \vec{E}_c = 160 \text{ Kcal/mole}$  liée à ces champs.

L'énergie de liaison de la phase ordonnée est donc de : 307 Kcal/mole.

Nous remarquons que l'interaction dipôle-dipôle représente la moitié de l'énergie de polarisation de la phase ordonnée.

### V - 3 - ÉNERGIE DE POLARISATION DE L'ÉTAT TOTALEMENT DÉSORDONNÉ

#### I - EXPRESSION

La valeur d'un dipôle dépend de son environnement en charges et en dipôles et varie lorsque cet environnement varie, comme c'est le cas dans l'état désordonné. De plus, le champ sur les ions  $\text{Sr}^{2+}$  n'est plus nul et ceux-ci se polarisent aussi (les polarisabilités des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$  sont très faibles).

L'expression de l'énergie est comme précédemment :

$$W = \frac{1}{2} \sum_a \vec{m}_a \vec{E}_{c,a} = \frac{1}{2} \sum_a \alpha_a \vec{E}_{t,a} \vec{E}_{c,a}$$

avec  $\vec{E}_{t,a}$  : champ au point a, des charges et des dipôles entourant ce point.

On a :

$$\vec{m}_a = \alpha_a \vec{E}_{t,a} = \alpha_a \sum_i \vec{A}_{ai} e_i + \alpha_a \sum_{b \neq a} P_{ab} \vec{m}_b \quad (\text{VI-3})$$

Le premier terme est le champ des charges, le deuxième, le champ des dipôles.

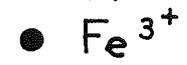
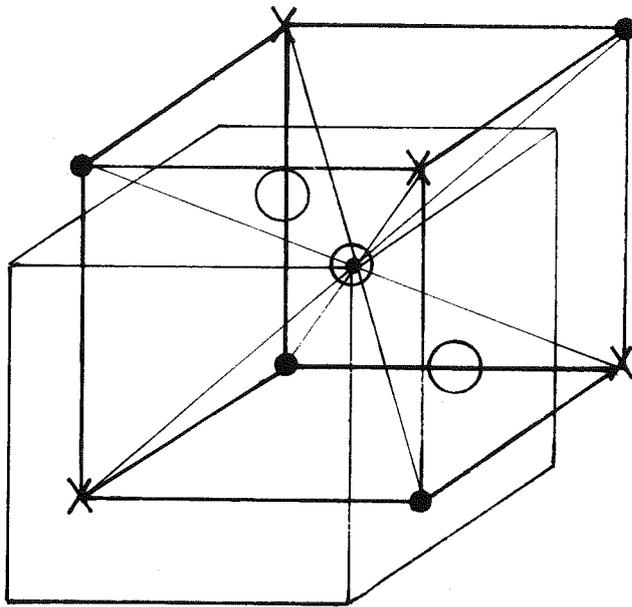
i, j, k, décrit les positions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ta}^{5+}$  (le champ des autres charges est nul).

a, b, c, d, décrit les positions des oxygènes et strontium.

$\vec{A}_{ai}$  est le champ créé en a par une charge placée en i :  $\frac{\vec{r}_{ai}}{r_{ai}^3}$

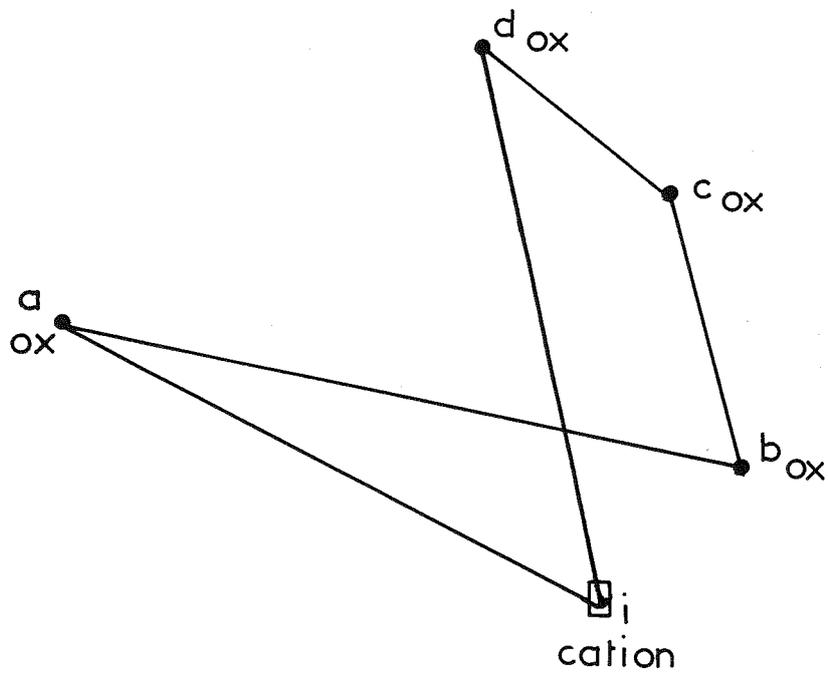
$e_i$  : la charge + 1 ou - 1 selon que l'on a  $\text{Ta}^{5+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$

$P_{ab}$  : tenseur d'ordre 2, qui permet d'exprimer le champ  $\vec{E}_a$  créé en a par



*Environnement en ion  $\text{Ta Fe}$  avec un ordre hypothétique 'Na cl'.*

Figure 53



$a, b, c, d = \text{anions } O^{2-} \text{ ou } Sr^{2+}$   
 $i, j, k = \text{cations Ta, Fe,}$

Figure 54

un dipôle  $\vec{m}_b$  placé en b.

C'est un tenseur symétrique.

$$\vec{E}_a = \left( \frac{3\vec{m}_b \vec{r}_{ab}}{r_{ab}^5} \vec{r}_{ab} - \frac{\vec{m}_b}{r_{ab}^3} \right) = P_{ab} \vec{m}_b$$

$\vec{m}_b$  est également donné par une relation de type (VI-3). Si l'on reporte sa valeur dans l'équation (VI-3), de la même façon, nous avons :

$$\vec{m}_a = \alpha_a \sum_i \vec{A}_{ai} e_i + \alpha_a \alpha_b \sum_b \sum_j P_{ab} \vec{A}_{bj} e_j + \alpha_a \alpha_b \sum_b \sum_c P_{ab} P_{bc} \vec{m}_c$$

L'énergie, donnée par  $\frac{1}{2} \sum_a \vec{m}_a \vec{E}_{C,a}$ , avec :

$$\vec{E}_{C,a} = \sum_k \vec{A}_{ak} e_k, \text{ le champ des charges,}$$

s'écrit

$$W = \frac{1}{2} \sum_a (\alpha_a \sum_i \vec{A}_{ai} e_i \sum_k \vec{A}_{ak} e_k + \alpha_a \alpha_b \sum_b \sum_j P_{ab} \vec{A}_{bj} e_j$$

$$\sum_k \vec{A}_{ak} e_k + \alpha_a \alpha_b \alpha_c \sum_b \sum_{c \neq b} P_{ab} P_{bc} \sum_j \sum_k \vec{A}_{cj} \vec{A}_{ak}$$

$$e_j e_k + \alpha_a \alpha_b \alpha_c \alpha_d \sum_{b \neq a} P_{ab} \sum_{c \neq b} P_{bc} \sum_{d \neq c} P_{cd} \sum_j \sum_k \vec{A}_{dj} \vec{A}_{ak} e_j e_k + \dots$$

Nous avons exprimé, dans cette expression de l'énergie,  $\vec{m}_c$  et tous les dipôles qui apparaissent successivement de la même façon que  $\vec{m}_a$  et  $\vec{m}_b$ .

Considérons la somme  $\sum_i \sum_k \vec{A}_{ai} \vec{A}_{ak} e_i e_k$  ; les termes pour lesquels i et k sont différents vont s'annuler pour l'état totalement désordonné car il apparaîtra toujours avec des probabilités égales deux configurations où les valeurs de  $e_j e_k$  seront opposées. Seuls les facteurs du type  $A_{aj}^2 e_j^2$  subsistent donc dans la première sommation. Il en est de même pour les termes d'ordre suivant. L'énergie due à la polarisation des N ions oxygènes par exemple ne dépend donc pas des charges qui les entourent mais uniquement des positions de ces charges et sera donnée par :

$$W_{\text{pol,Ox}} = \frac{1}{2} N \alpha_{\text{Ox}} (\sum_j \vec{A}_{aj}^2 + \alpha_b \sum_b \sum_j P_{ab} \vec{A}_{bj} \vec{A}_{aj} + \alpha_b \alpha_c \sum_b \sum_{c \neq b} \sum_j P_{ab} P_{bc} \vec{A}_{aj} \vec{A}_{cj} + \dots \quad (\text{voir Appendice III})$$

$\alpha_b, \alpha_c$  prennent selon les points les valeurs  $\alpha_{\text{Ox}}, \alpha_{\text{Sr}}$ . On peut écrire une expression

équivalente pour  $W_{\text{pol,Sr}}$ . Un terme d'ordre trois est représenté schématiquement figure 54. Les sommets du polygone décrivent les positions de la structure.

Le terme d'ordre zéro correspond aux interactions charges-dipôles, les termes suivants correspondent aux interactions dipôles-dipôles. On peut penser avant tout calcul que la série convergera puisque le rapport d'un terme au suivant est en  $\frac{\alpha}{r^3}$ .

