

T0155
1991/20

THESE

PRESENTEE PAR

HUBERT RENEVIER

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER-GRENOBLE I

(ARRETE MINISTERIEL DU 5 JUILLET 1984)

SPECIALITE : PHYSIQUE

TITRE

ETUDES DES DEFAUTS STRUCTURAUX
DANS LES COMPOSES SUBSTITUES
 $YBa_2(Cu_2)_2(Cu_{1,M})_1O_{6+x}$, $M = CO, AU$

SOUTENUE LE 2 JUILLET 1991 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY

MONSIEUR	M. CYROT	PRESIDENT
MONSIEUR	A. FONTAINE	RAPPORTEUR
MADAME	M. HERVIEU	RAPPORTEUR
MONSIEUR	J.L. HODEAU	EXAMINATEUR
MONSIEUR	M. MAREZIO	EXAMINATEUR
MONSIEUR	D. RAOUX	EXAMINATEUR
MONSIEUR	B. CHAMBERLAND	INVITE

THESE PREPAREE AU LABORATOIRE DE CRISTALLOGRAPHIE,
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE-GRENOBLE

à Clémentine

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire de Cristallographie du CNRS, à GRENOBLE. Je tiens à remercier Monsieur M. MAREZIO, directeur à mon arrivée, pour m'y avoir accueilli.

Je remercie tout particulièrement Monsieur M. CYROT, professeur à l'Université Joseph Fourier (Grenoble) de l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier

Madame,

M. HERVIEU, professeur au CRISMAT (Caen),

Messieurs,

B. CHAMBERLAND, professeur à l'Université du Connecticut (USA),

A. FONTAINE, directeur de recherche au LURE (Orsay), qui a toujours manifesté un vif intérêt à l'avancement de mes travaux et avec qui j'ai eu de très longues et très fructueuses discussions,

M. MAREZIO, directeur de recherche au Laboratoire de Cristallographie (Grenoble), qui m'a accueilli dans son équipe,

M. RAOUX, directeur du Laboratoire de Cristallographie (Grenoble), qui m'a fait partager son expérience dans le domaine de l'absorption X,

d'accepter de juger cette thèse.

Je remercie,

Monsieur J.L. HODEAU, qui a initié et dirigé avec la plus grande disponibilité ce travail. Je tiens à exprimer combien j'ai pu profiter de son esprit d'ouverture scientifique et apprécier ses qualités humaines.

Je témoigne ma gratitude à tous les membres du Laboratoire de Cristallographie pour l'accueil qu'ils m'ont réservé, j'ai pu apprécier leur constant soutien. Je remercie P. BORDET, C. CHAILLOUT et J. CHENAVAS pour leur participation active à la correction de ce mémoire. Je tiens à remercier Monsieur M. PERROUX pour sa disponibilité et son assistance ainsi que Monsieur F. DE BERGEVIN qui bien que très sollicité est toujours attentif aux problèmes qui lui sont posés.

Une partie de ce travail a été réalisée au LURE (Orsay). Je remercie les "LURONS", et ils sont nombreux, qui m'ont apporté leurs compétences et avec lesquels j'ai eu plaisir à collaborer dans la bonne humeur. Je tiens à remercier A. MICHALOWICZ qui m'a aimablement prêté ses programmes pour le dépouillement des spectres EXAFS. J'ai pleinement profité de son expérience et de ses qualités de pédagogue.

Je remercie J.C. MARTINEZ et J.J. PREJEAN du CRTBT pour la réalisation des mesures magnétiques et pour leur très grande disponibilité, je leur suis reconnaissant de ce qu'ils m'ont enseigné.

Je voudrais associer au bouquet final tous mes amis thésards : A. GOZLAN, M. AL HADDAD, S. OBBADE, A. PATURLE, ...

Je remercie F. ALESSI et S. DOUILLET qui m'ont souvent conseillé pour l'utilisation du "Macintosh" ainsi que messieurs PICHAND et JAUDON qui ont assuré avec la plus grande efficacité la reproduction de ce mémoire.

Enfin que SYLVIE soit mille fois remerciée pour son soutien de tous les jours et sa patience.

Car le geste godardien est par excellence celui du scientifique : il a consisté à tenter de voir de plus près un bout de réel, un segment de fiction, de bruit, de dialogue, ou d'image. Godard tiraillé entre la science et la poésie : d'où son romantisme.

T. Jousse
S. Toubiana

Cahiers du cinéma, spécial
Godart, *Trente ans depuis*,
(1990), p. 5.

SOMMAIRE

PARTIE I	
INTRODUCTION.	P. 1
PARTIE II.	
PRESENTATION GENERALE DE L'OXYDE SUPRACONDUCTEUR A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.	P. 5
II.1. ASPECTS STRUCTURAUX.	P. 5
II.2. STœCHIOMETRIE EN OXYGENE : RELATION AVEC LES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET SUPRACONDUCTRICES.	P. 7
II.3. MACLE.	P. 9
II.4. SUBSTITUTION CATIONIQUE.	P. 11
PARTIE III	
SYNTHESE et CARACTERISATION des COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$. (M=Co, Au).	P. 15
III.1. SYNTHESE DE POUDRES DES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$. M=Co, Au, $0 \leq y \leq 0,33$ et $0 < x$.	p. 15
III.1.1. SYNTHESE DES COMPOSES OXYDES.	P. 15
III.1.2. CARACTERISATION ELEMENTAIRE PAR DIFFRACTION X DES PRODUITS DE SYNTHESE.	P. 18
III.1.3. ETUDE DE LA PERTE DE MASSE DES COMPOSES SUBSTITUES APRES UN RECUIT A HAUTE TEMPERATURE DANS UNE ATMOSPHERE NEUTRE.	P. 19
III.1.3.1. POURQUOI UNE ETUDE DES COMPOSES REDUITS.	P. 19
III.1.3.2. ETUDES PAR THERMOGRAVIMETRIE.	P. 20
III.1.4. ETUDE DES PARAMETRES DE MAILLE ET DE LA SYMETRIE DES PHASES CRISTALLINES EN FONCTION DE M, y_n ET x.	P. 24
III.1.4.1. ETUDE DES PARAMETRES DE MAILLE ET DE LA SYMETRIE DES PHASES CRISTALLINES DES COMPOSES OXYDES [O].	P. 24
III.1.4.1.1. M=CO.	P. 24
III.1.4.1.2. M=AU.	P. 27
III.1.4.2. ETUDE DES PARAMETRES DE MAILLE ET DE LA SYMETRIE DES PHASES CRISTALLINES DES COMPOSES 123CO REDUITS ([N]).	P. 28
III.1.4.3. DISCUSSION.	P. 30
III.2. SYNTHESE DE MONOCRISTAUX DES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$. M=CO, ET Au.	P. 32

III.2.1. METHODE DU FLUX.	P. 32
III.2.2. CHOIX DU CREUSET.	P. 34
III.2.3. ASPECTS EXPERIMENTAUX, RESULTATS.	P. 34
III.2.4. LES CONDITIONS D'OXYDATION DES MONOCRISTAUX.	P. 36
III.2.5. PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES EN FONCTION DU TAUX DE SUBSTITUTION.	P. 38
PARTIE IV	
LOCALISATION PAR DIFFRACTION X SUR MONOCRISTAL DES ATOMES D'OR DANS LA STRUCTURE DU COMPOSE 123.	P. 43
IV.1. INTRODUCTION	P. 43
IV.2. SYNTHESE ET CARACTERISATION.	P. 44
IV.3. RESOLUTION DE LA STRUCTURE : LOCALISATION DES ATOMES D'OR.	P. 45
IV.4. A PROPOS DU DEGRE DE REDUCTION.	P. 48
IV.5. DISCUSSION	P. 48
IV.5.1. DESORDRE DE DEPLACEMENTS	P. 48
IV.5.2. LA NATURE DE L'ELEMENT AU DANS LES COMPOSES 123.	P. 49
IV.6. CONCLUSION	P. 50
PARTIE V	
RESOLUTION PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR POUDRES DE LA STRUCTURE DES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$.	P. 53
V.1. INTRODUCTION	P. 53
V.2. LA METHODE DE RIETVELD	P. 54
V.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES	P. 55
V.4. RESULTATS ET DISCUSSION	P. 56
V.4.1. OCCUPATION DES SITES	P. 56
V.4.2. DISTANCES	P. 64
PARTIE : VI	
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$ AUTOUR DE LA TRANSITION ORTHORHOMBIQUE/TETRAGONALE.	P. 71
VI.1. INTRODUCTION	P. 71
VI.2. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE POUR L'ETUDE D'UN CHAMP DE CONTRAINTES.	P. 72
VI.2.1. THEORIE DYNAMIQUE DE LA DIFFRACTION DES ELECTRONS.	P. 72
VI.2.1.1. CAS D'UNE LAME CRISTALLINE PARFAITE.	P. 73
VI.2.1.2. CAS D'UNE LAME CRISTALLINE ALTEREE PAR UN CHAMP DE DEPLACEMENTS.	P. 76

VI.2.1.2.1. APPROXIMATION DE LA COLONNE.	P. 76
VI.2.1.2.2. CONTRASTES DE L'IMAGE INDUITS PAR UN CHAMP DE DEPLACEMENTS : EFFET D'UN CHAMP DE DEPLACEMENTS SUR LA PHASE DU FAISCEAU DIFFRACTE.	P. 77
VI.2.2. MISE EN OEUVRE D'UNE PROCEDURE EXPERIMENTALE POUR CARACTERISER LE CHAMP DE DEPLACEMENTS AU NIVEAU D'UN DEFAUT : IMAGES A DEUX FAISCEAUX.	P. 78
VI.3. ETUDE DES CONTRAINTES DE RESEAU DANS LES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$.	p. 80
VI.3.1. LES CONDITIONS D'OBSERVATION.	P. 80
VI.3.2. EXEMPLE D'APPLICATION DES REGLES D'EXTINCTION DU CONTRASTE : LES PAROIS DE MACLES.	P. 80
VI.3.3. CARACTERISATION DES DEFORMATIONS STRUCTURALES DANS LES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$ ($0 < y < 0,1$).	P. 84
VI.3.3.1. $y=0,03$ et $y=0,06$	p. 84
VI.3.3.2. $y=0,01$	p. 85
VI.4. CONCLUSION	P. 88
PARTIE : VII DIFFRACTION ELECTRONIQUE DES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$.	P. 91
VII.1. INTRODUCTION	P. 91
VII.2. DIFFUSION POUR $y < 0,025$, COMPOSES DE SYMETRIE ORTHORHOMBIQUE.	P. 91
VII.3. DIFFUSION POUR $0,025 < y < 0,10$, COMPOSES DE SYMETRIE QUADRATIQUE.	P. 92
VII.4. DIFFUSION POUR LES FORTS TAUX DE SUBSTITUTION $y > 0,10$.	P. 97
VII.5. INTERPRETATION QUALITATIVE DE LA DIFFUSION.	P. 100
VII.5.1. QUEL QUE SOIT LE TAUX DE SUBSTITUTION.	P. 100
VII.5.2. FORTES CONCENTRATIONS EN COBALT.	P. 103
VII.5. CONCLUSION.	P. 108
PARTIE VIII ETUDE DE LA DIFFUSION DIFFUSE SUR MONOCRISTAL	P. 111
VIII.1. INTRODUCTION	P. 111
VIII.2. LOCALISATION DE LA DIFFUSION DANS LE RESEAU RECIPROQUE : CHAMBRE DE PRESSION.	P. 111
VIII.3. UTILISATION DU RAYONNEMENT SYNCHROTRON POUR DETERMINER LE PROFIL DE L'INTENSITE DE LA DIFFUSION DIFFUSE, AU PIED DES REFLEXIONS DE BRAGG.	P. 117
VIII.3.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES	P. 117
VIII.3.2. RESULTATS	P. 118
VIII.4. CONCLUSION	P. 122

PARTIE IX	
DETERMINATION DE L'ENVIRONNEMENT ATOMIQUE LOCAL DES ATOMES DE COBALT DANS LES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$. EXAFS.	P. 125
IX.1. INTRODUCTION	P. 125
IX.2. EXAFS (EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE).	P. 125
IX.2.1. BREF HISTORIQUE ET DEFINITIONS.	P. 125
IX.2.2. FORMULATION MATHEMATIQUE DE L'EXAFS.	p. 127
IX.2.3. TRAITEMENT DU SIGNAL EXAFS.	P. 130
IX.2.3.1. LECTURE	P. 131
IX.2.3.2. EXTRACTION ET NORMALISATION DU SIGNAL EXAFS.	P. 132
IX.2.3.3. TRANSFORMEE DE FOURIER DU SIGNAL EXAFS.	P. 135
IX.2.3.4. FILTRAGE.	P. 137
IX.2.3.5. SIMULATIONS, AFFINEMENTS.	P. 139
IX.2.3.6. CONSIDERATIONS SUR LA DETERMINATION DES PARAMETRES DE PHASE DE L'EXAFS.	P. 141
IX.2.3.7. CONSIDERATIONS SUR LA DETERMINATION DES PARAMETRES D'AMPLITUDE DE L'EXAFS.	P. 141
IX.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES, CORRECTIONS DES DONNEES BRUTES.	P. 142
IX.4. ANALYSES DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.	P. 146
IX.4.1. TEST DES PHASE ET AMPLITUDE EXPERIMENTALES SUR UN COMPOSE MODELE.	P. 146
IX.4.2. ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT STRUCTURAL IMMEDIAT DE L'ELEMENT COBALT DANS LES COMPOSES 123 FAIBLEMENT SUBSTITUES.	P. 152
IX.4.2.1. PRESENTATION DES DONNEES.	P. 152
IX.4.2.2. PREMIERE SPHERE DE COORDINATION DE L'ATOME DE COBALT DANS LES COMPOSES OXYDES.	P. 155
IX.4.2.2.1. $y=0,06$ [O].	P. 155
IX.4.2.2.2. $y=0,01$ [O].	P. 159
IX.4.2.3. LA PREMIERE SPHERE DE COORDINATION DE L'ELEMENT COBALT DANS LES COMPOSES REDUITS.	p. 165
IX.4.2.3.1. $y=0,06$ [N].	P. 165
IX.4.2.3.2. $y=0,06$ [NN].	P. 166
IX.4.3. CONSIDERATIONS SUR LA STRUCTURE DES COUCHES DE SECONDS VOISINS.	P. 168
IX.4.4. PREMIERES CONCLUSIONS : DISTANCES, COORDINATIONS ET CHARGE FORMELLE DU CATION CO.	P. 171