## II - CALCULS (voir Appendice IV)

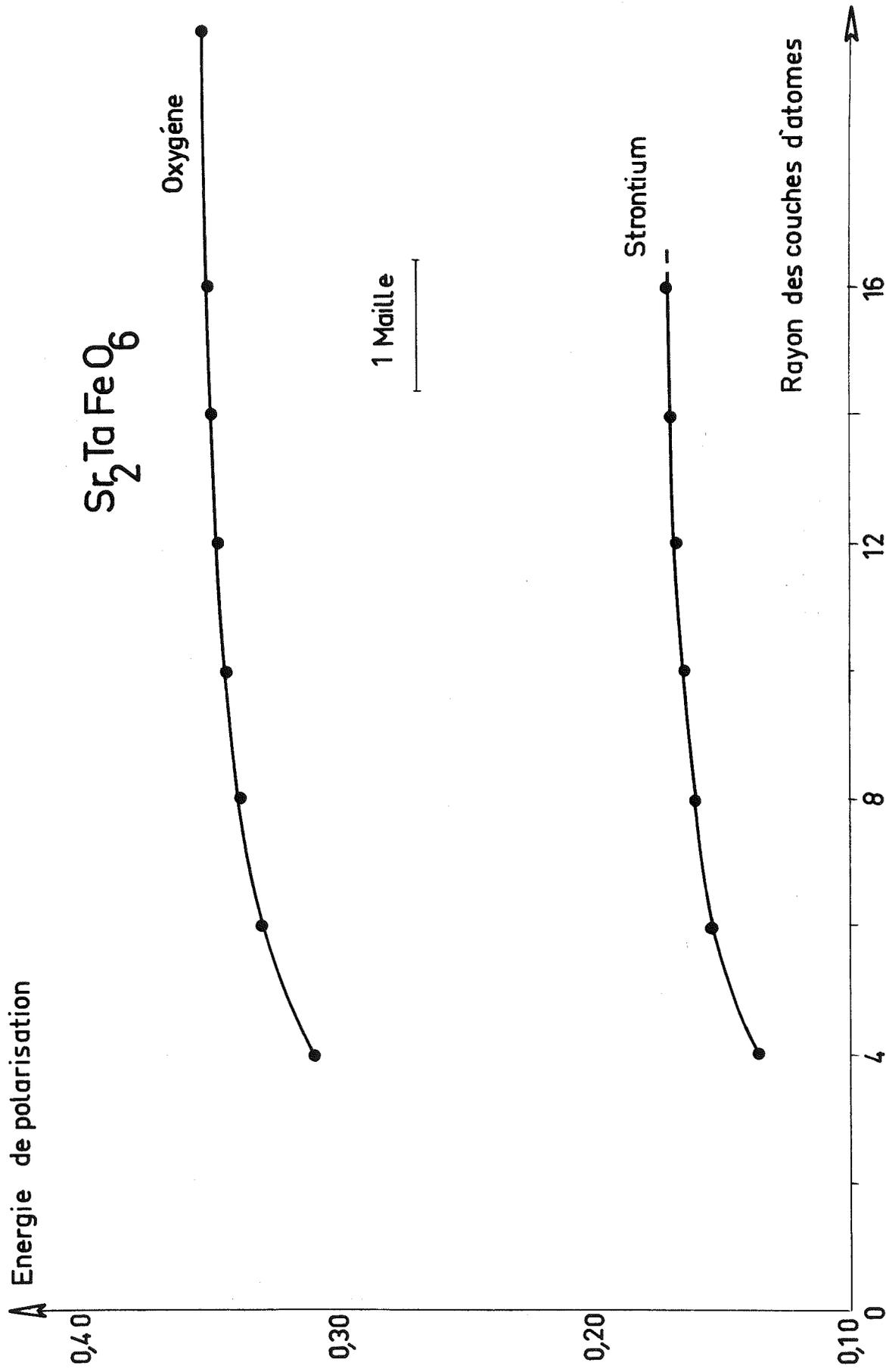
Ils ont été effectués sur un ordinateur CDC 6600 (Halle aux Vins). Le calcul des termes du premier ordre est très simple et rapide ; pour les suivants, il devient de plus en plus long aussi avons-nous dû introduire, pour gagner du temps, les plans de symétrie passant par les anions, ce qui complique beaucoup les programmes. Même avec cet artifice, nous n'avons pu calculer au-delà du troisième ordre (figure 58). Les temps de calcul atteignent 10 minutes par point pour les derniers points. Le calcul de chacun des termes du développement est effectué sur des couches sphériques. En augmentant le rayon de celles-ci on essaye d'atteindre la convergence et ceci autour des anions et autour des strontiums (voir figures 55, 56, 57, 58). Le développement de l'énergie constitue une série alternée. Les valeurs absolues des extrapolations des différents termes sont reportées figure 59. Les calculs étant effectués jusqu'au troisième ordre, l'énergie de polarisation est de :

$(0,354 - 0,287 + 0,187 - 0,048) \times 1231 = 253 \text{ Kcal/mole}$  pour l'énergie de polarisation des anions. (1231 : constante due aux unités).

Pour celle des strontiums :

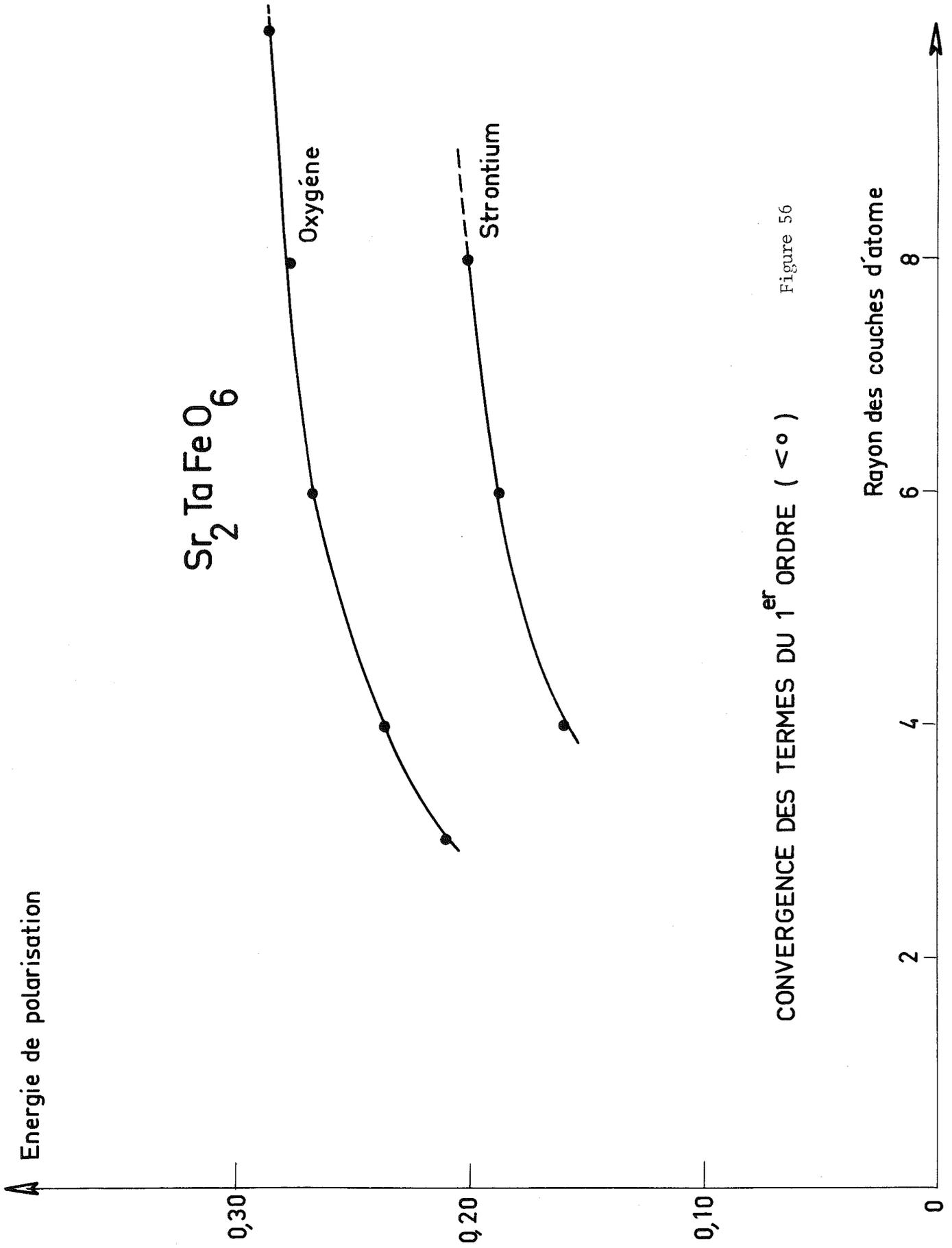
$(0,173 - 0,212 + 0,156 - 0,041) \times 273 = 21 \text{ Kcal/mole}$ .

L'extrapolation au terme suivant anions, strontiums, (figure 59), entraîne une augmentation d'environ 15 Kcal/mole soit une énergie de polarisation totale de : 289 Kcal/mole. L'énergie de polarisation de la phase désordonnée est donc beaucoup plus importante que celle de la phase ordonnée qui était de 160 Kcal/mole. Ce résultat peut sembler paradoxal étant donné que le nombre de premiers voisinages très polarisants, pour l'anion oxygène, Fe-Ox-Ta, est deux fois plus élevé dans l'état ordonné que dans l'état désordonné. Mais pour l'état désordonné, il existe certainement des configurations de cations autour d'un oxygène très polarisantes pour celui-ci à cause des voisins éloignés.



CONVERGENCE DES TERMES D'ORDRE 0 ( $>0$ )