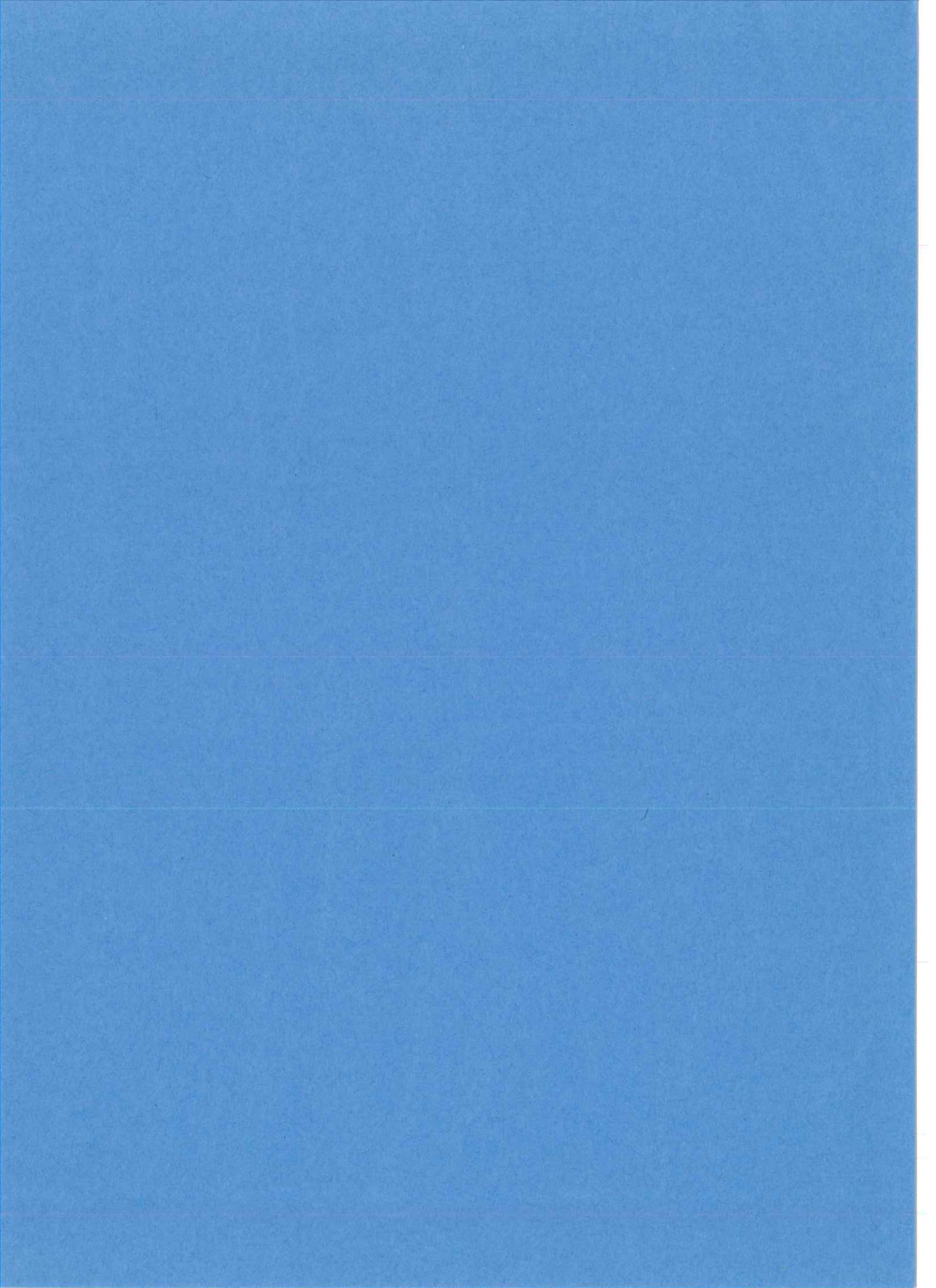
PARTIE X	
DETERMINATION DE L'ENVIRONNEMENT ATOMIQUE LOCAL DES ATOMES DE COBALT DANS LES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$. XANES (X-RAY ABSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE).	P. 177
X.1. INTRODUCTION.	P. 177
X.2. DETAILS EXPERIMENTAUX ET NORMALISATION.	P. 178
X.3. RESULTATS ET INTERPRETATIONS.	P. 179
X.3.1. STRUCTURE ELECTRONIQUE.	P. 180
X.3.2. VERIFICATION SUR LES SEUILS DE L'EXISTENCE DE DEUX COUCHES D'ATOMES D'OXYGENE AUTOUR DE L'ABSORBEUR CO.	P. 182
X.3.3. INTENSITE DU PRESEUIL.	P. 185
X.3.4. EVOLUTION DES SPECTRES XANES AU SEUIL K DE L'ATOME DE CUIVRE, EN FONCTION DU TAUX DE SUBSTITUTION ET DE LA STOECHIMETRIE EN OXYGENE.	P. 188
X.4. CONCLUSION.	P. 189
PARTIE XI	
ROLE DES TRAITEMENTS THERMIQUES.	P. 191
XI.1. INTRODUCTION	P. 191
XI.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS	P. 191
XI.2.1. TRAITEMENTS THERMIQUES.	P. 191
XI.2.2. DIFFRACTION X.	P. 192
XI.2.3. MICROSCOPIE ET DIFFRACTION ELECTRONIQUE.	P. 192
XI.2.4. PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES.	P. 196
XI.3. DISCUSSION.	P. 196
PARTIE XII	
MODELES DE DEFORMATIONS, MODELES D'ENVIRONNEMENT DU COBALT, EFFETS DU SUBSTITUANT SUR LES LIAISONS CHIMIQUES DANS LES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}M_y)_3O_{6+x}$.	P. 199
XII.1. SYNTHESE DES RESULTATS D'EXPERIENCES	P. 199
XII.1.1. CAS DE LA SUBSTITUTION DES ATOMES AU AUX ATOMES CU.	P. 199
XII.1.2. CAS DE LA SUBSTITUTION DES ATOMES CO AUX ATOMES CU.	P. 200
XII.2. DEFORMATIONS INDUITES PAR LE COBALT	P. 202
XII.3. ENVIRONNEMENT DES ATOMES DE COBALT	P. 206
XII.4. MODELES D'ORDRES LOCAUX DU COBALT DANS LE PLAN CUI	P. 211
XII.5. ROLE DU SUBSTITUANT SUR LES LIAISONS CHIMIQUES ET SUR LES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES	P. 215

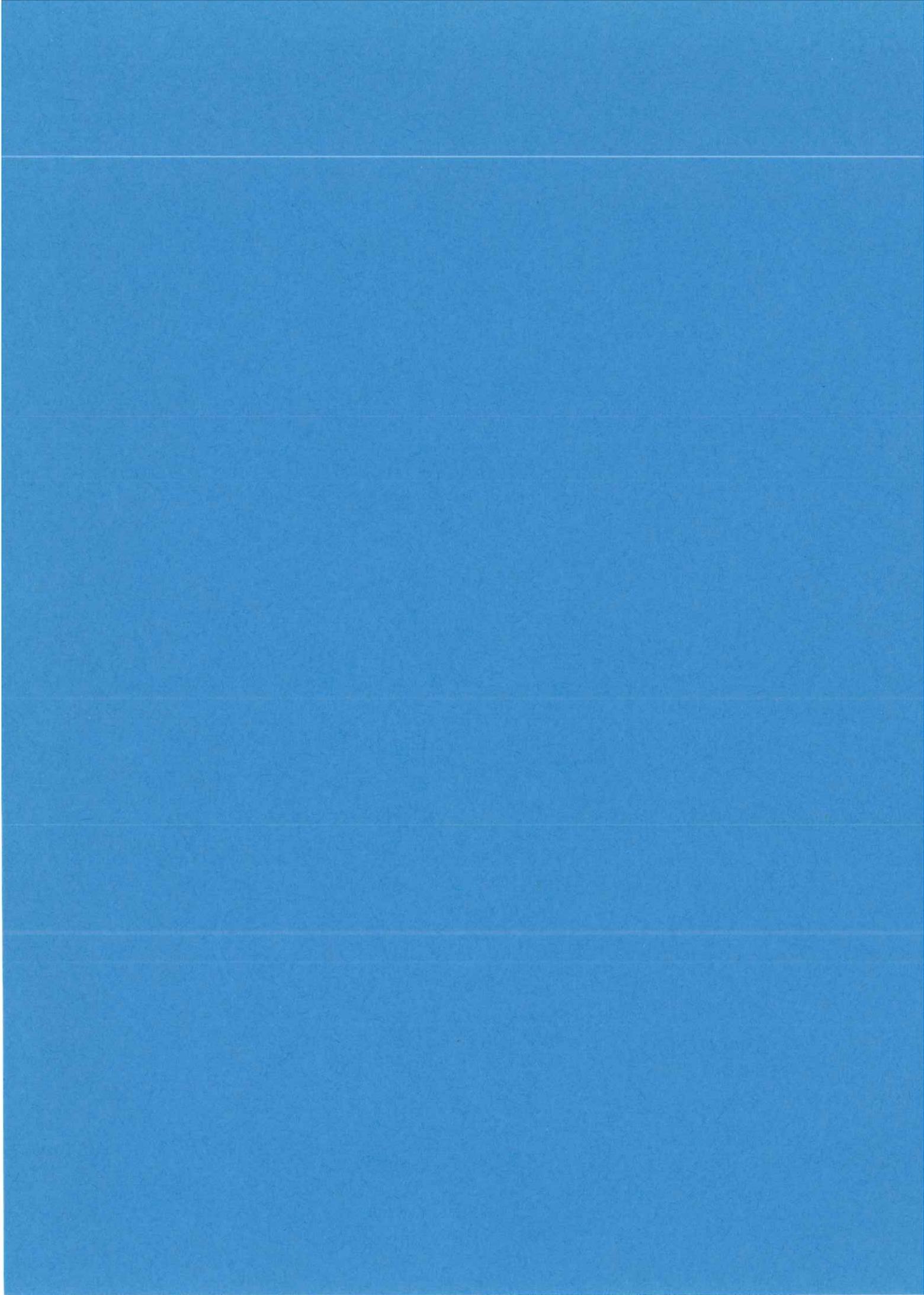
ANNEXE I.	
DIFFUSION DES RAYONS X ET DES ELECTRONS PAR LES CRISTAUX IMPARFAITS : APPROXIMATION CINEMATIQUE.	P. 221
A.I.1. INTRODUCTION	P. 222
A.I.2. EXPRESSIONS GENERALES DE L'INTENSITE DE DIFFUSION DU RAYONNEMENT X ET ELECTRONIQUE PAR UNE STRUCTURE CRISTALLINE PARFAITE.	P. 222
A.I.3. FONCTION DE PATTERSON D'UNE STRUCTURE PERIODIQUE EN MOYENNE. CRISTAL IMPARFAIT DU PREMIER ORDRE.	P. 223
A.I.4. EXPRESSIONS GENERALES DE L'INTENSITE DU RAYONNEMENT X ET ELECTRONIQUE DIFFUSEE PAR UNE STRUCTURE CRISTALLINE IMPARFAITE.	P. 224
ANNEXE II. BIBLIOGRAPHIE.	P. 229

La liste n° 5, six maillots, six caleçons et six mouchoirs, a toujours intrigué les chercheurs et fondamentalement pour la totale absence de chaussettes.

Woody ALLEN

Getting even, New York, Random House, 1966, "The Metterling List", p. 8.





PARTIE I INTRODUCTION

La supraconductivité dans les oxydes de cuivre a été découverte par J.G. Bednorz et K.A. Müller [1] dans le système La-Ba-Cu-O en mars 1986. Depuis, plus de vingt oxydes supraconducteurs différents ont été mis en évidence, la majorité à base de cuivre. Pour beaucoup d'entre-eux la température de transition est supérieure à 77K et permet des applications potentielles. Cette particularité et la non compréhension théorique du mécanisme de la supraconductivité dans ces oxydes ont radicalement changé le rythme des recherches sur ces matériaux.

Pour avoir une bonne compréhension des propriétés de ces oxydes, il est nécessaire en premier lieu de caractériser les matériaux (au sens de la cristallographie) le plus complètement possible ; afin de cerner quels sont les paramètres cristallographiques déterminants pour la supraconductivité. Deux méthodologies expérimentales sont utilisées :

- (a) rechercher, dans la famille des nouveaux matériaux supraconducteurs, les paramètres structuraux communs à chaque composé. C'est un peu le travail du chimiste qui emprunte nécessairement cette "attitude" scientifique pour créer de nouveaux matériaux.
- (b) perturber localement la structure d'un composé choisi, étudier les réponses structurales et leurs conséquences sur les propriétés physiques.

Les études structurales systématiques (a) des oxydes de cuivre supraconducteurs montrent que tous contiennent des plans CuO_2 séparés par des "blocs structuraux" qui jouent le rôle de "réservoir de porteurs". Ces "blocs" contiennent soit des lacunes d'oxygène, soit des cations à valence mixte, soit des cations substitués qui rendent possible un ajustement du nombre de porteurs dans les plans CuO_2 . Le caractère bidimensionnel de la structure semble être également un caractère commun aux oxydes supraconducteurs à base de cuivre.

La perturbation locale de la structure de ces matériaux permet d'étudier en détail le rôle de certains cations ou anions, du désordre, de la stoechiométrie en oxygène, etc C'est ce type d'étude que nous avons entrepris et que nous relatons dans ce mémoire. Nous avons

cherché à mieux comprendre le rôle du cuivre dans le système Y-Ba-Cu-O et nous avons essayé de lever certaines inconnues structurales qui existent pour les composés substitués $\text{YBa}_2(\text{Cu}, \text{M})_3\text{O}_{6+x}$.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés uniquement aux substituants qui occupent le site Cu1. Ce site appartient aux chaînes -O-Cu1-O-Cu1- qui jouent le rôle de "réservoir de porteurs", la perturbation des chaînes peut avoir un effet sur le transfert de charge entre les plans Cu_2O_2 et les chaînes Cu1O. D'autre part les atomes d'oxygène "mobiles" sont liés aux cations Cu1 et la substitution sur le site Cu1 doit affecter le processus d'oxydation et peut induire des défauts ou des ordres locaux.

Nous avons préféré étudier la substitution du cuivre par le cobalt plutôt que par le fer car ce cation occupe le site Cu1 plus sélectivement. Comme le fer, il induit un ordre local ou des défauts qui se manifestent par la présence de diffusion diffuse. Nous avons également étudié la substitution par l'or car le cation Au^{3+} peut exister en coordination plan carrée et pouvait à priori occuper le site Cu1. Il s'avère que l'or, comme l'aluminium, sont très présents à l'état de polluant dans les cristaux de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ et ont un effet différent sur les propriétés physiques et microstructurales. Ainsi nous avons connaissance de deux éléments (Co et Au) qui perturbent préférentiellement, pour ne pas dire exclusivement les chaînes -O-Cu1-O- et modifient de façon radicalement différente la structure et les propriétés supraconductrices du composé de base. L'étude cristallographique de ces deux substitutions nous semblait donc intéressante pour la compréhension de ces différences.

Pour cette étude, nous avons essayé d'utiliser sur les mêmes composés différentes techniques et différents rayonnements afin de profiter au mieux des avantages intrinsèques de chaque méthode.

- (a) Les techniques de première caractérisation chimique et de diffraction X nous ont permis d'analyser les changements de symétrie et le processus d'oxydation (Partie III).
- (b) La diffraction des rayons X sur monocristal nous a donné la structure cristalline moyenne, les distances interatomiques et nous a permis de localiser les atomes d'or (Partie IV).
- (c) La diffraction des neutrons sur poudres nous a également donnée la structure cristalline moyenne mais les valeurs des longueurs de Fermi sont telles que l'utilisation de ce rayonnement nous a permis de localiser les atomes de cobalt et de déterminer le contenu en oxygène (Partie V).
- (d) La forte interaction des électrons avec la matière nous a permis de mettre en évidence par diffraction et microscopie électroniques les faibles déformations structurales (Parties VI et VII).

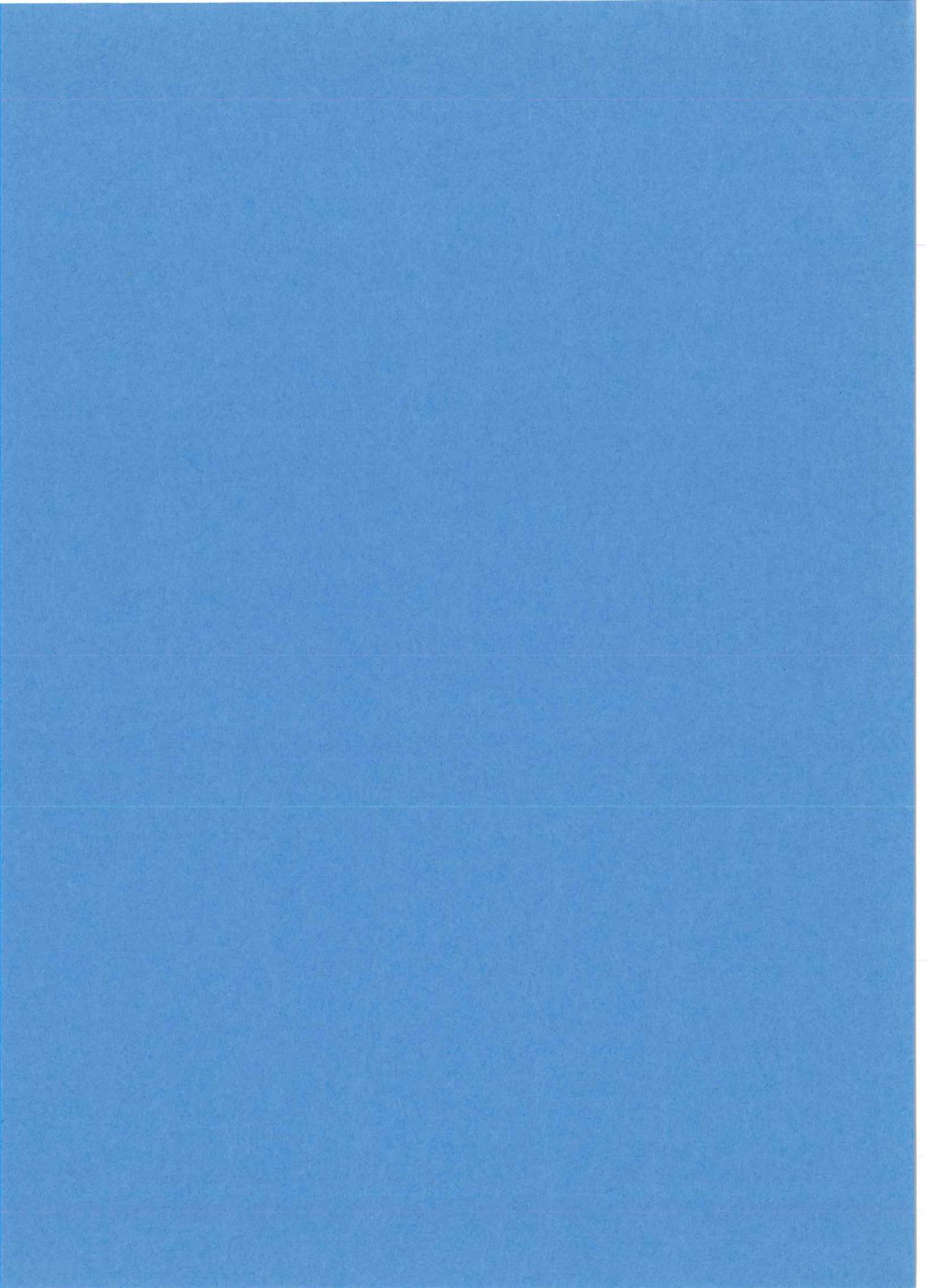
(e) L'étude par diffraction de la diffusion observée a permis de déterminer la nature de ces déformations (Partie VIII).