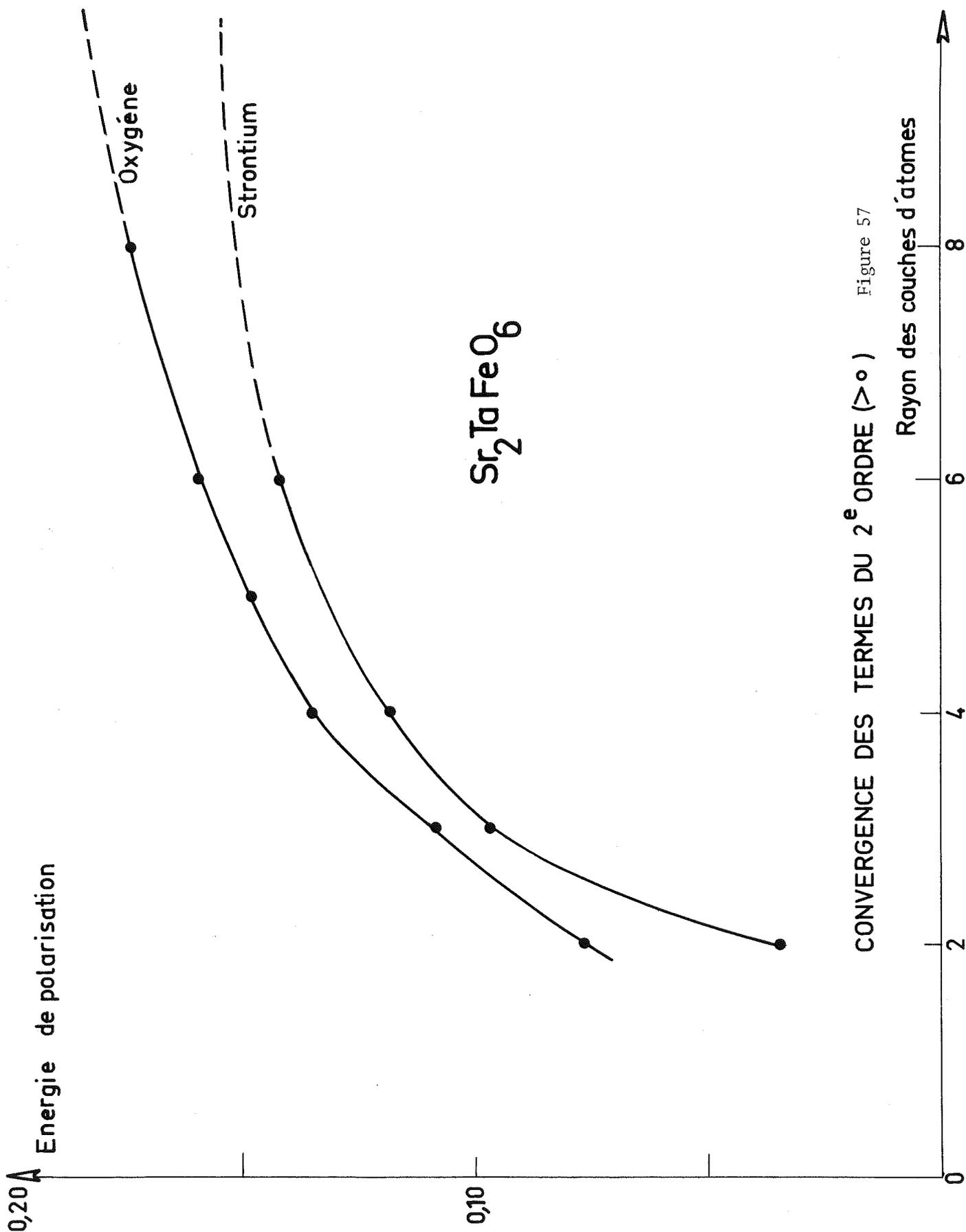
Figure 55

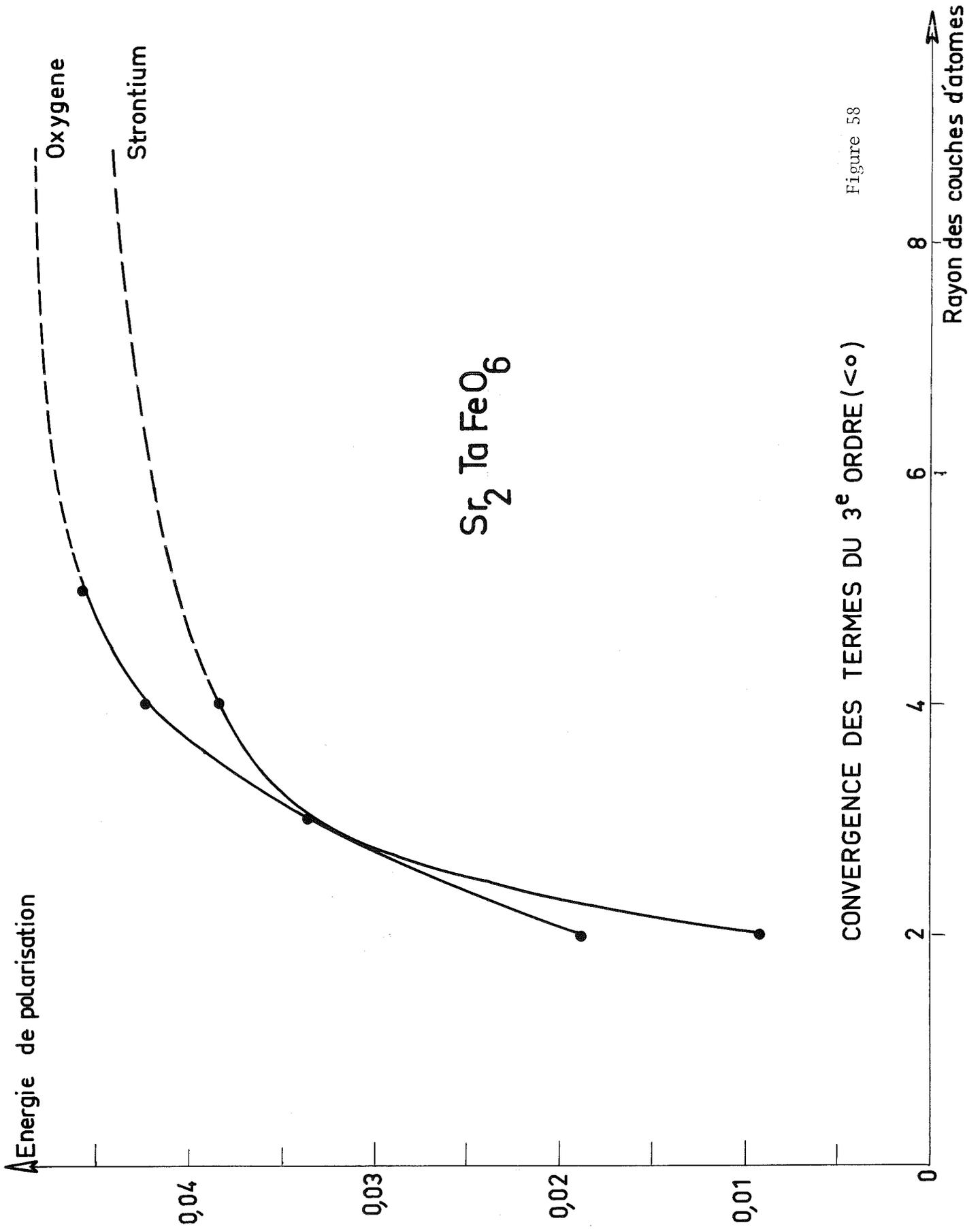


CONVERGENCE DES TERMES DU 1<sup>er</sup> ORDRE ( <math>\epsilon^0</math> )

Figure 56

Rayon des couches d'atome





CONVERGENCE DES TERMES DU 3<sup>e</sup> ORDRE (<math>\langle \circ \rangle</math>)

Figure 58

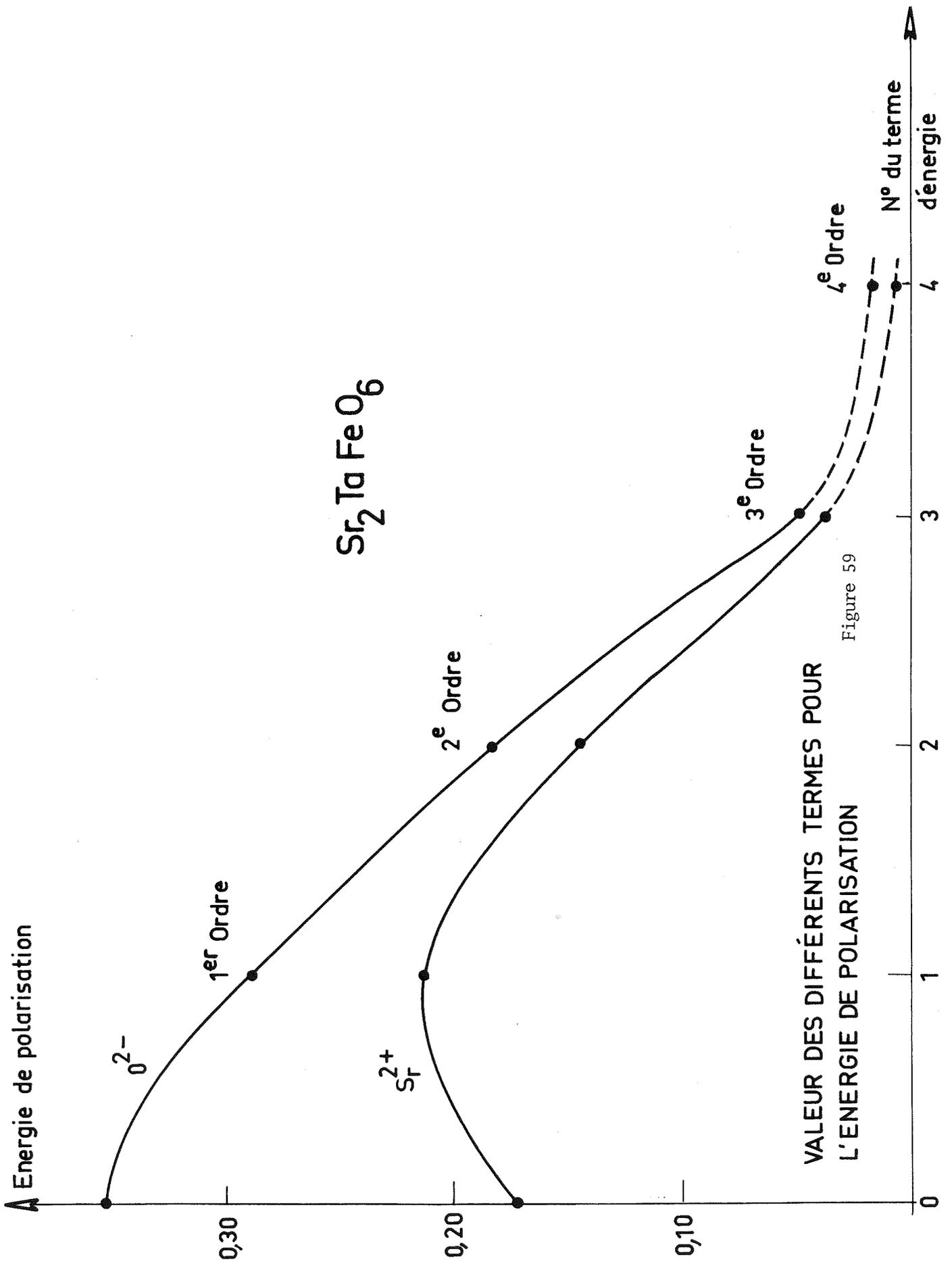


Figure 59

Si l'on additionne l'énergie coulombienne pour des ions en position idéale et l'énergie de polarisation des anions et des ions  $\text{Sr}^{2+}$ , l'état ordonné reste encore plus favorable de 18 Kcal/mole environ que l'état désordonné.

#### V - 4 - ÉNERGIE DE DÉPLACEMENT

Dans le cas de la structure ordonnée, les anions sont sur une position avec paramètre et peuvent se rapprocher des ions  $\text{Ta}^{5+}$  plus chargés pour diminuer l'énergie électrostatique. Cela est aussi possible dans la structure désordonnée mais pour la moitié des oxygènes seulement (ceux qui sont sur une liaison Ta-Ox-Fe).

##### A - STRUCTURE ORDONNEE DE TYPE NaCl POUR LES CATIONS

Le seul déplacement possible est celui de l'anion  $\text{O}^{2-}$  qui se rapproche de  $\text{Ta}^{5+}$ . Ne pouvant déterminer le paramètre de l'oxygène dans  $\text{Sr}_2\text{TaFeO}_6$ , puisque la structure ordonnée n'existe pas, nous l'avons déterminé dans le composé ordonné  $\text{Sr}_2\text{SbFeO}_6$  qui présente le type de surstructure NaCl décrite (Nomura et al., 1962). Nous avons mesuré les rapports d'intensité de raies de surstructure sur un échantillon de poudre, à la longueur d'onde  $\text{K}\alpha$  du cuivre, avec le monochromateur après l'échantillon pour éliminer la fluorescence du fer. Dans deux rapports sur trois, l'intensité des réflexions varie en sens inverse pour une variation  $\Delta u$  du paramètre de l'oxygène ( $\frac{111}{311}$  et  $\frac{111}{331}$ ). La variation  $\Delta u$  moyenne du paramètre de l'oxygène est de - 0,003 par rapport au paramètre idéal  $u = 0,250$ . La précision est difficile à estimer mais une dispersion de 30 % sur les variations  $\Delta u$  du paramètre est observée. On peut supposer que le paramètre est déterminé par le rayon de l'ion  $5+$  (comparé au rayon de l'ion  $3+$ ). La distance Sb-Ox trouvée avec  $u$  déterminé est 1,95<sub>5</sub> Å. En prenant la somme des rayons ioniques  $\text{Sb}^{5+}$  et  $\text{O}^{2-}$  et en considérant pour l'oxygène un environnement de deux cations (Shannon et Prewitt, 1969), nous obtenons une distance Sb-Ox de 1,96 Å en bon accord avec la valeur expérimentale.

Le rayon ionique de  $\text{Sb}^{5+} = 0,61$  Å est plus petit que celui de  $\text{Ta}^{5+} = 0,64$  Å. La variation de paramètre serait de l'ordre de  $r_{\text{Ta}^{5+}} - r_{\text{Sb}^{5+}}$  ce qui donnerait un déplacement pratiquement nul pour l'oxygène dans  $\text{Sr}_2\text{TaFeO}_6$ . L'énergie de déplacement est donc nulle.

##### B - STRUCTURE DESORDONNEE

Dans ce cas, les distances  $\text{Ta}^{5+}-\text{Ta}^{5+}$  et  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$  sont différentes des distances  $\text{Ta}^{5+}-\text{Fe}^{3+}$  ce qui est impossible dans la structure ordonnée. Si l'on admet

que les distances  $Fe^{3+}-Fe^{3+}$  et  $Ta^{5+}-Ta^{5+}$  sont les mêmes (répulsions identiques) et plus longues que les distances  $Ta^{5+}-Fe^{3+}$ , la valeur  $\beta_{(200)}$  expérimentale donne un gain d'énergie électrostatique de 10 Kcal/mole. Nous nous sommes limités aux interactions entre premiers voisins cations-cations. Pour les interactions premiers voisins cations-anions, nous avons utilisé la valeur  $\epsilon_{Ta-Ox}$  mesurée. En supposant que l'oxygène s'éloigne d'un ion  $Fe^{3+}$  de la même façon qu'il se rapproche d'un ion  $Ta^{5+}$  le gain d'énergie dû aux variations des distances cation-oxygène est de 60 Kcal/mole.

### C - REMARQUES

1°) Les mesures, pour la phase désordonnée, comparées aux hypothèses faites pour la phase ordonnée NaCl indiquent un déplacement important de l'oxygène pour le cas désordonné. Ceci peut s'expliquer car en moyenne, trois oxygènes seulement se rapprochent d'un ion  $Ta^{5+}$  dans le cas désordonné au lieu de six dans le cas ordonné. Cependant, l'application de  $\epsilon_{Ta-Ox}$  au calcul de la distance Ta-Ox conduit à une distance beaucoup plus faible que celle présumée pour le cas ordonné (1,92 Å cf. à 1,99 Å).

2°) Dans la même série de composés, la somme des rayons ioniques :  $(r^{5+} + 2r^{2-} + r^{3+})$ , pour les pérovskites ordonnées, est légèrement inférieure à la moitié de la maille ordonnée tandis que pour le cas désordonné cette somme est toujours supérieure à la maille correspondante (tableau VI-II).

$B^{3+}-A^{5+}$	$r^{5+}+2r^{2-}+r^{3+}$ Å	Maille Å	
In - Re	4,01	4,035(x2)	0
Cr - Sb	3,925	3,931(x2)	0
Sb - Fe	3,96	3,958(x2)	0
Ta - Fe	3,985	3,96	D
Cr - Nb	3,955	3,942	D
Ga - Nb	3,96	3,946	D

Ainsi, dans ce dernier cas, les ions sont plus "serrés" sur cette même chaîne. Cette constatation amène à penser que la maille de la structure ordonnée est plus grande que la maille de la structure désordonnée, ce qui dans le cas de  $Sr_2TaFeO_6$  favorise encore l'énergie interne de cette dernière.

D - CONCLUSION

Tableau VI-III

Energie	Ordre	Désordre total
Ordre	147 Kcal/mole	
Polarisation	160 Kcal/mole	289 Kcal/mole
Déplacements cations	~ 0	10 Kcal/mole
anions		60 Kcal/mole
	307 Kcal/mole	359 Kcal/mole

Le bilan total d'énergie (tableau VI-III) : ordre, polarisation, déplacements, est de 52 Kcal/mole en faveur de la phase désordonnée, cette valeur semble importante mais les incertitudes sur les énergies de déplacement ne sont pas connues. Seule l'énergie due à  $\beta_{(200)}$  contribue sûrement à stabiliser la phase désordonnée.

On sait que les propriétés de  $\text{BaTiO}_3$  sont beaucoup mieux expliquées par le modèle des couches (Havinga, 1967) (Machet, Bouillot, Godefroy, 1970), que par celui des charges et dipôles ponctuels utilisé ici. Brièvement, le modèle des couches revient à représenter un ion par deux charges ponctuelles séparées, au lieu d'une charge et d'un dipôle. On conçoit qu'il soit nécessaire de l'utiliser lorsque le gradient de champ sur les ions joue un rôle important. Ce modèle aurait été difficilement applicable au cas d'une substance désordonnée ; il est alors préférable de faire la même approximation dans les deux cas : ordonné et désordonné. D'autre part, nous trouvons entre les états ordonné et désordonné une différence d'énergie vingt fois trop grande : un raffinement du calcul serait souhaitable mais ne modifierait sans doute pas la conclusion principale, à savoir que l'énergie de polarisation joue un rôle fondamental dans la stabilité de l'état désordonné.

Nous pouvons ainsi expliquer l'existence d'un état presque totalement désordonné (contrairement à ce que nous avons obtenu dans les autres composés ioniques (Brunel et al., 1966, 1969). Ce sont finalement les phénomènes de polarisation qui autorisent l'existence de la phase désordonnée.

VI - AUTRES SURSTRUCTURES POSSIBLES : CAS CUBIQUE SIMPLE

Si l'on ne tient compte dans le cas des cations octaédriques de la structure pérovskite, que des interactions  $V_i$  entre premiers et seconds voisins

( $V_i = V_{AA,i} + V_{BB,i} - 2 V_{AB,i}$ ), nous pouvons vérifier que la phase ordonnée "NaCl" et la phase désordonnée sont aussi favorables avec la relation entre interactions :

$V_1 = 2 V_2$ . En effet pour la première,  $\alpha_1 = -1$ ,  $\alpha_2 = +1$ , ce qui donne :

$$\sum_i C_i \alpha_i V_i = 6 \alpha_1 V_1 + 12 \alpha_2 V_2 = 0$$

Remarquons que cette relation est la même que celle trouvée par de Bergevin, (1968) dans  $\text{FeLiO}_2$ .

Il serait intéressant de vérifier par le calcul s'il n'existe pas de structures possibles plus stables. Faire le calcul complet est impossible, mais on peut remplacer les énergies évaluées par des énergies de paires étendues aux deuxièmes voisins. Cherchons donc si pour  $V_1 = 2 V_2$  il n'existe pas de structure ordonnée plus stables que la structure "NaCl".

En utilisant le formalisme de Clapp et Moss (1968), et de Bergevin (1968), nous savons que les maxima d'intensité diffusée correspondent aux minima de  $\zeta(\vec{k})$ , ( $\vec{k} = h, k, l$ ), transformée de Fourier des interactions  $V_{(\vec{r}_i)}$ .

Nous devons donc annuler simultanément les dérivées  $\frac{d\zeta}{dh}$ ,  $\frac{d\zeta}{dk}$ ,  $\frac{d\zeta}{dl}$ .

Dans le cas cubique simple, pour un atome origine il y a six premiers voisins  $\vec{r}_1(100)$  et douze deuxièmes voisins  $\vec{r}_2(110)$ .