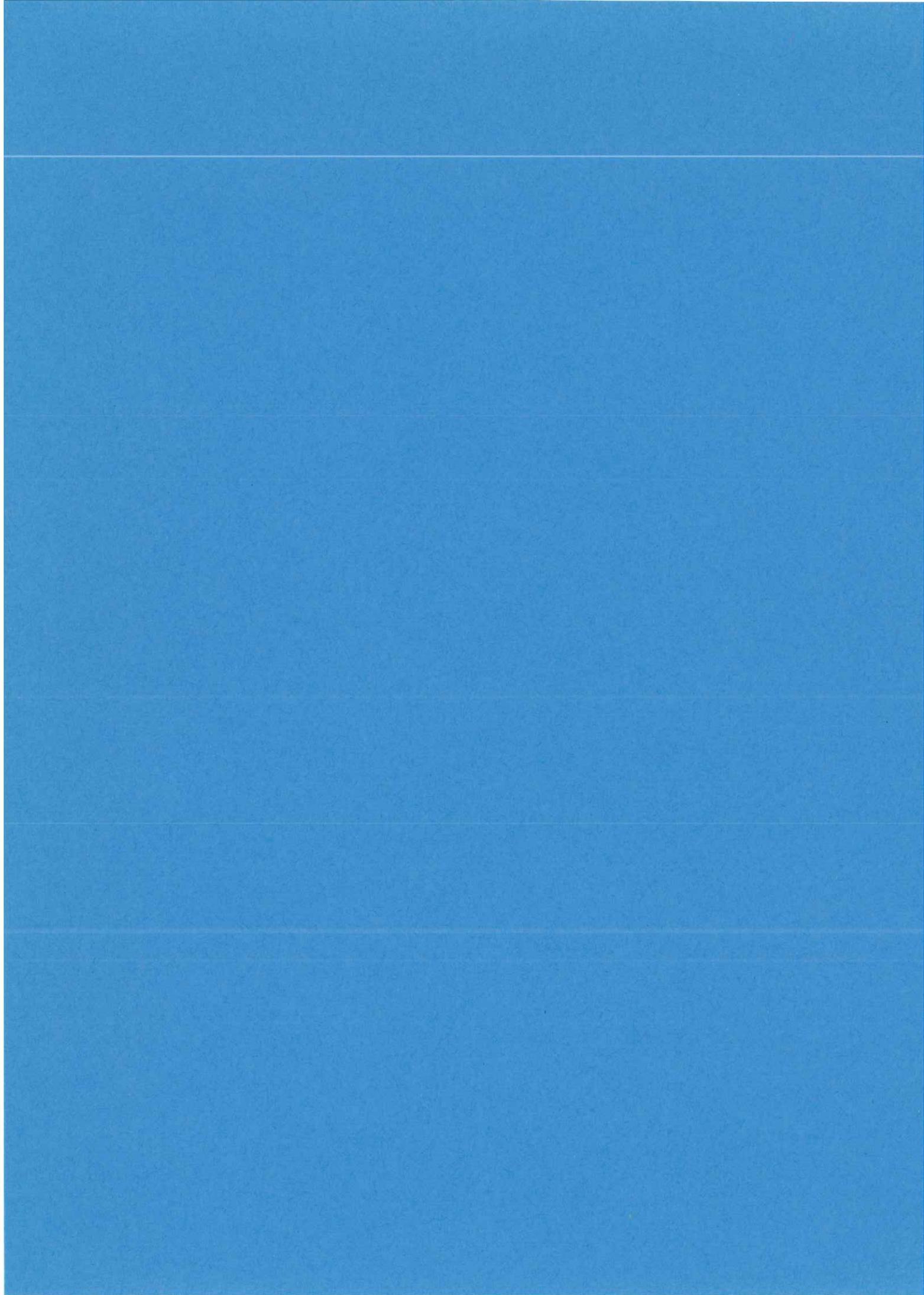
(f) Les expériences d'absorption (EXAFS, XANES) ont permis de sonder localement l'environnement atomique et nous ont donné la coordination et la géométrie du site des atomes de cobalt (Parties IX et X).

(g) Divers traitements thermiques ont permis de hiérarchiser le rôle des atomes substituants et des atomes d'oxygène mobiles (Partie XI).

La combinaison de ces expériences a rendu possible la création de plusieurs modèles compatibles avec l'ensemble de nos résultats. Nous avons enfin comparé et discuté les effets de ces substitutions sur les liaisons chimiques (Partie XII).

[1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys. B 64, (1986), 189.





PARTIE II

PRESENTATION GENERALE DE L'OXYDE SUPRACONDUCTEUR A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$.

II.1. ASPECTS STRUCTURAUX.

Peu de temps après la découverte par J.G. Bednorz et K.A. Müller [1] en 1986 de la supraconductivité à 34 K dans le système La-Ba-Cu-O, M.K. Wu *et al.* [2] découvrent un nouvel oxyde supraconducteur de formule $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \approx 1$), dont la température critique de transition supraconductrice avoisine 90 K. De nombreux laboratoires ont travaillé à la détermination de sa structure [3]. La symétrie du réseau cristallin est orthorhombique, le groupe d'espace est Pmmm avec une unité de formule par maille ($Z=1$). Les paramètres de maille a, b et c sont respectivement égaux à 3,8209 Å, 3,8850 Å et 11,6765 Å.

La structure cristalline du composé 123 (fig. 2) dérive de la structure pérovskite ABO_3 (fig. 1), de symétrie cubique ($a_p \approx 3,8$ Å), qui est un empilement dans les trois directions de l'espace, d'octaèdres d'atomes d'oxygène reliés par leurs sommets. Les plans de sites A cuboctaédriques, entre deux couches d'octaèdres, sont occupés par les atomes d'Yttrium et de Baryum selon la séquence -Ba-Ba-Y-, ce qui entraîne le triplement de la maille dans la direction perpendiculaire aux plans de cations Y et Ba. Au centre des octaèdres (sites B) se trouvent les atomes de cuivre. A ce stade la formule chimique est $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ et la symétrie est quadratique. La structure du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x \approx 1$) est obtenue en enlevant tous les atomes d'oxygène dans les plans d'Yttrium et la moitié de ceux se trouvant dans les plans CuO_2 entre deux plans de Baryum. Les atomes d'oxygène restant s'ordonnent pour former des chaînes -O-Cu-O- dans les directions $\langle 010 \rangle$. Le paramètre de maille b dans la direction des chaînes étant plus grand que le paramètre a dans la direction perpendiculaire, la symétrie est orthorhombique. Les dénominations usuelles des atomes de la maille sont données sur la figure 2.

Les cations Cu_2 dans les plan CuO_2 sont en coordination pyramidale à base carrée distordue, avec 4 atomes d'oxygène dans le plan dont deux (O_2) à 1,929 Å et deux (O_3) à 1,961 Å. Le cinquième atome formant la pyramide est l'oxygène apical O_1 , la distance $\text{Cu}_2\text{-O}_1$ plus longue que les quatre autres, est égale à 2,298 Å. Le polyèdre de coordination des cations

Cu1 dans les plans CuO, est un carré distordu d'atomes d'oxygène dont deux (O4) sont dans le plan à $b/2=1,945 \text{ \AA}$, les deux autres dans la direction $[001]$ sont les atomes d'oxygène apicaux O1 à $1,846 \text{ \AA}$. Ces coordinations rendues possibles par un effet Jahn Teller marqué sont typiques pour un cations Cu^{2+} . Le facteur thermique des atomes O4 est très anisotrope [5], le grand axe de l'ellipsoïde étant orienté dans la direction $[100]$ perpendiculaire aux carrés de coordination.

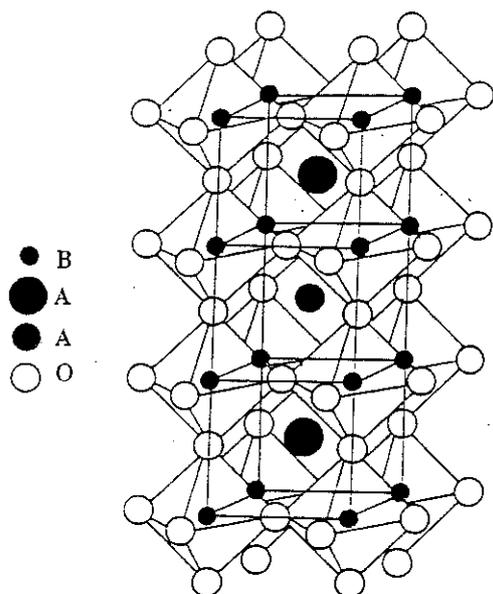


Fig. 1.

Structure d'un composé de type pérovskite triple non lacunaire en oxygène, $AA_2B_3O_9$

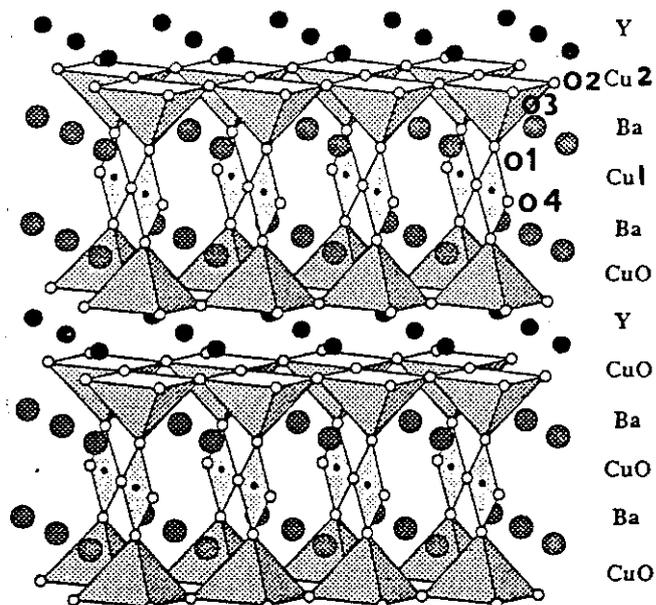


Fig. 2.

Structure du composé $YBa_2Cu_3O_7$.

Si les charges formelles portées par les cations Y, Ba, et O sont respectivement égales à $3+$, $2+$ et $2-$, la valence moyenne du cation Cu pour le composé $YBa_2Cu_3O_7$ est égale à $2,33$. La formule semi-empirique de Zachariasen [6], permet de calculer à partir des distances interatomiques Cu-O, une valence formelle sur chacun des sites Cu1 et Cu2. J.J. Capponi *et al.* [7] ont obtenu à 200 K pour les cations Cu1 et Cu2, $2,45$ et $2,25$ respectivement. Ces résultats montrent la forte délocalisation des électrons de valence et sont consistants avec les propriétés métalliques du composé et la forte covalence des liaisons Cu-O.

La structure du composé $YBa_2Cu_3O_6$ (fig. 3) est obtenue lorsque tous les atomes d'oxygène dans les plans Cu1 sont absents. La symétrie est alors quadratique, le groupe d'espace est $P4/mmm$, $Z=1$ et les paramètres de mailles a et c sont respectivement égaux à

3,86 Å et 11,814 Å. Les cations Cu1 sont en coordination linéaire avec les deux atomes d'oxygène apicaux O1 distants de 1,79 Å. Cette coordination est typique pour un cation Cu^{1+} . Les calculs de valence montrent que pour $x=0$, les charges des cations Cu sont plus localisées que pour la stœchiométrie 1237. Les valences formelles ainsi calculées sont égales à 1,11+ et 2.08+ pour les cations Cu1 et Cu2 respectivement. Ces résultats sont consistants avec le caractère semi-conducteur du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

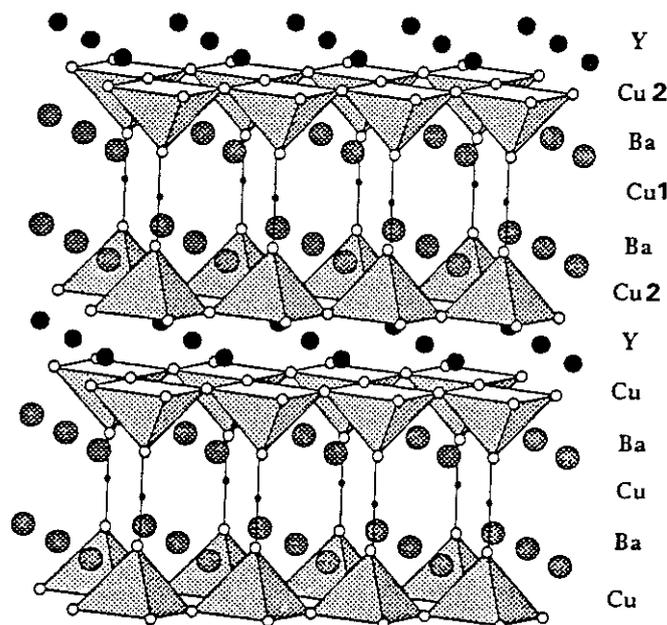


Fig. 3.
Structure du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$.

II.2. STœCHIOMETRIE EN OXYGENE : RELATION AVEC LES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET SUPRACONDUCTRICES.

Une propriété importante du composé 123 est que la stœchiométrie en oxygène peut être variée de façon contrôlée entre les valeurs extrêmes 6 et 7. Le gain ou la perte d'atomes d'oxygène dans le plan Cu1 sont des processus totalement réversibles. De nombreuses études thermogravimétriques [8] ont décrit l'insertion des atomes d'oxygène dans la structure en fonction de la pression partielle d'oxygène et de la température et ont établi les diagrammes de phases $x(\text{PO}_2, T)$. Les études par diffraction neutronique sur poudres ont décrit l'évolution de tous les paramètres de la structure [9] et notamment celle des distances Cu-O en fonction de x . R. J. Cava *et al.* [10] ont montré par quel mécanisme structural les porteurs positifs, impliqués

dans la supraconductivité, sont injectés dans les plans CuO_2 , lorsque la stœchiométrie en oxygène est augmentée de 6 à 7. Ils montrent que l'évolution de la valence formelle des cations Cu_2 est remarquablement corrélée à celle de la température critique de transition. Pour x compris entre 0 et 0,45, région dans laquelle le composé est antiferromagnétique et non supraconducteur les charges sont en partie utilisées à oxyder les cations Cu_1^+ , aucune charge n'est injectée dans les plans Cu_2 . Pour $x > 0,45$ l'oxydation des cations Cu_1 se poursuit mais, par l'intermédiaire de l'atome d'oxygène apical, des trous sont également injectés dans les plans CuO_2 : le composé devient supraconducteur. L'augmentation de la valence sur le site Cu_2 résulte du raccourcissement de la distance $\text{Cu}_2\text{-O}_1$ qui décroît de 2,47 Å à 2,30 Å. La figure 4 montre la corrélation observée entre la valence formelle des cations Cu_2 et la température critique de transition supraconductrice.