La transformée de Fourier  $\zeta(k)$  de  $V_{(\vec{r}_i)}$  s'écrit :

$$\zeta(k) = \sum_{uvw} V_{uvw} \cos 2 \pi h u \cos 2 \pi k v \cos 2 \pi l w.$$

En utilisant les interactions jusqu'aux deuxièmes voisins, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \zeta(k) = & 2 V_1 (\cos 2 \pi h + \cos 2 \pi k + \cos 2 \pi l) \\ & + 4 V_2 (\cos 2 \pi h \cos 2 \pi k + \cos 2 \pi h \cos 2 \pi l + \cos 2 \pi k \cos 2 \pi l) \end{aligned}$$

Annulons simultanément les dérivées :

$$\frac{d\zeta}{dh} = 2 V_1 \sin 2 \pi h + 4 V_2 \sin 2 \pi h (\cos 2 \pi k + \cos 2 \pi l) = 0$$

$$\frac{d\zeta}{dk} = 2 V_1 \sin 2 \pi k + 4 V_2 \sin 2 \pi k (\cos 2 \pi h + \cos 2 \pi l) = 0$$

$$\frac{d\zeta}{dl} = 2 V_1 \sin 2 \pi l + 4 V_2 \sin 2 \pi l (\cos 2 \pi h + \cos 2 \pi k) = 0$$

soit :

$$\begin{aligned} \sin 2 \pi h [V_1 + 2 V_2 (\cos 2 \pi k + \cos 2 \pi l)] &= 0 \\ \sin 2 \pi k [V_1 + 2 V_2 (\cos 2 \pi h + \cos 2 \pi l)] &= 0 \\ \sin 2 \pi l [V_1 + 2 V_2 (\cos 2 \pi h + \cos 2 \pi k)] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{VI-4})$$

Les moyens d'annuler VI-4 sont (en faisant  $V_1 = 2 V_2$ ) :

$$\begin{aligned} 1^\circ) \text{ en annulant } \sin 2 \pi h \text{ et } 1 + \cos 2 \pi h + \cos 2 \pi l \\ 1 + \cos 2 \pi h + \cos 2 \pi k \\ \text{soit pour } h = \frac{n}{2} + \frac{1}{2} \text{ et } l, k = \frac{n}{4} + \frac{1}{4} \end{aligned}$$

Ceci correspond aux noeuds de surstructure :  $(\frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$

Ces valeurs donnent  $\zeta(k) = -2 V_1$ .

Deux cas de structures possibles sont représentés figure 60.

Ces structures donnent  $\alpha_1 = -\frac{1}{3}$ ,  $\alpha_2 = 0$ , soit :

$$\sum_i C_i \alpha_i V_i = -2 V_1$$

$$\begin{aligned} 2^\circ) \text{ en annulant simultanément : } 1 + \cos 2 \pi k + \cos 2 \pi l &= 0 \\ 1 + \cos 2 \pi h + \cos 2 \pi l &= 0 \\ 1 + \cos 2 \pi h + \cos 2 \pi k &= 0 \end{aligned}$$

On y parvient pour  $\cos 2 \pi h = \cos 2 \pi k = \cos 2 \pi l = -\frac{1}{2}$ , soit pour  $h, k, l = 3n + \frac{1}{3}$ , ce qui correspond aux noeuds de surstructure du type  $(\frac{1}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3})$  et à  $\zeta(\vec{k}) = -\frac{3}{2} V_1$ .

Malheureusement, cette maille triple contient 27 atomes ce qui ne permet pas de former le rapport 1/1 des cations dans la structure.

Bien que les exemples de surstructures proposés soient plus favorables que l'ordre "NaCl", nous ne rencontrons jamais dans la réalité de telles surstructures. A cela nous pouvons émettre deux raisons possibles : les énergies des paires  $V_1, V_2$  sont peut-être insuffisantes pour représenter l'énergie ou bien  $V_1$  et  $V_2$  sont très petites ce qui mettrait la transition à une température trop basse pour qu'elle existe.

**1° cas**

○ ○ X X

X X ○ ○

○ X X ○

X ○ ○ X

X X ○ ○

○ ○ X X

X ○ ○ X

○ X X ○

**Z = 0**

**Z = 1**

**2° cas**

X X ○ ○

○ ○ X X

X X ○ ○

○ ○ X X

○ ○ X X

X X ○ ○

○ ○ X X

X X ○ ○

**Z = 0**

**Z = 1**

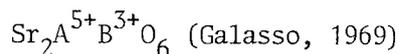
**SURSTRUCTURES POSSIBLES**

**pour :  $V_1 = 2V_2$**

Figure 60

## VII - CONCLUSION

Si l'on considère tous les composés  $\text{Sr}_2\text{A}^{5+}\text{B}^{3+}\text{O}_6$  du type pérovskite, on remarque que pour une différence de rayons ioniques des ions ( $r_B^{3+} - r_A^{5+}$ ) positive ceux-ci sont ordonnés, comme l'indique le tableau VI-IV, de valeurs expérimentales (malgré quelques exceptions).



$\text{B}^{3+} - \text{A}^{5+}$	$r_B^{3+} - r_A^{5+}$	
Cr - Nb	- 0,025	D
Cr - Ta	- 0,025	D
Ga - Nb	- 0,020	D
Cr - Os*	- 0,015	O
Cr - Mo*	- 0,015	O
Ga - Os*	- 0,010	O
Fe - Ta	+ 0,005	D
Fe - Nb	+ 0,005	D
Cr - Sb	+ 0,005	O
Ga - Sb	+ 0,010	O
Fe - Mo	+ 0,015	O
Fe - Sb	+ 0,025	O
Cr - Re	+ 0,095	O
Ga - Re	+ 0,10	O
In - Nb*	+ 0,15	D
In - Re	+ 0,27	

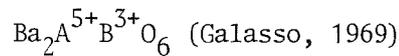
\*exceptions (car Os et Mo n'ont pas des comportement très nets)

D = désordonné ; O = ordonné

Dès l'abord, il semble évident que plus l'ion 5+ est petit par rapport à l'ion 3+, plus le paramètre de position est petit, donc plus la phase ordonnée est favorisée puisqu'il y a deux fois plus de liaisons  $\text{A}^{5+} - \text{Ox} - \text{B}^{3+}$  que dans la phase désordonnée. Mais dans le cas de  $\text{Sr}_2\text{TaFeO}_6$ , on trouve un déplacement très important dans la phase désordonnée (beaucoup plus important que ce qu'il serait dans la phase ordonnée) ; il y a donc une contradiction.

Ne sachant pas comment varient exactement les déplacements dans les états ordonné et désordonné, en fonction des rayons ioniques, il n'est pas possible de faire un calcul exact.

La polarisation du gros cation,  $\text{Sr}^{2+}$  ici, favorise la phase désordonnée puisqu'elle ne joue pas dans la phase ordonnée. La phase désordonnée sera donc probablement plus stable si l'on remplace l'ion  $\text{Sr}^{2+}$  par un ion plus polarisable. C'est ce qu'on observe dans le cas des composés  $\text{Ba}^{2+} \text{A}^{5+} \text{B}^{3+} \text{O}_6$ , ( $\alpha_{\text{Ba}} = 2,5 \text{ \AA}^3$  cf. à  $1,6 \text{ \AA}^3$  pour Sr) pour lesquels la phase ordonnée n'est stable que pour  $r_{\text{B}}^{3+} - r_{\text{A}}^{5+} > 0,10 \text{ \AA}$  (cf. à  $> 0$  précédemment) ; voir tableau VI-V.



$\text{B}^{3+} - \text{A}^{5+}$	$r_{\text{B}}^{3+} - r_{\text{A}}^{5+}$	
Co - Nb	- 0,03	D
Ni - Nb	- 0,04	D
Fe - Ta	+ 0,005	D
Fe - Nb	+ 0,005	D
Fe - Mo*	+ 0,015	O
Mn - Ta	+ 0,01	D
Mn - Nb	+ 0,01	D
Rh - Mo*	+ 0,025	O
Sc - Nb	+ 0,09	D
Co - Re	+ 0,09	O
Er - Nb	0,24	O
Er - Ta	0,24	O
Dy - Nb	0,27	O
Dy - Ta	0,27	O
Eu - Nb	0,31	O
Eu - Ta	0,31	O
Gd - Ta	0,30	O
Pr - Nb*	0,37	D
Pr - Ta*	0,37	D
Bi - Ta	0,38	D
Ce - Nb*	0,39	D

\*exceptions ; D = désordonné ; O = ordonné

Le cas des composés  $\text{Ca}_2^{2+}\text{A}^{5+}\text{B}^{3+}\text{O}_6$  ( $\alpha_{\text{Ca}} = 1,1 \text{ \AA}^3$ ) est moins net sauf lorsque  $r^{3+}$  n'est pas trop grand. La structure est déformée monoclinique lorsque l'ion  $3+$  devient trop gros.

Pour le cas des composés de charges différentes :  $\text{M}_2^{2+}\text{A}^{6+}\text{B}^{2+}\text{O}_6$  et  $\text{M}_2^{2+}\text{A}^{7+}\text{B}^+\text{O}_6$ , l'énergie d'ordre coulombienne (position idéale), l'énergie liée à la polarisation des oxygènes et celle liée à la variation des distances cation-cation varient comme  $(\text{charge A} - \text{charge B})^2$ , par contre l'énergie liée aux déplacements des anions varie en  $(\text{charge A} - \text{charge B})$ .

Donc dans les composés 6 - 2, et 7 - 1, la phase désordonnée serait plus stable (pour des rayons ioniques équivalents) que dans les composés 5 - 3. Cependant, dans ces cas là, les différences  $(r_A - r_B)$  sont en général plus importantes ce qui expliquerait que ces composés soient tous ordonnés sauf les composés  $\text{Sr}_2\text{Ni}^{2+}\text{Mo}^{6+}\text{O}_6$  pour lequel cependant la différence est  $r_A - r_B = 0,10 \text{ \AA}$ .

R É F É R E N C E S

C H A P I T R E   V I

BELL, R.O.

(1968), J. Phys. Chem. Sol., 29, 1-8

De BERGEVIN, F.

(1968), Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble, AO.2715

BRUNEL, M., de BERGEVIN, F.

(1969), J. Phys. Chem. Sol., 30, 2011

BRUNEL, M., de BERGEVIN, F.

(1966), Solid State Commun., 4, 165

BRUNEL, M., de BERGEVIN, F., GONDRAND, M.

(1972), J. Phys. Chem. Sol., 33, 1927-1941

CLAPP, C., MOSS, S.C.

(1968), Phys. Rev., 171, N° 3, 754-763

COMES, R.

(1969), Thèse de Doctorat d'Etat, AO.3454

GALASSO, F.S.

(1969), Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds,  
Pergamon Press

HAVINGA, E.E.

(1967), J. Phys. Chem. Sol., Vol. 28, pp. 55-64

KINGSBURY, P.

(1968), Acta Cryst., A24, 578

MACHET, R., BOUILLLOT, J., GODEFROY, L.