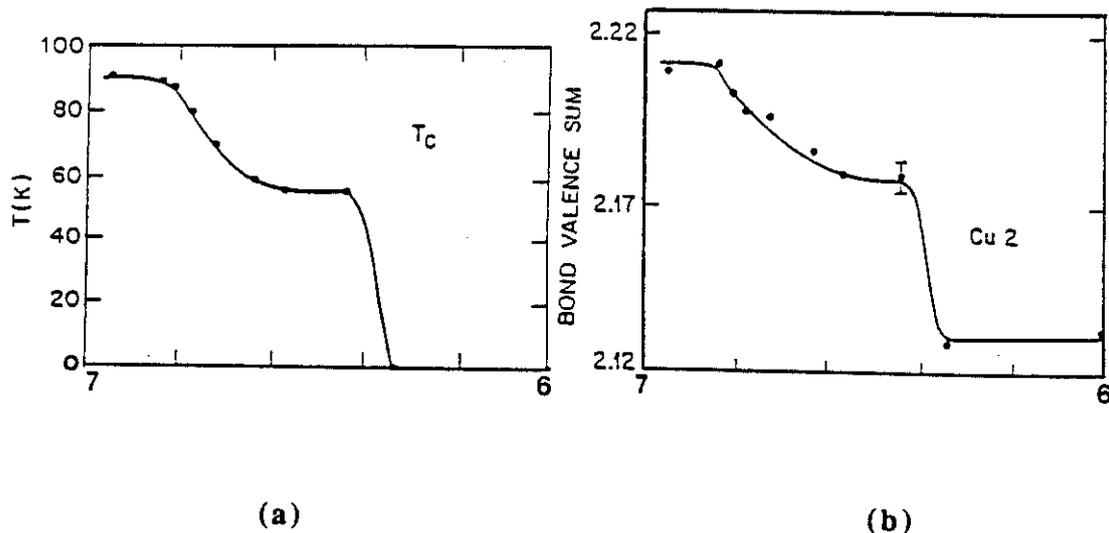


Fig. 4.

Comparaison de l'évolution de la température critique de transition supraconductrice avec celle de la valence formelle des cations Cu_2 , en fonction de la stœchiométrie en oxygène [10]

Les expériences de spectroscopie X montrent en réalité que les trous ne sont pas injectés dans les orbitales 3d des cations Cu , conduisant à la configuration $\text{Cu}3d^8$ (Cu^{3+}), mais dans les bandes $\text{O}2p$ [11]. H. Tolentino *et al.* [12] ont suivi in situ (en utilisant un spectromètre d'absorption X en mode dispersif), sur le seuil K de l'élément Cu , l'évolution du nombre d'atomes de cuivre monovalents en fonction de x . Le nombre de trous injectés en fonction de la stœchiométrie en oxygène est obtenu en appliquant le principe de neutralité. La séquence d'injection des trous présente 3 régimes, qui correspondent au remplissage d'orbitales $\text{O}2p$ de symétries différentes et peuvent être associés au comportement de la température critique de transition supraconductrice.

En conclusion l'apparition de la supraconductivité à partir de $x=0,45$ résulte du transfert de charges positives (trous) des plans Cu1 vers les plans Cu2. La température critique atteint son maximum (90 K) lorsque la concentration de trou par entité CuO_2 est de l'ordre de 0,17 [12]. Le rôle des chaînes $-\text{Cu1-O-Cu1-O}-$ est désormais clairement établi. Elles sont un "réservoir de charges" qui contrôlent le nombre de trous $\text{O}2p$ dans la structure et par conséquent les propriétés supraconductrices. Les plans Cu_2O_2 constituent l'entité structurale fondamentale pour la supraconductivité.

II.3. MACLE

Comme conséquence de la symétrie pseudo-quadratique de leur structure, les cristaux de la phase 1237 sont maclés. Les plans invariants (110) jouent le rôle de parois de macle. Les clichés de diffraction X de la zone [001] montrent l'existence de quatre individus qui correspondent en réalité à deux familles de domaines. Notons que le plus souvent, sur les clichés de diffraction électronique seulement deux réseaux réciproques sont mis en évidence, car, compte tenu de sa taille le faisceau ne sonde que deux individus (fig. 5).

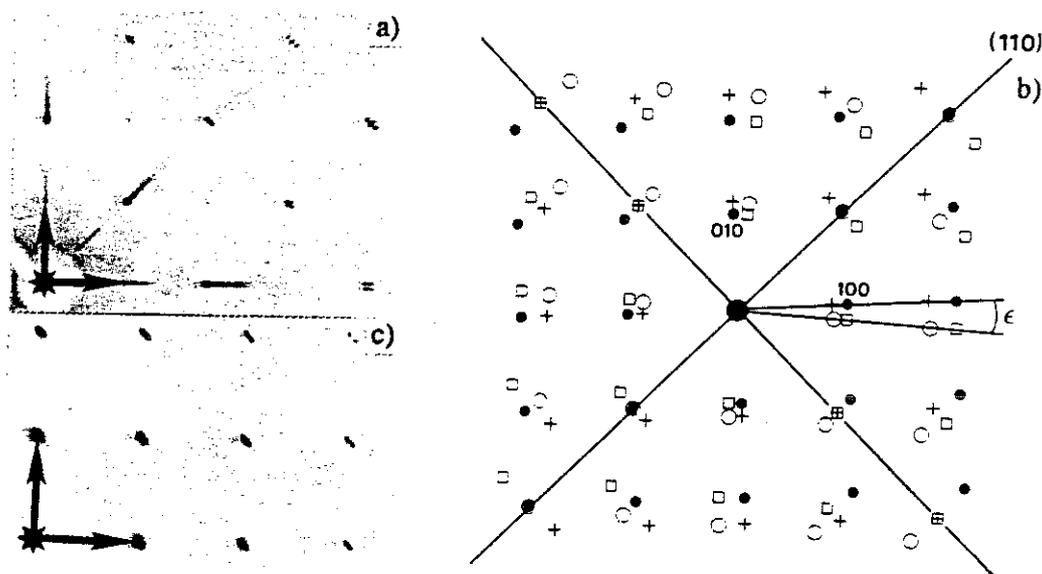


Fig. 5.

Plan de diffraction $hk0$ du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$: (a) obtenu par diffraction X avec une chambre de précession, (b) représentation schématique (l'obliquité a été volontairement augmentée pour plus de clareté), (c) obtenu par diffraction électronique [13].

La symétrie orthorhombique de la phase 1237 est fondamentalement liée à l'occupation privilégiée des sites O4 par les atomes d'oxygène. Au cours de la descente en température dans une atmosphère oxydante, les atomes d'oxygène qui s'insèrent dans la structure de symétrie quadratique, s'ordonnent sur les sites O4 pour former des micro chaînes $-\text{O-Cu1-O}-$ [14] de

façon à minimiser le nombre de cations Cu1 en coordination 3 (fig. 6a). Cet arrangement conduit localement à la formation de micro-domaines orthorhombiques. Comme il est équiprobable qu'en des lieux différents du plan (001) les atomes d'oxygène s'ordonnent aussi bien dans la direction [100] que dans la direction [010], il coexiste à ce stade deux types d'inclusions orthorhombiques et cohérentes dans la matrice de symétrie quadratique. Pour minimiser les contraintes élastiques les inclusions s'ordonnent partiellement pour former dans les directions $\langle 110 \rangle$ une succession de domaines séparés par des frontières de type $\langle 1\bar{1}0 \rangle$. A l'intérieur d'un domaine, les micro-chaînes (ou les micro-domaines orthorhombiques) sont orientés préférentiellement dans l'une ou l'autre des directions $\langle 100 \rangle$, tandis que l'orientation des micro-chaînes dans le domaine adjacent se déduit par la relation de maillage. A ce stade les tailles des micro-domaines sont encore trop petites pour qu'ils puissent être détectés par diffraction X ou électronique. La microstructure est de type tweed [15]. La descente en température se poursuivant, la valeur de x augmente ainsi que la taille des micro-domaines. Finalement pour $x \approx 1$ tous les sites O4 sont occupés et il coexiste deux familles de domaines orthorhombiques maclés suivant les directions $\langle 110 \rangle$ (fig. 6b).

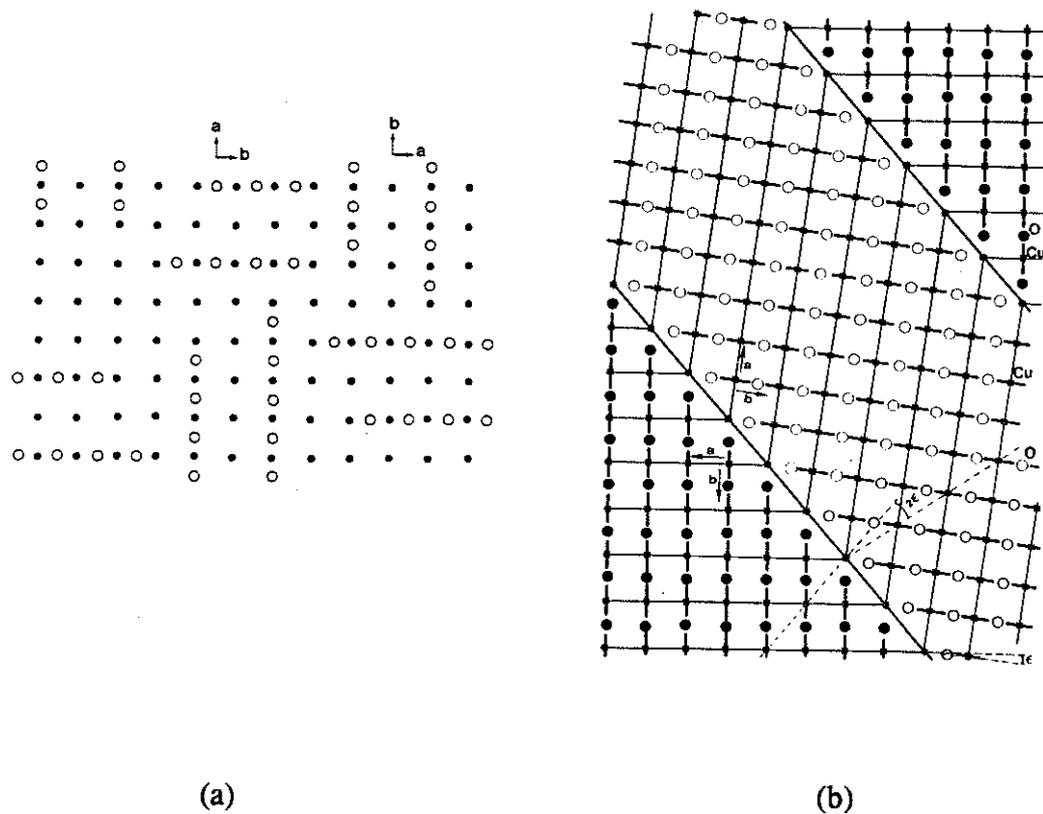


Fig. 6.

(a) Plan de cote $z=0$, formation de micro-chaînes pour une stœchiométrie en oxygène inférieure à 6,5. (b) Formation de domaines orthorhombiques séparés par une paroi de maclé (110) [14].

II.4. SUBSTITUTION CATIONIQUE

De multiples substitutions cationiques ont été effectuées dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ afin d'analyser l'importance de chaque cation et de chaque partie structurale (plans CuO_2 , chaînes CuO , ...), pour la supraconductivité.

Les atomes d'Yttrium ont été remplacés par la plupart des métaux de Terres Rares (exceptions faites de Ce et Tb [16]), sans effets notables sur les propriétés supraconductrices du matériau, la transition restant de l'ordre de 90K. Les mesures de susceptibilité magnétiques ont notamment montré que la valence formelle des métaux de terres rares est égale à celle des cations Y, c'est à dire $3+$. La valence des cations Cu n'est donc pas affectée à priori par la substitution des terres rares aux atomes d'Yttrium. Sauf dans le cas où la substitution est réalisée avec l'élément Pr, qui conduit à une transition orthorhombique/quadratique, la symétrie des composés 123 substitués et oxydés reste orthorhombique. Il ressort de ces expériences que l'interaction entre le métal de terre rare et les porteurs sont faibles. Le remplacement des atomes de Baryum par un métal de terre rare a également été réalisé. Cette substitution qui conduit à remplacer un cation bivalent (Ba^{2+}) par un cation trivalent, affecte la valence formelle de l'espèce Cu et tue la supraconductivité. Ce dernier résultat tend à montrer l'importance de la valence formelle du cuivre sur les propriétés supraconductrices.

Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ contient deux sites de cuivre distincts, l'un Cu2 appartient aux plans CuO_2 où le cation Cu est en coordination pyramidale à base carrée, l'autre Cu1 appartient aux chaînes CuO où le cation Cu est en coordination plan carrée. Les substitutions des éléments Fe, Co, Al, Ni, Zn aux atomes de cuivre ont été largement étudiées, leurs effets sur la structure et sur les propriétés supraconductrices peuvent être très différents [17]. Aussi ces expériences de substitutions sont vites apparues comme un moyen d'analyser sélectivement le rôle de chacun des sites Cu1 ou Cu2 pour les propriétés supraconductrices. La décroissance de Tc avec le contenu en cobalt ou en fer a une pente différente de celle observée avec le nickel. Toutefois lorsque nous reportons sur une même courbe toutes les mesures de transitions supraconductrices publiées, en fonction du taux de substitution (cf. cas du cobalt, fig. 7), nous observons une grande dispersion des points qui montre la difficulté à contrôler à la fois le contenu en oxygène et le contenu en substituant.

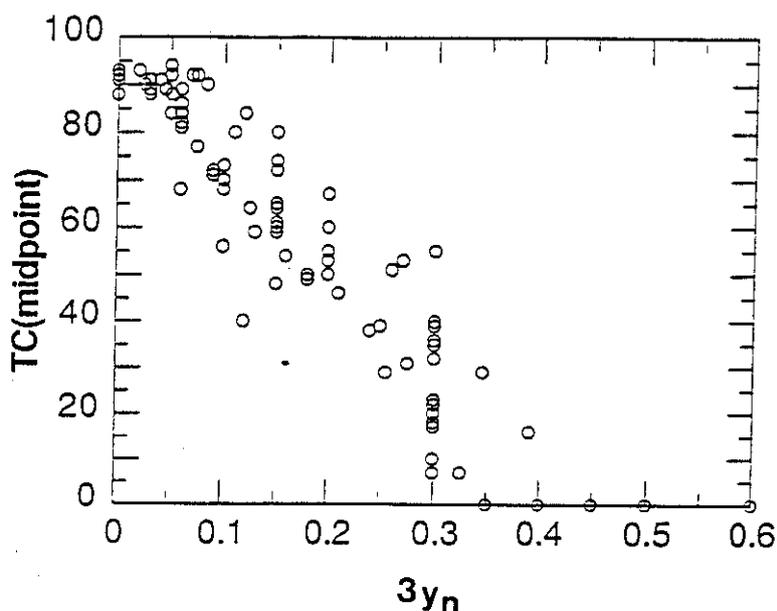


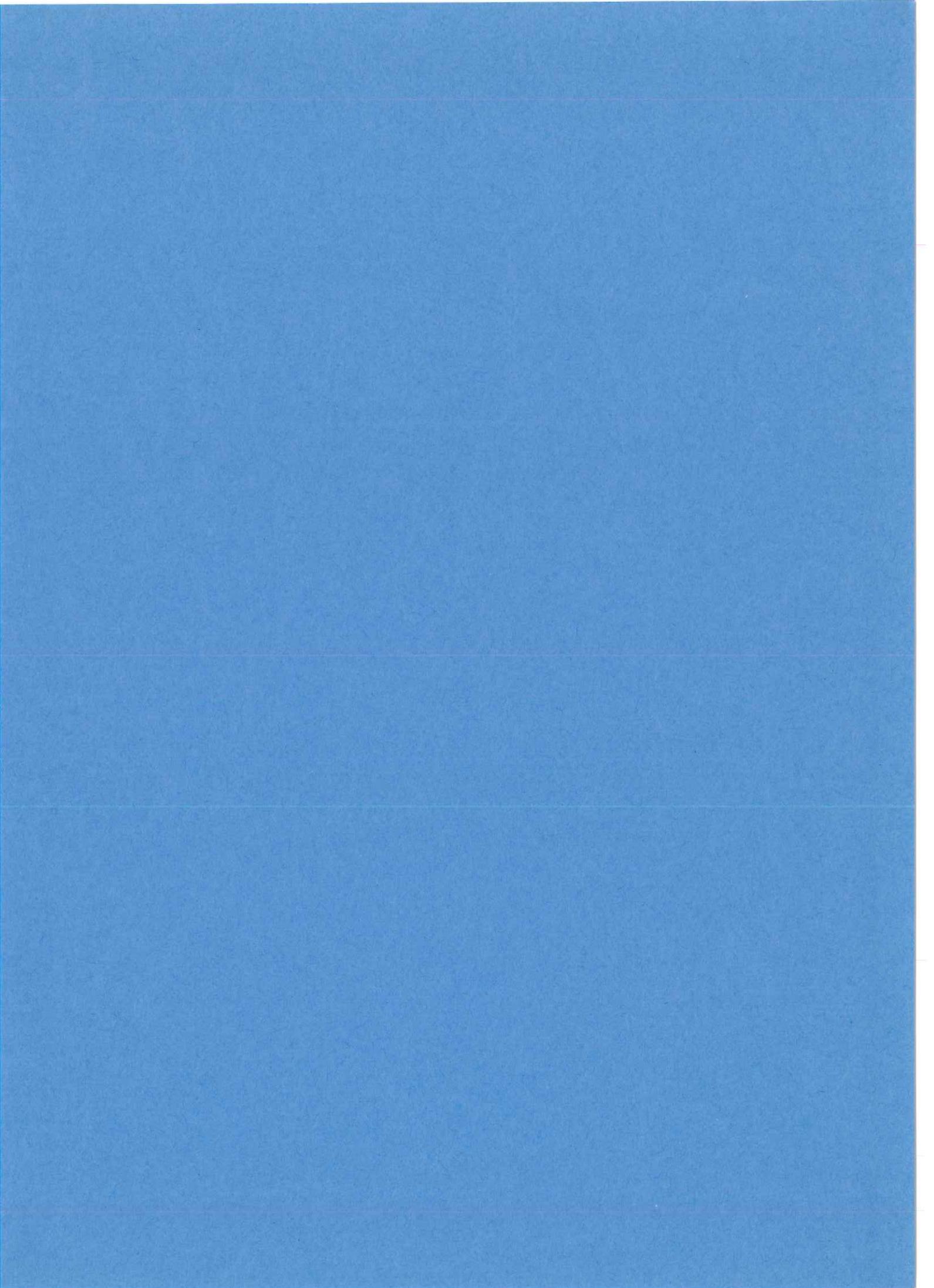
Fig. 7.