(1970), J. Phys. Soc. Japon, Vol. 28, suppl., 366-368

NAKAGAWA, T., NOMURA, S.

(1966), J. Phys. Soc. Japon, 21, 1468

NOMURA, S., KAWAKUBO, T.

(1962), J. of Phys. Soc. Japon, 17, N° 11, 1771-1776

NOMURA, S., NAKAGAWA, T.

(1971), J. Phys. Soc. Japon, 30, N° 2, 491

PATRAT, G., BRUNEL, M., de BERGEVIN, F.

(1974), Acta Cryst., A 30, 47-54

SHANNON, R.D., PREWIT, C.T.

(1969), Acta Cryst., B 25, 925-946

TESSMAN, J., KAHN, A., SHOKLEY, W.

(1953), Phys. Rev., 92, 890

## CONCLUSION

Par diffusion des rayons X et des neutrons, nous avons étudié trois types de composés : un monocristal de spinelle non stoechiométrique,  $\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$ , des composés sous forme de poudre à structure rutile  $\text{SbAlO}_4$ ,  $\text{TaFeO}_4$  et à structure pérovskite  $\text{Sr}_2(\text{TaFe})\text{O}_6$  et  $\text{Sr}_2(\text{TaCr})\text{O}_6$ .

Nos mesures ont montré que :

1°) Une ségrégation des ions sur le réseau des octaèdres est accompagnée par un réarrangement local des charges sur le réseau des tétraèdres, que des déplacements locaux importants existent entre tous les ions et se manifestent de façons variées dans le spinelle  $\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$ .

2°) Nous pouvons confirmer comme Brunel et de Bergevin l'avaient montré dans les structures spinelle et "NaCl" que l'ordre à courte distance est effectivement présent dans bon nombre d'oxydes désordonnés à structures variées comme les rutilles  $\text{SbAlO}_4$ ,  $\text{TaFeO}_4$  et pérovskite  $\text{Sr}_2(\text{TaCr})\text{O}_6$ .

Nous avons également rencontré dans ce dernier type de structure un cas de désordre presque total des ions dans  $\text{Sr}_2(\text{TaFe})\text{O}_6$  que nous avons pu expliquer par une prépondérance de l'énergie de polarisation dans l'arrangement désordonné par rapport au cas ordonné.

En ce qui concerne les spinelles non stoechiométriques  $\text{MgO-yAl}_2\text{O}_3$ , il résultait des derniers travaux de Jagodzinski, Haefner (1966), (1967), qu'un modèle de répartition locale des charges, avec lacunes isolées convenait assez bien pour un examen qualitatif des intensités diffusées dans les composés à faible concentration en lacunes ( $y \sim 1,5$ ) mais ne convenait plus pour de fortes concentrations en lacunes ( $y \sim 3$ ), il faut faire intervenir un couplage par paires entre lacunes.

Nous avons donc cherché à obtenir des résultats plus quantitatifs sur un monocristal à forte concentration en lacunes ( $y = 3$ ). Nos mesures montrent que ce sont les distorsions locales qui constituent l'essentiel de la diffusion des rayons X et

des neutrons.

Ces distorsions se traduisent par :

- Une augmentation de 5 % des distances position octaédrique lacunaire-oxygène par rapport aux distances données par la structure moyenne.

- Un allongement, normal, de 1 % des distances  $Al^{3+}-Al^{3+}$  octaédriques premiers voisins par rapport aux distances moyennes.

- Des corrélations, négatives, de déplacements des oxygènes formant les sites octaédriques de la structure spinelle. Ces corrélations se traduisent par un terme du second ordre du type  $(\vec{k} \delta \vec{r}_i)(\vec{k} \delta \vec{r}_j)$  dans l'intensité diffusée.

- De forts coefficients de Debye-Waller statiques  $B_s$  déduits à partir de mesures de réflexions de Bragg par comparaison avec le composé stoechiométrique ( $y = 1$ ), ce qui nous a permis d'interpréter qualitativement l'anisotropie du fond continu thermique observée.

L'arrangement des ions a été déterminé par :

- Des mesures aux rayons X : le regroupement par paires des lacunes octaédriques, ce que prévoyait Jagodzinski, a pu être mesuré : la probabilité  $P_{\square \square}$  d'avoir une lacune première voisine d'une lacune origine a été mesurée égale à 0,20, comparé à  $P_{\square \square} = 0,10$  pour un désordre total des lacunes.

- Des mesures aux neutrons sur le même monocristal : nous avons mesuré un regroupement autour d'une lacune octaédrique des ions tétraédriques les plus chargés ;  $Al^{3+}$  : plus de cinq ions  $Al^{3+}$  tétraédriques premiers voisins entourent en moyenne une lacune contre 3,6 dans un arrangement désordonné.

En utilisant les mêmes mesures, nous avons adapté la méthode de séparation par "translation" au cas des oxydes, où plusieurs sous réseaux interviennent. Des résultats comparables à la méthode classique ont été obtenus.

En ce qui concerne les mesures de diffusion pour les composés à structure rutile :  $SbAlO_4$ ,  $TaFeO_4$ , elles confirment assez ce que nous attendions, à savoir l'existence d'un ordre à courte distance important bien que ces composés refusent de s'ordonner.

De nos mesures, il apparaît que :

- $TaFeO_4$  a tendance à former des chaînes de cations alternés selon  $\vec{c}$
- $SbAlO_4$  a tendance à l'ordre en plan de cation perpendiculaire à  $\vec{c}$

La règle d'électroneutralité locale appliquée à ce type de structure conduit à la relation théorique entre les deux premiers paramètres d'ordre à courte distance :  $\alpha_1 + 2\alpha_1'' = -1$ . Nos valeurs expérimentales donnent :  $\alpha_1 + 2\alpha_1'' = -0,65$  pour les deux composés ; 9 % seulement des figures locales formées ici par des triangles de cations autour d'un oxygène ne vérifient pas la règle d'électroneutralité locale.

A partir de la relation théorique précédente, nous avons calculé que l'intensité diffusée doit se répartir sur la surface d'équation  $\cos \Pi l (\cos \Pi l + \cos \Pi h \cos \Pi k) = 0$  et dans son voisinage immédiat. Dans la littérature nous n'avons trouvé qu'un seul type de composés rutilés  $(AB)O_4$ , ordonné, et qui vérifient cette dernière condition. Il s'agit des composés  $UM^{2+}O_4$  à chaînes de cations identiques selon  $\vec{c}$ .

L'étude par spectroscopie Mössbauer de  $TaFeO_4$  dans l'état paramagnétique nous a permis de montrer que cette technique ne permet pas de distinguer entre un état d'ordre à courte distance et un état totalement désordonné.

La dernière partie de notre travail concerne l'étude de la diffusion des rayons X donnée par des composés à structure pérovskite, désordonnés  $Sr_2(TaFe)O_6$ ,  $Sr_2(TaCr)O_6$ . Ces deux composés refusent également de s'ordonner. De nos mesures, nous déduisons que :

- Pour  $Sr_2(TaCr)O_6$ , les premiers paramètres d'ordre marquent une tendance nette à l'arrangement ordonné du type "NaCl" entre les cations  $Ta^{5+}$  et  $Cr^{3+}$ .
- Pour  $Sr_2(TaFe)O_6$ , l'ordre à courte distance est presque totalement absent.

Cette situation est inhabituelle parce que jusqu'à présent on pouvait expliquer, malgré des énergies d'interactions élevées, l'état désordonné de composés tels que  $Fe_5LiO_8$  et même  $FeLiO_2$  par un apport important d'énergie d'ordre à courte distance.

Nous avons donc entrepris un calcul complet d'énergie électrostatique dans le cas :

- 1°) d'une structure ordonnée du type "NaCl"
- 2°) d'une structure complètement désordonnée.

Pour cela nous avons dû mener à bien le calcul d'énergie de polarisation dans un modèle de désordre total. Nous avons ainsi pu montrer que dans le cas du désordre total l'énergie de polarisation des ions polarisables compense la perte d'énergie d'ordre.

Le bilan complet de l'énergie électrostatique, pour les deux cas, montre qu'aux incertitudes près, la phase désordonnée est aussi stable que la phase ordonnée.

Plus qualitativement, nous avons noté à partir d'exemples de la littérature et pour les structures pérovskites :

- que ce sont les tailles respectives des ions  $A^{5+}$  et  $B^{3+}$  qui déterminent l'existence ou l'absence de la structure pérovskite ordonnée.
- qu'à taille de cations  $A^{5+}$  et  $B^{3+}$  équivalente, la phase désordonnée est plus stable si l'on remplace par exemple  $Sr^{2+}$  par  $Ba^{2+}$  plus polarisable.

A partir de nos études, un certain nombre de points restent à développer :

- En ce qui concerne les corrélations de déplacements observés dans les spinelles, il pourrait être intéressant de savoir ce que l'on obtient dans le cas de composés non ordonnés ayant des ions Jahn-Teller.

- Il serait intéressant d'appliquer à d'autres oxydes monocristallins la méthode de "translation" en vue d'obtenir plus d'informations en ce qui concerne la contribution des termes du second ordre, en particulier le T.D.S., sur l'intensité diffusée.

- Un calcul plus systématique des stabilités relatives des différentes structures serait également nécessaire pour obtenir un ordre de grandeur plus juste des interactions entre les ions.