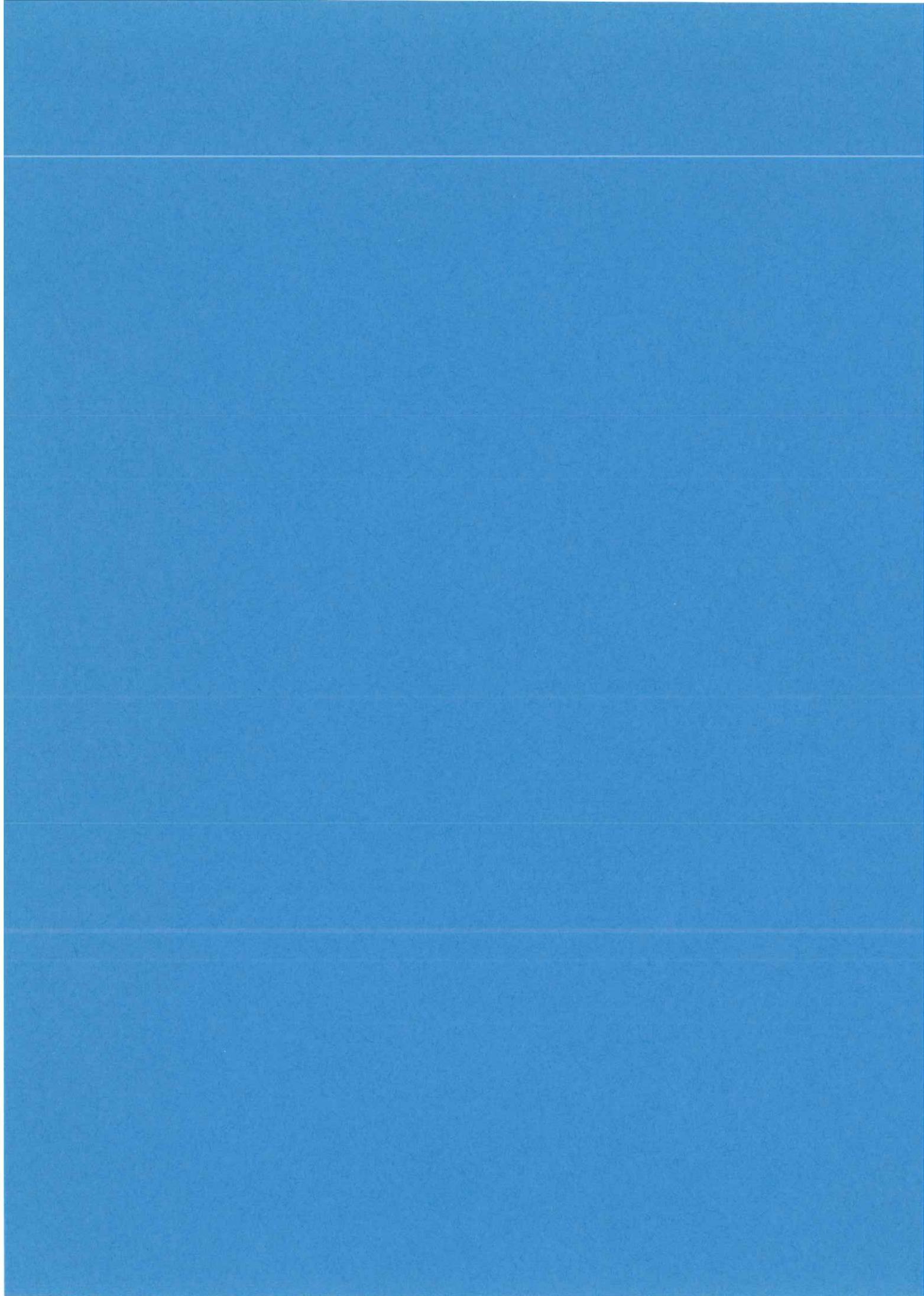
Evolution de la température critique de transition supraconductrice en fonction de la concentration du substituant Co. Les valeurs de Tc sont relevées dans la littérature. La dispersion des points traduit le fait que les stœchiométries en oxygène et en cobalt des matériaux sont assez mal contrôlées.

Les substituants Fe, Co, Al induisent une transition orthorhombique/quadratique alors que les atomes Ni, Zn ne perturbent pas la symétrie initialement orthorhombique. Ces différences ont très vite justifié des expériences de thermogravimétrie, de diffraction des neutrons et de rayons X pour localiser le site préférentiel de substitution.

-
- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys. B* 64, (1986), 189.
- [2] M.K. Wu, J.R. Ashborn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58, (1987), 908.
- [3] R.M. Hazen *et al.*, *Phys. Rev. B* 35, (1987), 7238.
 Y. Le Page, *et al.*, *Phys. Rev. B* 35, (1987), 7245.
 T. Siegrist *et al.*, *Phys. Rev. B* 35, (1987), 7137.
 M.A. Beno *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* 51, (1987), 57.
 J.E. Greedan *et al.*, *Phys. Rev. B* 35, (1987), 8770.
 J.J. Capponi *et al.*, *Europhys. Lett.* 3, (1987), 1301.
 F. Izumi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 26, (1987), L 649.
 F. Beech *et al.*, *Phys. Rev. B* 35, (1987), 8778.
 W.I.F. David *et al.*, *Nature* 327, (1987), 310.
 M. François *et al.*, *Solid State Comm.* 63, (1987), 1149.
- [4] M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A.W. Hewat, J.J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio and P. Fischer, *Solid State Commun.* 66 (1988) 1117.
 D.E. Cox, A.R. Moodenbaugh, J.J. Hurst, R.H. Jones, *J. Phys. Chem. Solids* 48, (1987), 42.
 S. Miraglia, F. Beech, A. Santoro, and D. Tran Qui, *Mat. Res. Bull.* 22 (1987) 1733.
- [5] W.H. Zachariasen, *J. Less Comm. Metals* 62, (1978), 1.

-
- S. Miraglia, F. Beech, A. Santoro, and D. Tran Qui, *Mat. Res. Bull.* **22** (1987) 1733.
- [6] W.H. Zachariasen, *J. Less Comm. Metals* **62**, (1978), 1.
- [7] J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L. Tholence, R. Tournier, *Europhys. Lett.* **3**, (1987), 1301.
- [8] P. Strobel, J.J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio, J.L. Tholence, *Nature* **328**, (1987), 606.
P. Strobel, J.J. Capponi, M. Marezio et P. Monod, *Solid State Commun.* **64**, (1987), 513.
T.B. Lindemer, J.F. Hunley, J.E. Gates, A.L. Sutton, J. Brynstad, C.R. Hubbard and P.K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1775.
- [9] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.
- [10] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr, *Physica C* **165** (1990) 419.
- [11] A. Bianconi, A. Congiu Castellano, M. de Santis, P. Rudolf, P. Lagarde, A.M. Flank, A. Marcelli, *Sol. State Comm.* **63**, (1987).
N. Nücker, J. Fink, J.C. Fuggle, P.J. Durham, W.M. Temmerman, *Phys. Rev. B* **37**, (1988), 5158.
- [12] H. Tolentino, A. Fontaine, F. Baudelet, T. Gourieux, G. Krill, J.Y. Henry, J. Rossat-Mignod, preprint.
Thèse de l'Université de Paris-Sud (Orsay), 1990.
- [13] P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J.L. Hodeau, M. Marezio, *Progress in High Tc Superconductivity Vol 7*, (1988), 76.
- [14] J.L. Hodeau, C. Chaillout, J.J. Capponi and M. Marezio, *Solid State Commun.* **64**, (1987), 1349.
- [15] Y. Zhu, M. Suenaga, A.R. Moodenbaugh, *Phil. Mag. Lett.* **62**, (1990), 51.
- [16] J.M. Tarascon et al. *Phys. Rev. B* **36**, (1987), 226.
- [17] Y. Maeno et al. *Nature* **328**, (1987) 512., Y. Maeno et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, (1987) L774.
G. Xiao et al. *Phys. Rev. B* **35**, (1987), 8782.
J.M. Tarascon et al. *Phys. Rev. B* **37**, (1988), 7458.





PARTIE III
SYNTHÈSE et CARACTÉRISATION des COMPOSÉS $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{6+x}$
(M=Co, Au).

III.1. SYNTHÈSE DE POUDRES DES COMPOSÉS $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{6+x}$.

M=Co, Au, $0 \leq y \leq 0,33$ et $0 < x$.

III.1.1. SYNTHÈSE DES COMPOSÉS OXYDES.

La synthèse des composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{6+x}$ (M=Co, Fe, Au) [1] sous forme de poudres est réalisée par réaction à l'état solide d'un mélange stœchiométrique des poudres de BaCO_3 , Y_2O_3 , CuO , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , Au_2O_3 . Nous donnons dans le tableau 1 la désignation complète des oxydes et les quantités utilisées.

Tableau 1

BaCO_3	Y_2O_3	CuO	Fe_2O_3	Co_3O_4	Au_2O_3
RP 99,5	RP 99,9	RP 99,0	RP 99,9	RP 99,9	JM 99,9
$20 \cdot 10^{-3}$ mol.	$5 \cdot 10^{-3}$ mol	$30 \cdot (1-y_n) \cdot 10^{-3}$ mol	$10 \cdot y_n \cdot 10^{-3}$ mol	$10 \cdot y_n \cdot 10^{-3}$ mol.	$15 \cdot y_n \cdot 10^{-3}$ mol.

Pour chaque cuisson, nous avons préparé invariablement un mélange homogène (étape manuelle très importante), les quantités du tableau 1 correspondant à une préparation de 7,4622 g pour $y_n=0$. Les différents cycles de cuisson que nous avons utilisés sont inspirés de ceux donnés par J.J. Capponi *et al.* [2]. Le mélange placé dans un creuset en alumine (Al_2O_3) est cuit sous air à 930°C en deux périodes de 15 heures environ (2 nuits). Entre chaque cuisson la préparation est finement broyée. Nous disposons également pour nos préparations de creusets en platine dont la température de fusion est égale à 1772°C , mais les essais de cuisson à 930°C n'ont pas été satisfaisants, les analyses par diffraction X montraient la présence d'une phase parasite. Dans une troisième étape un cycle de cuisson plus complexe sous une atmosphère d'oxygène (fig. 1) est utilisé dans le but d'oxyder le plus complètement possible le composé. Le cycle comprend un recuit à 930°C pendant 10 h ; un retour rapide (ou pas, cela

n'est pas très important) à 600°C, température à laquelle le composé est maintenu 1 h ; une descente à la vitesse de 50°C/h jusqu'à 300°C, température à laquelle le composé est maintenu 5 h ; et enfin après l'arrêt du four un retour in situ à la température ambiante.

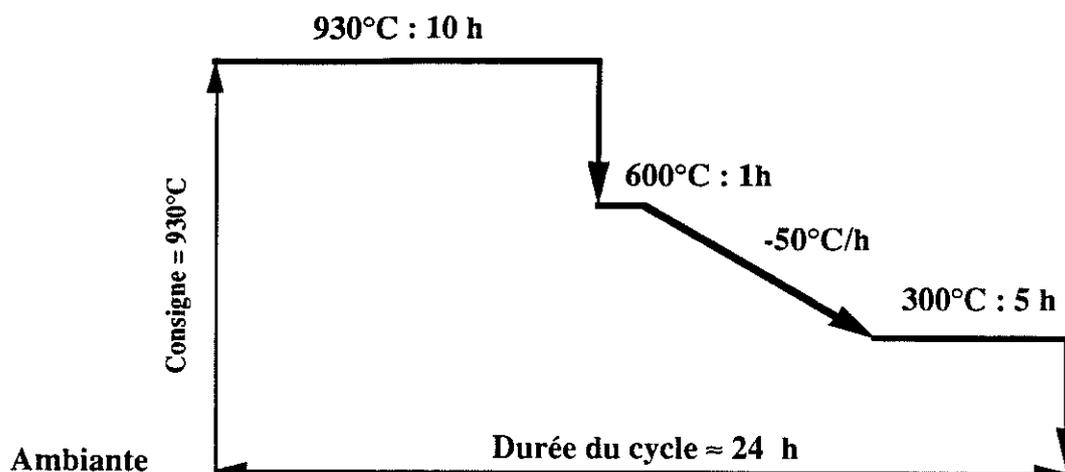


Fig. 1.

Schématisation du cycle de température, pour l'oxydation des composés 123 et 123(M), M=Co, Fe, Au (traitement [O]).

Des expériences de thermogravimétrie ont montré que l'oxydation d'un échantillon en équilibre thermodynamique dans une atmosphère d'oxygène est maximale pour une température de l'ordre de 300°C [3, 4]. Plus récemment Lindemer *et al.* [5] donnent une stœchiométrie en oxygène égale 6,997 à 304°C. La figure 2 montre l'évolution de la masse d'un échantillon du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})_3\text{O}_{6+x}$ dans la phase finale du cycle d'oxydation. L'échantillon tamisé est constitué de grains de taille inférieure à 40 microns. Le composé préalablement réduit est (1) porté à une température de 600°C dans une atmosphère d'oxygène, (2) maintenu 1 h à cette température, (3) refroidi ensuite à la vitesse de 60°C/mn jusqu'à 300°C et (4) maintenu 2 h à cette température. Nous observons que 2 h sont suffisantes pour atteindre l'équilibre à 300°C. Remarquons sur la courbe (2a) que l'oxydation du composé commence à partir de 206°C et atteint son maximum à 400°C.