## A P P E N D I C E I

### MÉTHODE D'AFFINEMENT, RAPPEL

On a :

$$G(x) = \sum_i A_i(x) \alpha_i + \sum_i B_i(x) \beta_i + \sum_j T_j(x) t_j$$

$x$  : position d'un point de l'espace direct

$G(x)$  : transformée de Fourier des observations

$i$  : numéro de la distance inter-octaèdres

$j$  : numéro des distances octaèdres-oxygènes

$$A_i = \text{TF} \left( \sum_{u_i, v_i, w_i} \cos 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i) \right)$$

$$B_i = \text{TF} \left( \sum_{u_i, v_i, w_i} 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i) \sin 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i) \right)$$

$$T_j = \text{TF} \left( \sum_{u_i, v_i, w_i} f_0/f_{A1} 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i) \sin 2\pi (hu_i + kv_i + lw_i) \right)$$

On minimise :

$$F = \sum_X (G(x) - (\sum_i A_i(x) \alpha_i + \sum_i B_i(x) \beta_i + \sum_j T_j(x) t_j))^2$$

par :

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_i} = 0 \dots \text{etc.}$$

d'où un système linéaire de  $n$  équations à  $n$  inconnues du type  $\frac{\partial F}{\partial \alpha_1}$  donne :

$$\sum_X A_1(x) G(x) = \sum_X \sum_i A_1(x) A_i(x) \alpha_i + \sum_X \sum_i A_1(x) B_i(x) \beta_i + \sum_X \sum_j A_1(x) T_j(x) t_j$$



## APPENDICE II

### CALCUL DE L'ÉNERGIE DE MADELUNG

DANS LE CAS OÙ DES CHARGES  $q_i, q_j$ , DIFFÉRENTES DE (+ 1 ET - 1)

REPRODUISENT L'ARRANGEMENT DES IONS  $Na^+$  ET  $Cl^-$  D'UN RÉSEAU  $NaCl$

Posons :

$$\begin{array}{ll} q_i = \bar{q} + \epsilon_i & q'_i = \bar{q} + \epsilon'_i \\ q_j = \bar{q} + \epsilon_j & q'_j = \bar{q} + \epsilon'_j \end{array} \quad \text{et}$$

par définition de  $\bar{q}$ , on a :

$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N q_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\bar{q} + \epsilon_i) = \bar{q}$$

donc :

$$\sum_i \epsilon_i = 0$$

La différence d'énergie électrostatique entre l'arrangement des charges  $(q_i, q_j)$  et  $(q'_i, q'_j)$  sur un réseau du même type s'écrit :

$$\sum_{i,j} (q_i q_j - q'_i q'_j) / r_{ij}$$

soit :

$$\sum_{i,j} [\bar{q} (\epsilon_i - \epsilon'_i + \epsilon'_j - \epsilon_j) + \epsilon_i \epsilon_j - \epsilon'_i \epsilon'_j] / r_{ij}$$

Si nous sommions  $\epsilon_i / r_{ij}$  sur tous les vecteurs  $r_{ij}$  égaux, nous avons :

$$\sum_i (\epsilon_i / r_{ij}) = 0$$

(car  $r_{ij}$  est une constante)

de même, pour tous les  $r_{ij}$  possibles, puis pour tous les termes équivalents  $\epsilon'_i, \epsilon'_j$  et  $\epsilon'_j$ .

Il reste donc :

$$\sum_{i,j} \epsilon_i \epsilon_j / r_{ij} - \sum_{i,j} \epsilon'_i \epsilon'_j / r_{ij}$$

*NOUS MONTRONS DONC QUE L'ON PEUT CALCULER CETTE ENERGIE ELECTROSTATIQUE A PARTIR DES ECARTS AUX VALEURS MOYENNES DES CHARGES.*

Si l'arrangement  $(\epsilon'_i, \epsilon'_j)$  est totalement désordonné,  $\sum_{i,j} \epsilon'_i \epsilon'_j / r_{ij}$  sera nul car il apparaîtra (à  $r_{ij}$  donné), avec des probabilités égales des configurations telles que  $\epsilon'_i \epsilon'_j$  s'annuleront deux à deux.

Par exemple, pour  $Ta^{5+}$  et  $Fe^{3+}$ , les configurations possibles pour une liaison  $r_{ij}$  donnée seront :  $(\epsilon'_i, \epsilon'_j = + 1$  ou  $- 1)$

A	$r_{ij}$	B	
x		x	
+ 1		+ 1	
+ 1		- 1	donc $\sum \epsilon'_i \epsilon'_j / r_{ij} = 0$
- 1		+ 1	(configurations à $r_{ij} =$ )
- 1		- 1	
$\epsilon'_i$		$\epsilon'_j$	

Dans l'expression de l'énergie électrostatique, il restera seulement l'expression relative à l'arrangement qui n'est pas désordonné et où  $\sum_{i,j} \epsilon_i \epsilon_j / r_{ij}$  est  $\neq 0$ .

Pour  $Ta^{5+}$  et  $Fe^{3+}$  ordonnés,  $\epsilon_i, \epsilon_j = + 1$  ou  $- 1$ , mais l'expression ci-dessus n'est plus nulle.

## APPENDICE III

### CALCUL DE L'ÉNERGIE DE POLARISATION DANS L'ÉTAT TOTALEMENT DÉSORDONNÉ

Le champ créé en a par un dipôle  $\vec{m}_b$  en b à r (x, y, z) de a s'écrit :

$$\vec{E}_a = \left( \frac{3\vec{m}_b \vec{r}_{ab}}{r_{ab}^5} \vec{r}_{ab} - \frac{\vec{m}_b}{r_{ab}^3} \right) = P_{ab} \vec{m}_b$$

$P_{ab}$  est un tenseur symétrique qui s'écrit :

$$\begin{bmatrix} 3x^2 - r^2/r^5 & 3xy / r^5 & 3xz / r^5 \\ & 3y^2 - r^2/r^5 & 3yz / r^5 \\ & & 3z^2 - r^2/r^5 \end{bmatrix}$$

L'expression du dipôle en a (oxygène ou strontium) est :

$$\vec{m}_a = \alpha_a \vec{E}_{t,a} = \alpha_a \sum_i \vec{A}_{ai} e_i + \alpha_a \sum_{b \neq a} P_{ab} \vec{m}_b$$

Le premier terme est le champ des charges, le deuxième, le champ des dipôles.

i, j, k, décrit les positions  $Fe^{3+}$  et  $Ta^{5+}$  (le champ des autres charges est nul).

a, b, c, d, décrit les positions des oxygènes et strontium.

$\vec{A}_{ai}$  est le champ créé en a par une charge placée en i :  $\frac{\vec{r}_{ai}}{r_{ai}^3}$

$e_i$  : la charge + 1 ou - 1 selon que l'on a  $Ta^{5+}$  ou  $Fe^{3+}$

$P_{ab}$  : tenseur d'ordre 2 déjà exprimé.

La valeur des dipôles varie avec leur environnement ainsi :

$$\vec{m}_b = \sum_i \alpha_b e_i \vec{A}_{bi} + \sum_{c \neq b} \alpha_b P_{bc} \vec{m}_c \quad (2)$$

de même :

$$\vec{m}_c = \sum_i \alpha_c e_i \vec{A}_{ci} + \sum_{d \neq c} \alpha_c P_{cd} \vec{m}_d \quad (3)$$

et

$$\vec{m}_d \dots \quad (4)$$

En reportant successivement (4) dans (3), (3) dans (2), (2) dans (1), on a :

$$\begin{aligned} \vec{m}_a = & \alpha_a \sum_i \vec{A}_{ai} e_i + \alpha_a \alpha_b \sum_b \sum_j P_{ab} \vec{A}_{bj} e_j + \alpha_a \alpha_b \sum_b \sum_c P_{ab} P_{bc} \sum_i \alpha_c \vec{A}_{ci} e_i \\ & + \alpha_a \alpha_b \alpha_c \alpha_d \sum_b P_{ab} \sum_c P_{bc} \sum_d P_{cd} \vec{A}_{di} e_i + \dots \end{aligned}$$

L'énergie s'écrit :

$$W_{\text{Pol}} = \frac{1}{2} \sum_a \vec{m}_a \vec{E}_{c,a} \quad (5)$$

$$E_{c,a} = \text{champ des charges} = \sum_k \vec{A}_{ak} e_k$$

L'expression (5) vient de :

- l'énergie d'interaction entre les dipôles et les champs ( $W_{dc}$ )

$$W_{dc} = - \sum_a \vec{m}_a \vec{E}_{c,a}$$

- l'énergie d'interaction dipôle - dipôle ( $W_{dd}$ )

$$W_{dd} = - \frac{1}{2} \sum_a \vec{m}_a \vec{E}_{d,a}$$

- l'énergie de création des dipôles ( $W_{Cr}$ )

$$W_{Cr} = \frac{1}{2} \sum_a \vec{m}_a (\vec{E}_{c,a} + \vec{E}_{d,a})$$

soit au total :

$$W_{\text{Pol}} = - \frac{1}{2} \sum_a \vec{m}_a \vec{E}_{c,a}$$

L'énergie de polarisation s'écrit donc (au signe près)

$$W = \frac{1}{2} \sum_a (\alpha_a \sum_i \vec{A}_{ai} e_i \sum_k \vec{A}_{ak} e_k + \alpha_a \alpha_b \sum_b \sum_j P_{ab} \vec{A}_{bj} e_j \\ \sum_k \vec{A}_{ak} e_k + \alpha_a \alpha_b \alpha_c \sum_b \sum_{c \neq b} P_{ab} P_{bc} \sum_j \sum_k \vec{A}_{cj} \vec{A}_{ak} \\ e_j e_k + \alpha_a \alpha_b \alpha_c \alpha_d \sum_{b \neq a} P_{ab} \sum_{c \neq b} P_{bc} \sum_{d \neq c} P_{cd} \sum_j \sum_k \vec{A}_{dj} \vec{A}_{ak} e_j e_k + \dots)$$

Pour le désordre et pour  $i, j \neq k$  les produits  $e_i e_k$  s'annulent deux à deux  
soit :

$$W_{\text{pol},0x} = \frac{1}{2} N \alpha_{0x} (\sum_j \vec{A}_{aj}^2 + \alpha_b \sum_b \sum_j P_{ab} \vec{A}_{bj} \vec{A}_{aj} \\ + \alpha_b \alpha_c \sum_b \sum_{c \neq b} \sum_j P_{ab} P_{bc} \vec{A}_{aj} \vec{A}_{cj} + \dots)$$

$\alpha_b, \alpha_c$  prennent selon les points les valeurs  $\alpha_{0x}, \alpha_{Sr}$ .

L'énergie de polarisation est représentée par le développement en série dont les premiers termes sont :

$$N \alpha_a \sum_j \vec{A}_{aj}^2, \text{ terme d'ordre zéro}$$

c'est l'effet des charges seules sur un ion polarisable.

$$N \alpha_a \alpha_b \sum_b \sum_j P_{ab} \vec{A}_{bj} \vec{A}_{aj}, \text{ terme du premier ordre}$$

c'est l'effet des charges par l'intermédiaire d'un autre dipôle.

$$N \alpha_a \alpha_b \alpha_c \sum_b \sum_c \sum_j P_{ab} P_{bc} \vec{A}_{aj} \vec{A}_{cj}, \text{ terme du deuxième ordre}$$

c'est l'effet des charges par l'intermédiaire de deux autres dipôles.



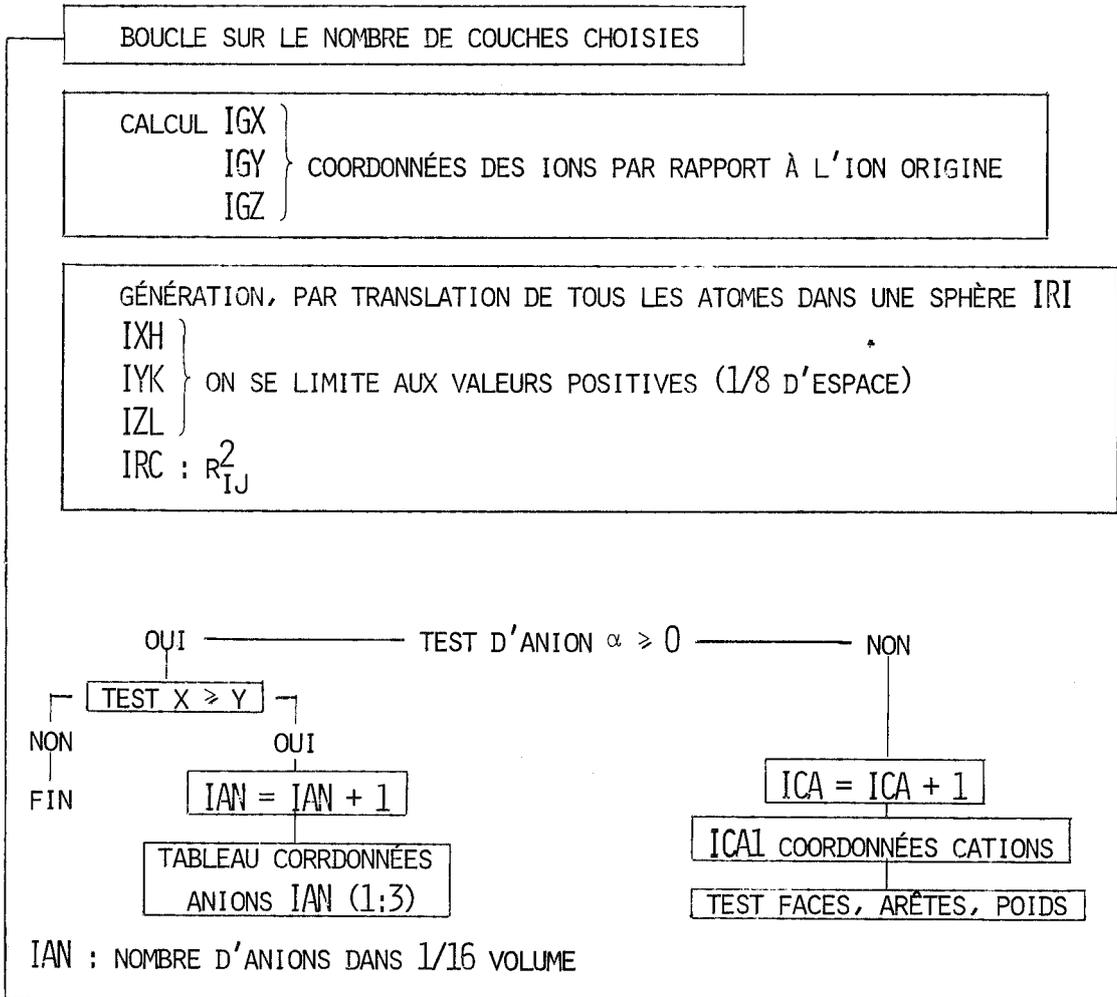
## APPENDICE IV

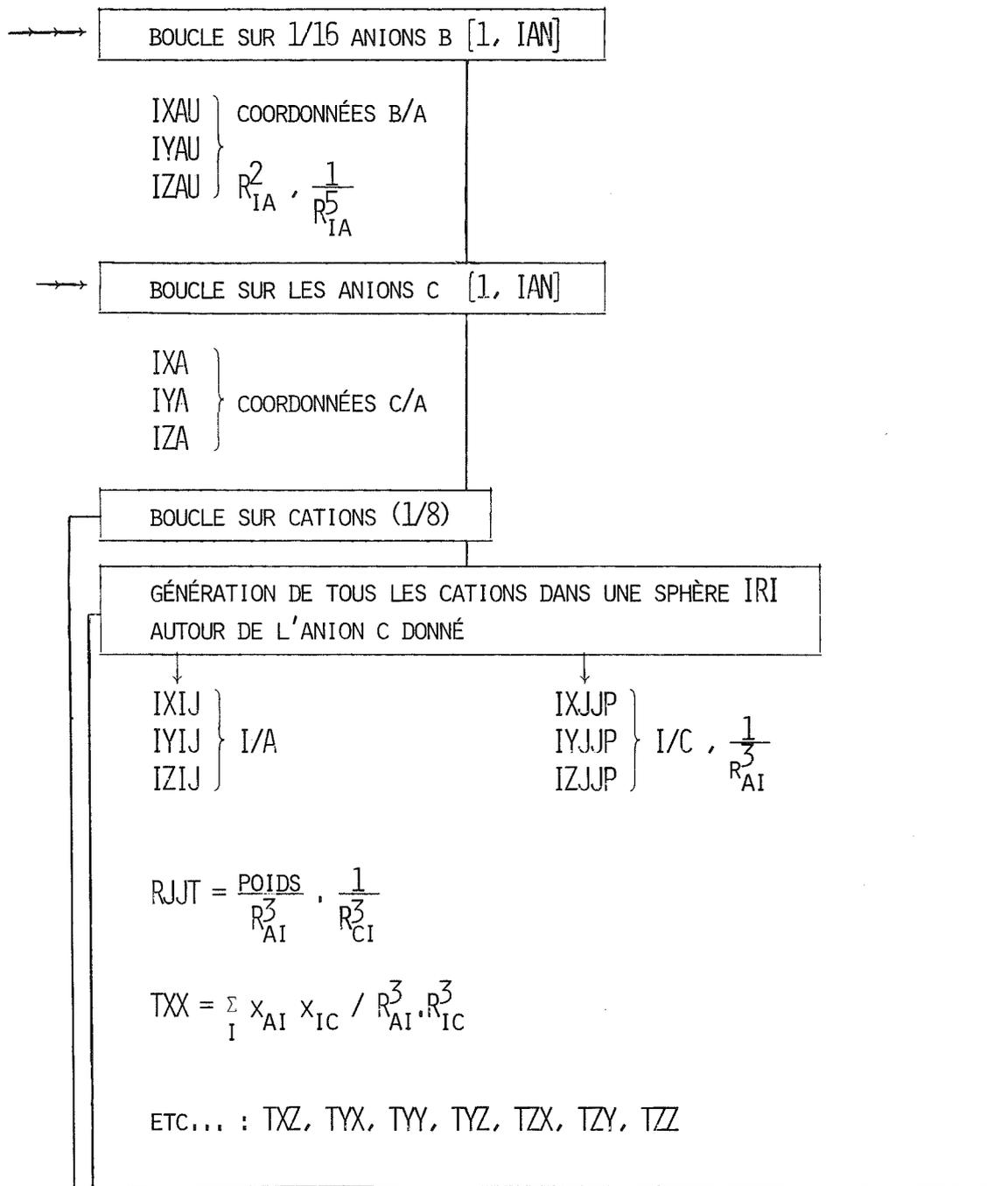
### ORGANIGRAMME POUR LE CALCUL DES TERMES DU DEUXIÈME ORDRE

$$\sum_b \alpha P_{ab} \sum_c \alpha P_{bc} \sum_i \frac{\vec{r}_{ci}}{r_{ci}^3} \frac{\vec{r}_{ai}}{r_{ai}^3}$$

#### DONNÉES

- IGP : COORDONNÉES DES ATOMES DANS LA PREMIÈRE MAILLE  
X, Y, Z, ET  $\alpha$  COEFFICIENT DE POLARISATION
- IRI : RAYON D'INTÉGRATION DE LA COUCHE
- IXC }  
IYC } COORDONNÉES DE L'ANION ORIGINE OX (OU SR)  
IZC }





BOUCLE X 8, ANIONS C POUR TENIR COMPTE DES SYMÉTRIES X/Y

$$\left. \begin{array}{l} \text{IXA} \\ \text{IYA} \\ \text{IZA} \end{array} \right\} c/A$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{IXUA} \\ \text{IYUA} \\ \text{IZUA} \end{array} \right\} c/B$$

$$\text{IRUA} \rightarrow R_{C/B}^2$$

$$\text{RUAC} \rightarrow \frac{1}{R_{CB}^5}$$

CALCUL  $C_{(OX)}$  ET  $-C_{(OX)}$

CALCUL DES ÉLÉMENTS DE  $P_{BC}$

$$\begin{aligned} \text{XYT} &= 3 x_{BC} y_{BC} / R_{BC}^5 ; \\ \text{XXT} &= (3 x_{BC} - R_{BC}) / R_{BC}^5 \\ \text{XZT} &= 3 x_{BC} z_{BC} / R_{BC}^5 \\ \text{YYT} &\dots \\ \text{ZZT} &\dots \end{aligned}$$

SXY, SXZ, SYZ, SYX, SZX, SZY  
ÉQUIVALENTS DE TIJ MAIS POUR LES AUTRES ANIONS C  
DIFFÉRENTS DE CEUX DU PREMIER QUADRANT

CALCUL DE  $\sum_C \alpha P_{BC} \sum_I \frac{\vec{R}_{CI}}{R_{CI}^3} \cdot \frac{\vec{R}_{AI}}{R_{AI}^3}$

27 ÉLÉMENTS (TXXX, TXYX...)

REPLACEMENT  $x_{CA}$  EN  $y_{CA}$  ET VICE VERSA  
POUR GÉNÉRER TOUS LES ANIONS C

CALCUL DES TERMES DE  $P_{AB}$

CALCUL DES TERMES :

$$\sum_B \alpha P_{AB} \sum_C \alpha P_{BC} \sum_I \frac{\vec{R}_{CI}}{R_{CI}^3} \cdot \frac{\vec{R}_{AI}}{R_{AI}^3}$$

27 ÉLÉMENTS (XXX, XYX...)