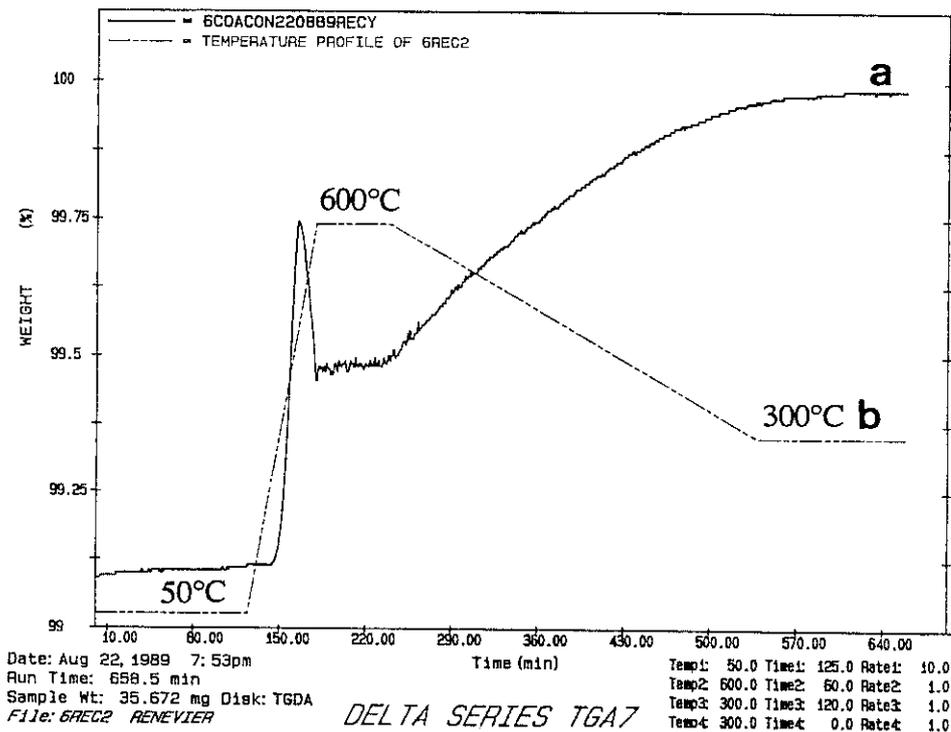
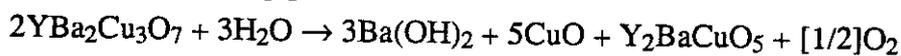


Fig. 2.

Evolution de la masse d'un échantillon du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})_3\text{O}_{6+x}$ dans la phase finale du cycle d'oxydation. La courbe (a) représente les variations (en %) de la masse de l'échantillon en fonction du temps, tandis que la courbe (b) représente le cycle de température.

Nous avons pu constater, par des expériences de thermogravimétrie, une dégradation des produits de synthèse entreposés trop longtemps à l'air ambiant. La courbe (a) sur la figure 3 montre l'évolution de la masse d'un échantillon du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})_3\text{O}_{6+x}$, à l'origine déficient en oxygène et ancien (plus de 6 mois), soumis dans une atmosphère d'oxygène au cycle de régénération et de réoxydation (courbe b, recyclage). La déshydratation de l'échantillon est clairement mise en évidence par la perte de masse dans les premiers temps de la montée en température de 50 à 200°C. A partir de 200°C jusqu'à 400°C le composé reprend de l'oxygène. Le fait que la masse en fin de cycle soit inférieure à celle relevée à 400°C, suggère que la désydratation de l'échantillon se poursuit au delà de 400°C ou alors, une autre réaction intervient, peut être la décomposition de carbonate. Le composé 123 réagit avec l'humidité selon la réaction [6]



Du carbonate de Baryum a également tendance à se former en présence d'air humide.

En conclusion il est indispensable d'entreposer les matériaux à l'intérieur d'un dessiccateur. Toutefois, par principe, un recyclage des produits était systématiquement effectué avant chaque expérience.

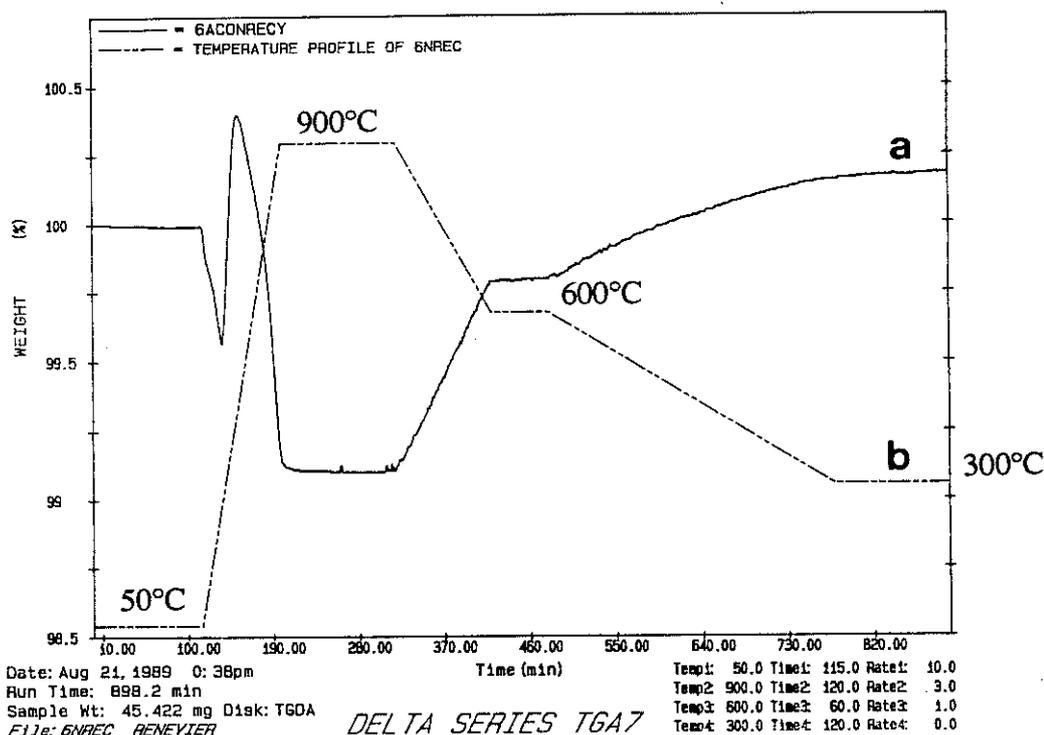


Fig. 3.

Régénération et réoxydation du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_3\text{O}_{6+x}$. La courbe (a) représente les variations de la masse de l'échantillon initialement déficient en oxygène et ancien (plus de 6 mois), soumis, dans une atmosphère d'oxygène, au cycle de régénération et de réoxydation représenté par la courbe (b).

III.1.2. CARACTÉRISATION ÉLÉMENTAIRE PAR DIFFRACTION X DES PRODUITS DE SYNTHÈSE.

Cette étape est indispensable pour reconnaître les différents systèmes présents dans le matériau synthétisé. Elle permet de vérifier sa pureté et le plus souvent d'identifier les phases en présence. En d'autres termes, elle fait partie de la méthodologie du chimiste pour l'élaboration d'un composé.

Tous nos produits ont été caractérisés par diffraction X avec une chambre à focalisation de Guinier en utilisant la radiation $K\alpha$ du Fer. Cette technique de diffraction X sur poudre avec enregistrement sur film est un outil très performant pour connaître la présence d'une phase en faible quantité. D'autre part elle demande très peu de matériau. Nous avons pu vérifier pour les composés $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$ avec $0 \leq y_n \leq 0,24$, que nos matériaux ne contiennent aucune phase étrangère. Notamment nous n'avons relevé aucune trace des phases Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ et Co_3O_4 . Pour des taux de substitution supérieurs, par exemple $y_n=0,33$, les clichés de diffraction montrent une ligne de faible intensité correspondant à une distance interréticulaire de 2,006 Å, qui n'appartient à aucun système connu répertorié dans les fichiers ASTM. Notons que la limite de solubilité des atomes de cobalt est supérieure à celle des atomes de fer, car pour $y_n=0,24$ les phases Y_2BaCuO_5 , et $BaFeO_3$ sont très nettement identifiables. Y. Xu *et al.* [7] mentionnent également la présence de la phase $BaFeO_3$ pour $M=Fe$ et $y_n=0,333$.

Le taux réel de substitution peut être connu par des expériences de diffraction neutronique. Dans la partie V nous discutons quantitativement de la solubilité des atomes de cobalt dans la structure du composé 123. Signalons néanmoins que nos expériences de diffraction neutronique montrent que le **taux de solubilité pour $y_n=0,216$ est égal à 89%**.

La solubilité des atomes d'Or semble quant à elle très limitée car déjà pour $y_n=0,033$ nous avons pu identifier les phases Y_2BaCuO_5 et CuO ; toutefois aucune trace du composé Au_2O_3 n'a été détectée. F.H. Sreitz *et al* [8] et M.Z. Cieplak *et al.* [9, 10] qui ont synthétisé des matériaux composites de formule $(YBa_2Cu_3O_7)_{1-x}, Au_x$ estiment que le **taux limite de solubilité est atteint pour 10% d'atomes d'or**. Si nous admettons que les atomes d'or se substituent aux atomes de cuivre cette limite correspond à $y_n=0,04$. Au delà les atomes d'or précipitent pour former des grains d'or pur. Ces auteurs montrent également, sans le justifier, que la synthèse des composés 123(Au) en partant de la formule nominale $YBa_2(Cu_{1-y}Au_y)_3O_{6+x}$ donne de moins bons résultats quant à la solubilité des atomes d'or qu'en partant de la formule $(YBa_2Cu_3O_7)_{1-x}, Au_x$, les traitements thermiques restant identiques par ailleurs.

III.1.3. ETUDE DE LA PERTE DE MASSE DES COMPOSÉS SUBSTITUÉS APRES UN RECUIT A HAUTE TEMPERATURE DANS UNE ATMOSPHERE NEUTRE.

III.1.3.1. POURQUOI UNE ETUDE DES COMPOSÉS RÉDUITS ?

Premièrement des expériences simples de thermogravimétrie peuvent à priori nous suggérer le lieu de la structure perturbé par les éléments de substitution. Rappelons que l'état d'oxydation final du composé 123 dépend du nombre d'atomes d'oxygène dans le plan Cu1 qui peut être contrôlé précisément [11, 12]. Lorsque $x=0$ tous les atomes de cuivre du plan Cu1

sont en coordination 2 linéaire (Cu^{1+}), lorsque $x=1$ ces atomes sont en coordination 4 plan carrée (Cu^{2+}). Étant données les procédures d'oxydation et de réduction, la présence dans le plan Cu1 d'atomes qui modifient la stœchiométrie en oxygène dans l'état oxydé et/ou réduit, peut être mise en évidence en mesurant la perte de masse en fonction de y , et peut donner des informations sur le nombre d'atomes d'oxygène voisins des atomes substituants.

Deuxièmement, l'état réduit est une "image" du composé à haute température où les domaines de macles ne sont pas encore formés, mais où la distribution spatiale des atomes substituants et leurs coordinations sont selon toute vraisemblance déjà fixées.

III.1.3.2. ÉTUDES PAR THERMOGRAVIMÉTRIE.

Nous avons traité une partie de plusieurs composés oxydés (traitement [O]), préalablement recyclés (cf. § III.1.1.), dans un four tubulaire horizontal, hermétiquement fermé, dans lequel circulait un flux d'azote U . La procédure de réduction utilisée consiste dans un premier temps à purger pendant 2h l'atmosphère du four avec le gaz d'azote, puis à chauffer le composé à la vitesse de 50°C/h jusqu'à 700°C , température à laquelle il est maintenu 1h. Laissé sous atmosphère d'azote dans le four éteint, le composé est refroidi jusqu'à la température ambiante. Nous emploierons, par commodité, l'abréviation "[N]" pour désigner ce traitement.

Les résultats des pesées après plusieurs traitements [O] et [N] d'un même composé, montrent que l'oxydation [O] et la réduction [N] des produits sont réversibles. D'autre part sur les clichés de diffraction X aucune phase parasite telles que Y_2BaCuO_5 ou BaCu_2O_2 n'apparaît suite au traitement de réduction [N].

Dans le tableau 2 nous reportons pour $M=\text{Co}$, la perte de masse Δm (%) et la variation Δx du nombre d'atomes d'oxygène après le traitement [N], en fonction de y_n . Pour $M=\text{Au}$ et $y_n=0,03$, Δm (%)=1,69 et $\Delta x=0,7$. Ces résultats montrent d'une part que ce traitement appliqué au composé 123 non substitué correctement oxydé ($x=0,93$), conduit à une stœchiométrie en oxygène de l'ordre de 6.1 ($\Delta x=0,86$, $x=0,1$) et d'autre part **que les atomes d'or et de cobalt perturbent fortement les plans Cu1**. La coordination 2 linéaire pour les atomes d'or et de cobalt n'est pas connue [13] et l'on peut raisonnablement penser qu'elle reste supérieure à 2 après le traitement [N]. Le piégeage des atomes d'oxygène serait la cause principale de la diminution de Δx en fonction de y_n .

Tableau 2.

Perte de masse et variation Δx du nombre d'atomes d'oxygène après le traitement [N] pour
M=Co (1h à 700°C dans une atmosphère d'azote)

y_n	0	0,01	0,03	0,06	0,13	0,16	0,24	0,33
$\Delta m(\%)$	2,06	1,89	1,65	1,45	1,14	0,94	0,76	0,71
Δx	0,86	0,79	0,69	0,60	0,48	0,39	0,32	0,30

Δx est calculée de la façon suivante :

$$\Delta x = \frac{m_{[O]} - m_{[N]}}{m_{[O]}} \times \frac{m_{[O]}^{123}}{m_O}$$

où

$m_{[O]}$ et $m_{[N]}$ sont les masses des composés oxydés et réduits respectivement.

$m_O = 15,9994$ est la masse atomique de l'élément oxygène.

$m_{[O]}^{123} = 665,0797$ est la masse molaire du composé $YBa_2Cu_3O_{6,93}$.

En toute rigueur, dès que $y_n \neq 0$, il faudrait utiliser à la place de $m_{[O]}^{123}$ la masse molaire $m_{[O]}^{123(M)}$ du composé $YBa_2(Cu_{1-y}M_y)_3O_{6+x}$ oxydé. Le problème est que nous ne connaissons pas les valeurs absolues réelles de x et y pour les composés du tableau 2. Toutefois, sachant que les masses atomiques du cuivre et du cobalt sont comparables et que les valeurs de x ne sont pas très différentes de 1, il est facile de constater que $m_{[O]}^{123}$ et $m_{[O]}^{123(M)}$ sont semblables. Les 4^{ème} et 5^{ème} lignes du tableau 3 illustrent ce propos : $\Delta^1 x$ est calculée avec $m_{[O]}^{123}$ tandis que $\Delta^2 x$ est calculée avec la masse molaire $m_{[O]}^{123(M)}$. Dans le tableau 3 nous reportons pour M=Co, les valeurs de $\Delta m(\%)$ et $\Delta^0 x$, déterminées par diffraction neutronique, pour 4 taux de substitution. On peut remarquer le bon accord des valeurs obtenues par pesées ($\Delta^1 x$ et $\Delta^2 x$) avec les valeurs mesurées par diffraction neutronique. Ces deux modes de détermination du contenu en atomes d'oxygène "mobiles" donnent des informations fiables. La figure 4 représente l'évolution de Δx en fonction de $3y_n$ pour les composés du tableau 2 (symboles fermés) et en fonction de $3y$ pour les composés du tableau 3 (symboles ouverts). Les barres d'erreurs correspondent à l'incertitude de pesée sur une balance électronique, estimée à $3 \cdot 10^{-4}$ g. La différence entre les résultats des tableaux 2 et 3 provient en partie de la surestimation de y_n par rapport à y réel.

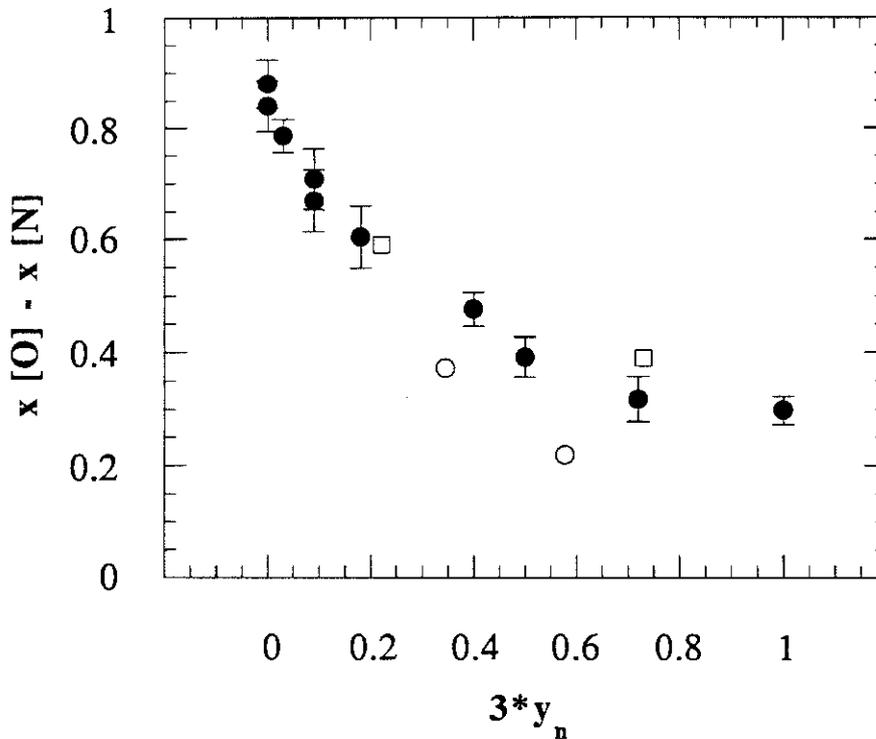
Tableau 3.

Perte de masse et variation Δx du nombre d'atomes d'oxygène après le traitement [N].

y	0,115*	0,19*	0,07**	0,27**
Δm (%)	0,98	0,51	1,40	0,93
$\Delta^0 x$	0,37	0,22	0,59	0,39
$\Delta^1 x$	0,38	0,21	0,58	0,39
$\Delta^2 x$	0,38	0,21	0,58	0,39

*Ce travail, cf. partie V.

**Tarascon *et al.* [14]

**Fig. 4.**

Symboles fermés : Evolution de Δx , déterminée par des expériences de thermogravimétrie, en fonction de $3y_n$ (tableau 2). Symboles ouverts : Evolution de Δx , déterminée par des expériences de diffraction neutronique, en fonction de $3y$ (tableau 3) ; (ronds ouverts) : ce travail, cf. partie V ; (carrés ouverts) : Tarascon *et al.* [14].

Rappelons que la stœchiométrie en oxygène d'un composé 123 en équilibre thermodynamique dépend à la fois de la pression partielle en oxygène extérieure et de la température. Une des procédures de réduction consiste alors à se placer sur un des points du diagramme (x, P_{O_2}) [15, 5], correspondant à la stœchiométrie en oxygène désirée, puis de

tremper le matériau [12]. R.J. Cava *et al.* [16] utilisent une méthode différente, qui consiste à placer le composé 123 oxydé en présence d'une feuille de Zirconium, à l'intérieur d'un tube de quartz vidé de son atmosphère et hermétiquement fermé. Au cours d'un recuit de plusieurs jours à une température comprise entre 415 et 472°C, la feuille de Zirconium absorbera une partie des atomes d'oxygène perdus par le composé. La quantité d'oxygène extraite par cette méthode dépend à la fois de la température du recuit et de la surface de l'absorbant. Elle permet une réduction douce où les atomes d'oxygène ont le "temps" de mieux s'ordonner dans la structure.

Nous avons opté pour une troisième procédure qui consiste à chauffer le composé pour en extraire les atomes d'oxygène, tout en purgeant continuellement l'atmosphère du four avec un flux de gaz inerte (azote U). A condition que la pression partielle d'oxygène à l'intérieur du four reste très faible (étanchéité du four, P_{O_2} du gaz inerte) le composé ne peut se réoxyder au cours de la descente en température, et la stœchiométrie finale en oxygène dépend dans ces conditions essentiellement de la température maximum du cycle, T_{max} . A titre d'exemple nous donnons dans le tableau 4, les valeurs de $\Delta m(\%)$ et Δx obtenues par thermogravimétrie avec $y_n=0,06$, pour 3 valeurs de T_{max} : 700, 800 et 830°C. Nous avons choisi une vitesse lente de montée en température (50°C/h) dans le seul but de purger l'atmosphère le plus complètement possible au fur et à mesure du chauffage, de façon à minimiser le temps passé aux plus hautes températures du traitement. Nous diminuons ainsi les risques de décomposition des produits, celle-ci étant d'autant plus rapide que la température est élevée et la pression partielle d'oxygène faible [5]. Les résultats consignés dans le tableau 4 montrent que la température de réduction influe sur la stœchiométrie en oxygène et donc sur la coordination des atomes de cuivre et/ou des atomes substituants.

Tableau 4

Perte de masse et variation Δx du nombre d'atomes d'oxygène d'un composé 123($Co_{0,06}$) en fonction de la température maximum du recuit dans une atmosphère d'azote.

Traitement	[N]	[NN]	[NN]'
y_n	0,06	0,06	0,06
T_{max}	700	800	830
$\Delta m (\%)$	1,45	1,68	1,88
Δx	0,60	0,70	0,78

III.1.4. ETUDE DES PARAMÈTRES DE MAILLE ET DE LA SYMÉTRIE DES PHASES CRISTALLINES EN FONCTION DE M , y_n ET x .

Pour chaque composé défini par le triplet (M , y_n , x) nous avons réalisé un cliché de diffraction X sur poudre avec une chambre à focalisation (ou chambre de Guinier) et la raie $K\alpha$ du fer ($\lambda=1,9373\text{Å}$). Nous avons incorporé à la poudre étudiée un élément étalon (silicium) de façon à repérer avec précision sur le film la position angulaire des réflexions de Bragg par rapport au faisceau incident. La lecture des angles est effectuée avec une précision de 0,025 degré (1/10 sur 4θ en degré). Les paramètres de maille ont été affinés par la méthode des moindres carrés pondérés, à partir de la position d'au moins une vingtaine de réflexions. Nous avons également caractérisé les composés par des expériences de diffraction X sur poudre en utilisant un diffractomètre à compteur " θ , 2θ " piloté avec le système Mac Gonio développé au laboratoire [17].

III.1.4.1. ETUDE DES PARAMÈTRES DE MAILLE ET DE LA SYMÉTRIE DES PHASES CRISTALLINES DES COMPOSÉS OXYDES [O].

III.1.4.1.1. $M=CO$

La substitution d'atomes de cobalt aux atomes de cuivre a pour effet de modifier la symétrie de la maille et d'induire une transition orthorhombique/quadratique (O/Q) qui s'installe autour de $y_n=0,025$. Sur la figure 5 nous suivons cette transition en fonction de y_n pour le groupe de réflexions (200), (020) et (006). Pour $y_n < 0,025$ les réflexions (200) et (020) sont dédoublées : la symétrie est orthorhombique, pour $y_n > 0,025$ les réflexions (200) et (020) sont confondues : la symétrie est quadratique. Le fond continu entre les réflexions (200) et (020), qui augmente en fonction de y_n , révèle la présence, dans la phase orthorhombique, d'un volume de matériau diffractant de symétrie quadratique. Pour $y_n=0,02$, le spectre de diffraction montre une très grande distribution des paramètres cristallins a et b . Dans le tableau 5 nous donnons les paramètres a , b , c et le volume V de la maille, pour les composés oxydés [O]. La figure 6 représente graphiquement l'évolution de ces paramètres en fonction de $3*y_n$. L'évolution du volume de la maille est représenté en insert. Aux erreurs expérimentales près nous n'avons pas détecté de variations significatives du paramètre c pour $y_n < 0,1$. Pour $y_n > 0,1$ les valeurs de ce paramètre diminuent légèrement. Nous avons reporté sur la figure 7 les valeurs du paramètre \sqrt{ab} dans le domaine de concentration où la symétrie est orthorhombique. L'évolution de \sqrt{ab} est linéaire pour $0 < y_n < 0,06$ et correspond à une augmentation de $0,05 \text{ Å/Co}$ (fig. 7). A partir de $y_n > 0,06$ les valeurs du paramètre de maille a s'écartent progressivement de cette droite pour augmenter moins rapidement. Ceci peut indiquer le début d'une saturation de l'insertion des atomes de cobalt, mais les expériences de diffraction neutronique (cf. Partie V)

montrent que cette hypothèse ne peut à elle seule expliquer la saturation de la valeur de a . En effet prenons un exemple : pour $3 \cdot y_n = 0,65$, le taux d'insertion, dans cette hypothèse devrait être égal à 58% alors qu'il est en réalité égal à 89%. L'explication de cette saturation importante pourrait être au fait que la nature des atomes de cobalt (valence, coordination, état de spin) est modifiée en fonction du taux de substitution, et donc que les distances Co-O dans le plan Cu1 le sont également.

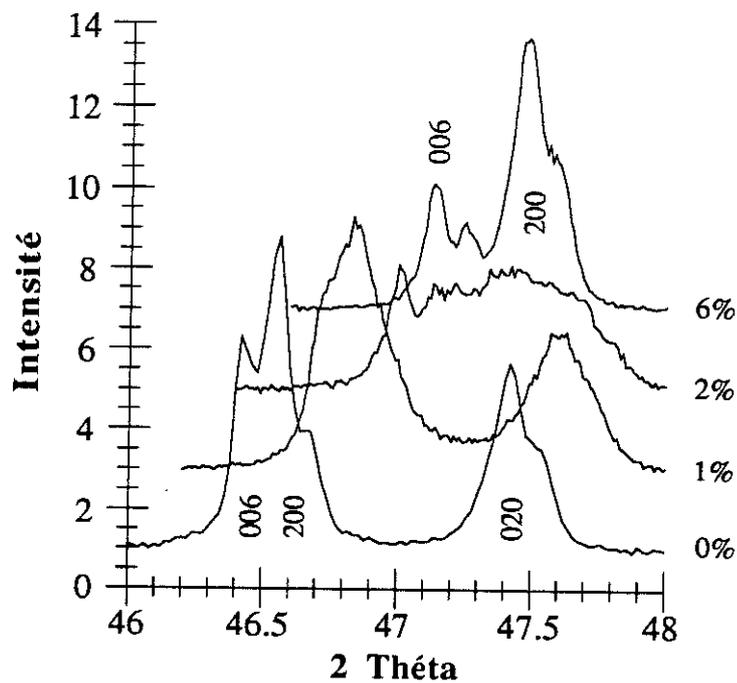


Fig. 5.

Evolution comparée du groupe de réflexions (200), (020) et (006) pour 4 taux de substitution pris autour de la transition O/Q. $y_n = 0 ; 0,01 ; 0,02$ et $0,06$. On notera la très grande distribution des paramètres cristallins a et b pour $y_n = 0,02$.

Tableau 5

Paramètres de mailles des composés oxydés [O].

y_n	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
0	3,8209(2)	3,8850(2)	11,6765(4)	173,32(2)
0,01	3,8259(4)	3,8843(5)	11,6718(8)	173,46(5)
0,02	3,8408(9)	3,8760(5)	11,6722(7)	173,76(7)
0,03	3,8607(3)		11,6726(8)	173,97(4)
0,04	3,8636(2)		11,6732(5)	174,25(3)
0,06	3,8674(3)		11,6785(6)	174,68(4)
0,1	3,8730(3)		11,6726(7)	175,09(4)
0,133	3,8767(3)		11,6651(6)	175,31(4)
0,166	3,8820(3)		11,6635(7)	175,77(4)
0,216	3,8856(6)		11,655(2)	175,97(8)
0,24	3,8873(3)		11,6612(6)	176,22(4)
0,33	3,8893(2)		11,6396(6)	176,03(3)

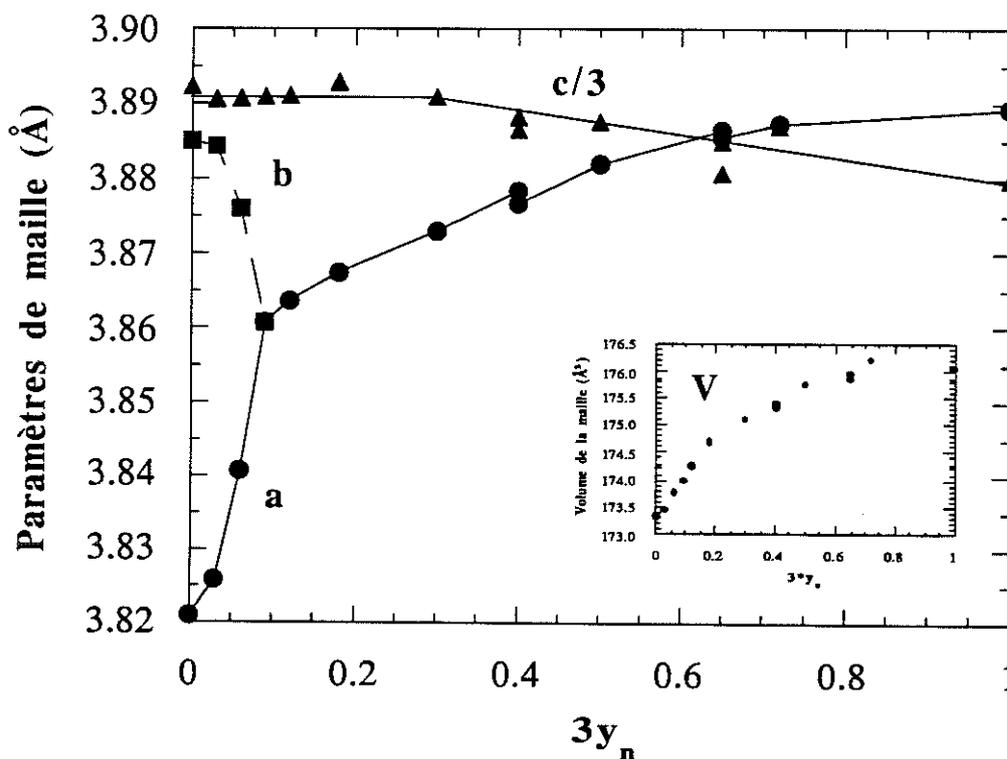


Fig. 6.

Evolution des paramètres de mailles des composés oxydés [O] pour $M=Co$ en fonction de y_n . Les amplitudes des barres d'erreurs sont inférieures à la taille des symboles. Le volume de la maille est représenté en insert.

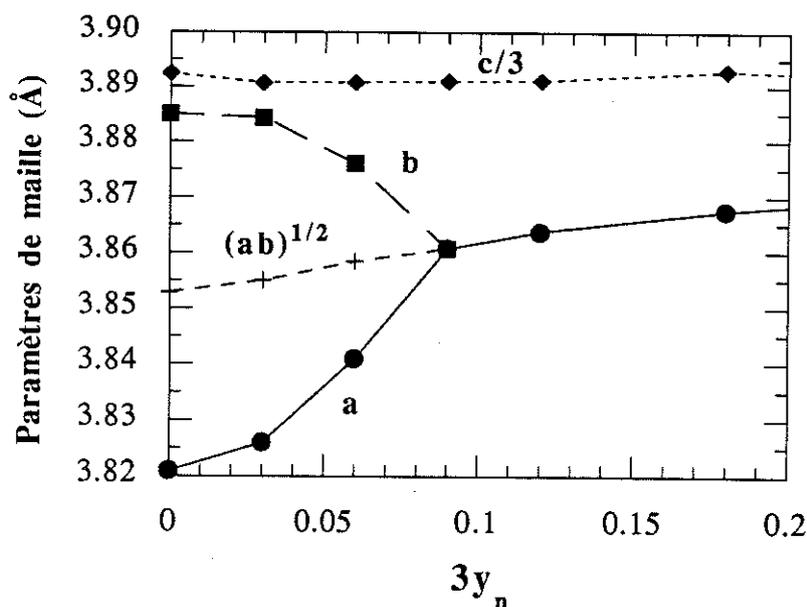


Fig. 7. Evolution des paramètres de maille a , b , $c/3$ et \sqrt{ab} pour $0 < 3y_n < 0,2$. Le paramètre \sqrt{ab} est continu au passage de la transition O/Q. Dans ce domaine de concentration la croissance de \sqrt{ab} est linéaire.

III.1.4.1.2. M=Au

La substitution d'atomes d'or aux atomes de cuivre n'induit quant à elle aucun changement de symétrie. **Jusqu'à la limite de solubilité le composé 123(Au) oxydé [O] reste orthorhombique** [18, 8, 9, 10]. Pour $3y_n=0,1$ les valeurs des paramètres de mailles sont $a=3,8222(5)$ Å, $b=3,8910(6)$ Å et $c=11,710(2)$ Å. Le paramètre a est très peu différent de celui du composé non substitué (+0,03%) tandis que l'augmentation de b atteint 0,15%. L'allongement de 0,0335 Å (+0,3%) du paramètre c est très nettement détectable. M.Z. Cieplak *et al.* [9] montrent que pour les composés $(YBa_2Cu_3O_7)_{1-x}Au_x$, le paramètre c augmente linéairement avec x jusqu'à 10 % d'atomes d'or, puis sature car très probablement la limite de solubilité est atteinte. A.F. Hepp *et al.* [18] ont synthétisé des poudres des composés 123(Au) suivant la formule $YBa_2(Cu_{1-y}Au_y)_3O_{6+x}$ et ont également détecté une augmentation du paramètre c . Nous verrons grâce à une étude par diffraction X sur monocristal de la structure d'un composé 123(Au) (partie IV), que cet allongement de c résulte d'une augmentation de la distance Cu/Au1-O1. Nous verrons également que les plans carrés que forment les atomes d'oxygène liés aux atomes d'or sont orientés parallèlement à la direction de l'axe b , ce qui contribue à étirer la maille dans cette direction.

III.1.4.2. ÉTUDE DES PARAMÈTRES DE MAILLE ET DE LA SYMÉTRIE DES PHASES CRYSTALLINES DES COMPOSÉS 123Co RÉDUITS ([N]).

Pour tous les composés réduits la symétrie de la maille est quadratique. Les atomes de cuivre du plan Cu1 en coordination plan carrée dans le composé oxydé sont réduits à l'état de Cu^{1+} en coordination 2 linéaire. En conséquence il ne peut plus exister de distorsion orthorhombique, puisque celle-ci est créée dans les composés oxydés par la formation de chaînes de plans carrés d'atomes d'oxygène. Nous donnons dans le tableau 6 les valeurs des paramètres de maille des composés 123(Co) réduits [N].

Tableau 6

Paramètres de maille des composés réduits [N] pour M=Co.

y_n	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
0	3,8606(7)	11,814(2)	176,1(1)
0,01	3,8619(5)	11,788(2)	175,81(7)
0,02	3,8615(9)	11,750(4)	175,2(1)
0,03	3,8634(4)	11,794(1)	176,04(6)
0,04	3,8650(8)	11,759(2)	175,6(1)
0,06	3,8673(5)	11,781(2)	176,19(7)
0,1	3,8731(5)	11,738(1)	176,08(6)
0,133	3,8776(9)	11,743(3)	176,5(1)
0,166	3,8794(4)	11,735(1)	176,60(6)
0,216	3,886(1)	11,700(4)	176,7(2)
0,24	3,887(1)	11,703(4)	176,8(2)
0,33	3,892(1)	11,675(4)	176,8(2)

Les figures 8 et 9 montrent que le traitement de réduction entraîne un allongement sensible du paramètre de maille c , qui est de moins en moins marqué en fonction du taux de substitution. **Le paramètre c est très sensible aux variations de la stœchiométrie en oxygène, il est en cela un bon indicateur de l'état d'oxydation du composé.** La variation de c est la somme algébrique des variations des distances dans cette direction. Plusieurs études [11, 12] ont montré, pour $y_n=0$, que les variations de c en fonction de la stœchiométrie en oxygène reflètent celles des distances Cu2-O1 et Cu1-O1. Elles résultent de la transformation (réversible) dans les plans Cu1, des cations Cu^{2+} en coordination 4 plan carré en cations Cu^{1+} en coordination 2 linéaire. Dans l'hypothèse où l'état (valence, coordination) des atomes de cobalt n'est pas modifié par les traitements de réduction, la substitution des

atomes de cobalt aux atomes de cuivre dans le plan Cu1 entraîne logiquement une diminution du nombre de transformations $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{1+}$ et donc modifie l'amplitude de l'allongement du paramètre c .

La figure 9 montre clairement que le paramètre de maille a , des composés réduits est très peu différent de \sqrt{ab} des composés oxydés. La variation de \sqrt{ab} est due à l'augmentation du taux de substitution et reste insensible à l'oxydation, comme pour le composé non substitué.

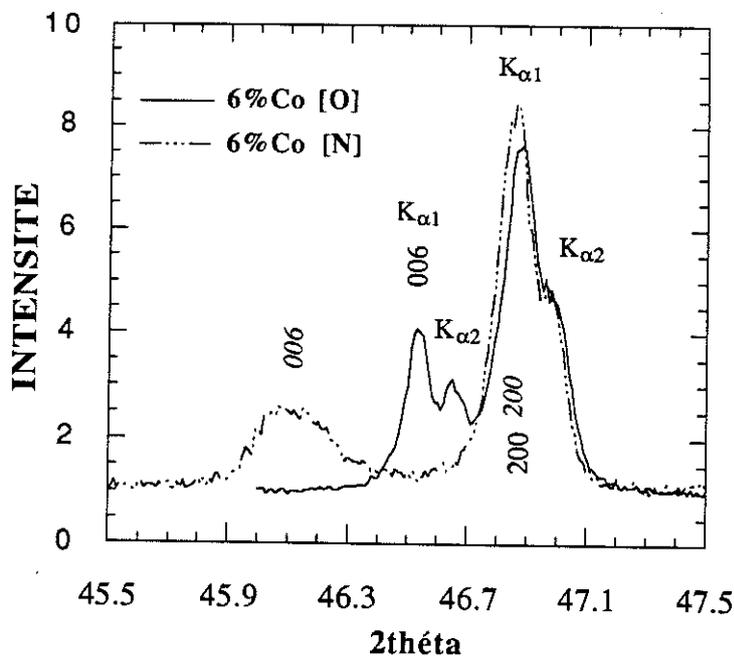


Fig. 8. Réflexions (006) et (200) des composés $123(\text{Co})$ oxydés [O] et réduits [N] pour $y_{\text{N}}=0,06$. Après réduction, la réflexion (006) est déplacée vers les petits angles tandis que les réflexions (200) restent superposées.

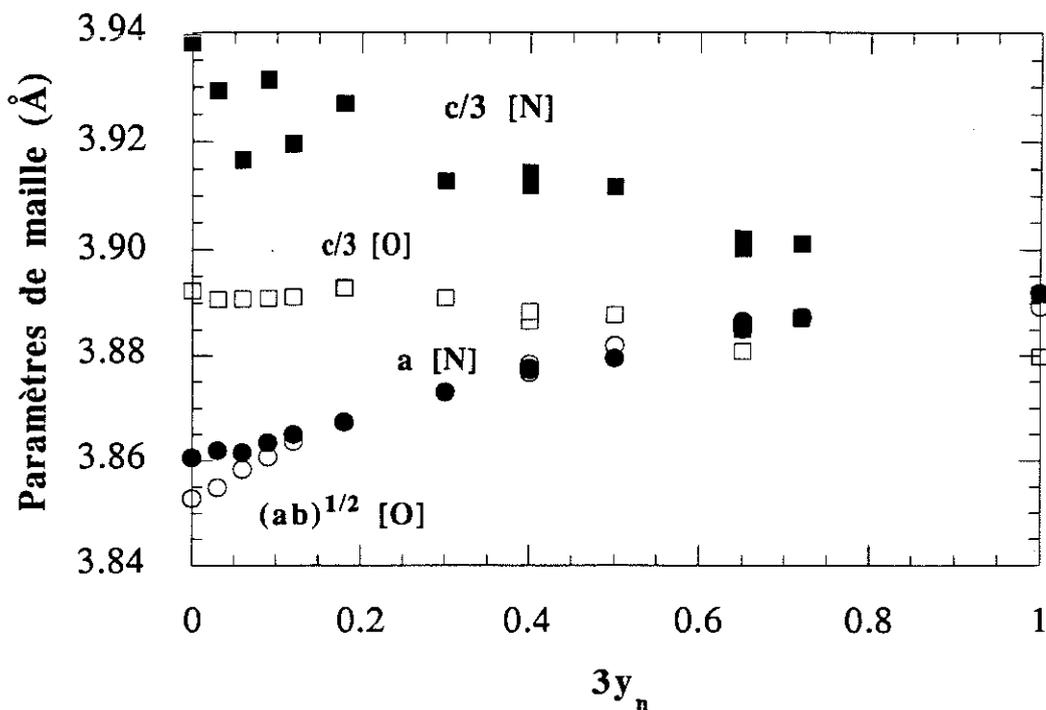


Fig. 9.

Evolutions comparées des paramètres de maille $c/3$ ainsi que des paramètres a et \sqrt{ab} des composés $123(\text{Co})$ réduits [N] et $123(\text{Co})$ oxydés [O] en fonction de y_n , pour $M=\text{Co}$. Les barres d'erreurs sont inférieures à la taille des symboles.

III.1.4.3. DISCUSSION.

Le paramètre de maille c est très sensible à la stœchiométrie en oxygène, quelque soit le taux de substitution, il est en cela un bon indicateur de l'état d'oxydation du composé. Sa valeur reste à peu près constante pour $0 < y_n < 0,1$ et décroît légèrement en fonction du taux de substitution. Les résultats du § 1.4.1, montrent que la substitution des atomes de cobalt aux atomes de cuivre entraîne, pour les composés oxydés, une transition O/Q et une augmentation continue du volume moyen (\sqrt{ab}) de la maille en fonction du taux de substitution. Les résultats du § 1.4.2 montrent que tous les composés réduits sont eux de symétrie quadratique et que le paramètre a est égal à \sqrt{ab} pour les composés oxydés.

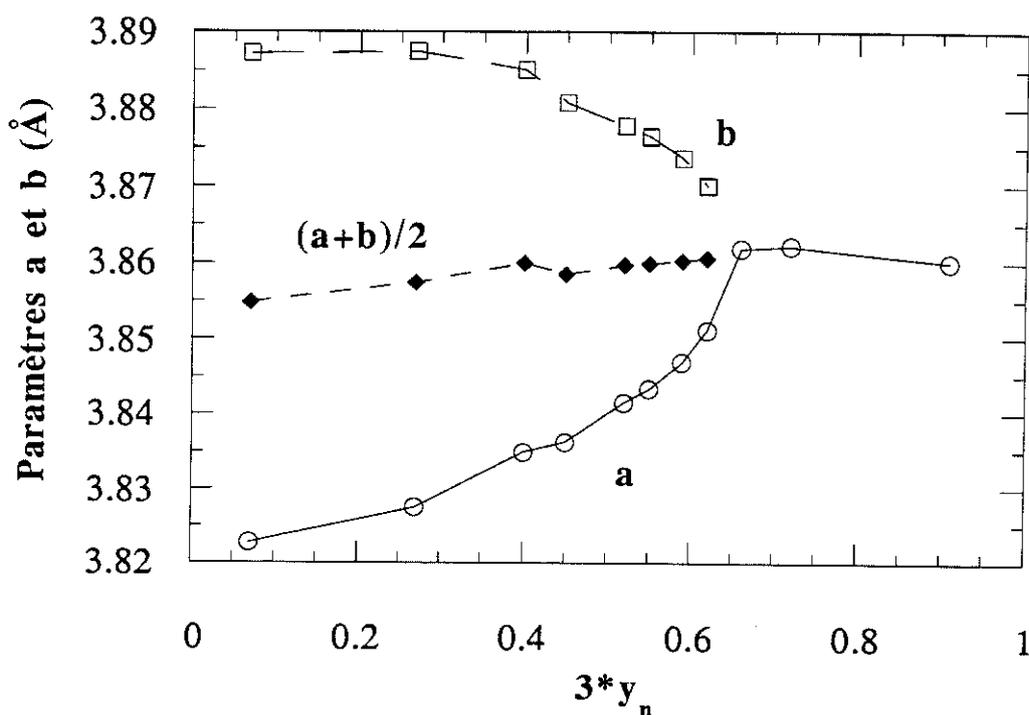


Fig. 10.

Paramètres a , b et \sqrt{ab} des composés 123 non substitués en fonction $1-x$ [12].

La figure 10 montre que les valeurs de \sqrt{ab} pour le composé 123 non substitué sont presque constantes en fonction de la stœchiométrie en oxygène. C'est à dire que la transition macroscopique O/Q est réalisée à "volume" constant dans le plan (001). Nous pouvons montrer que cette particularité reflète une mise en ordre locale des atomes d'oxygène dès leur insertion. Au cours de la descente en température dans une atmosphère oxydante, les atomes d'oxygène qui s'insèrent dans la structure du composé $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ($x=0$) de symétrie quadratique, s'ordonnent sur les sites O4 pour former des micro chaînes $-O-Cu-O-$ [19] qui créent localement des déformations orthorhombiques. Il est équiprobable que les atomes d'oxygène s'ordonnent (en des lieux différents du plan (001)) dans l'une ou l'autre des directions $\langle 100 \rangle$, donc coexistent à ce stade deux types d'inclusions orthorhombiques dans une matrice quadratique. Si les atomes d'oxygène s'ordonnent localement à l'intérieur d'un domaine, pour occuper **seulement** les sites O4, la maille initialement de symétrie carrée va s'étirer dans la direction [010] et se contracter dans la direction perpendiculaire, c'est à dire [100] (fig. 11). **La transition Q/O est réalisée à "volume" constant dans le plan (001).** C'est très exactement ce qui se passe lors de l'oxydation du matériau TaO_x [20]. Les transformations martensitiques sont également des exemples de réarrangement atomique local sans changement de volume (transformation de Bain), mais dans ce cas il n'y a pas de diffusion atomique dans le cristal contrairement à ce qu'il se passe lors de l'oxydation des composés 123(Co). Bien que

localement orthorhombique la symétrie peut apparaître quadratique, si la taille des domaines est en moyenne inférieure à la longueur de cohérence du faisceau utilisé pour caractériser le composé.

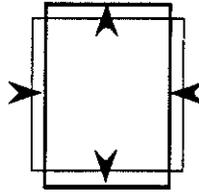


Fig. 11.

Exemples à 2 dimensions d'une déformation orthorhombique à volume constant d'une maille quadratique.

Nous avons vu que la symétrie des composés 123(Co) réduits est quadratique. L'augmentation continue en fonction de y_n du paramètre de maille a est due à la substitution dans le plan Cu1 des atomes Co aux cations Cu^{1+} et à l'insertion d'atomes d'oxygène sur les sites O4 et O5, ces derniers étant pour la majorité premiers voisins des atomes de cobalt. La dilatation moyenne **isotrope** de la maille dans le plan (001), qui résulte à la fois d'une substitution et d'une insertion montre qu'il n'existe pas d'ordre local des atomes d'oxygène et que les sites O4 et O5 sont en moyenne également occupés. Pour les faibles concentrations $0 < y_n < 0,025$ la symétrie des composés oxydés est clairement orthorhombique. C'est donc que les atomes d'oxygène s'ordonnent pour former des domaines orthorhombiques dans la matrice de symétrie quadratique du composé 123(Co) réduit. La non linéarité de l'orthorhombicité montre que la transition O/Q résulte d'une fragmentation rapide des domaines orthorhombiques en fonction du taux de substitution. **La présence d'atomes de cobalt dans le plan Cu1 augmente le volume moyen de la maille dans le plan (001) et diminue à la fois, la taille des domaines orthorhombiques et l'orthorhombicité, favorisant la propagation d'une symétrie apparente quadratique.**

III.2. SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX DES COMPOSÉS $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{6+x}$.

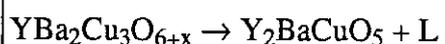
M=Co, ET Au.

III.2.1. MÉTHODE DU FLUX.

Pour obtenir des monocristaux de la phase 123, deux méthodes ont généralement été utilisées. La première est une réaction à l'état solide, qui consiste à effectuer de très longs recuits d'une pastille de composition stœchiométrique. Par cette méthode il est possible d'obtenir des cristallites de 10 à 100 microns cube [21]. La seconde, que nous avons choisie et

dont nous allons développer le principe, est une méthode de croissance cristalline à haute température où une solution non stœchiométrique est utilisée.

Pour choisir les meilleures conditions de croissance cristalline il est nécessaire d'avoir quelques connaissances du diagramme de phase du système dans lequel on désire travailler. Les résultats d'investigation du système $Y_2O_3 - BaCO_3 - CuO$ [cf. : 22, 23, 24, 25, 26] font apparaître que la fusion du composé 123, observée à une température de l'ordre de $1010^\circ C$, procède d'une décomposition péritectique [25, 27, 32] qui donne la phase Y_2BaCuO_5 (dite "verte" à cause de sa couleur) plus un liquide.



Au cours du refroidissement et à condition que l'état d'équilibre soit à tout instant préservé la réaction inverse entre la phase solide et le liquide crée le composé 123 pur. En pratique cette réaction est très difficile à réaliser complètement car la phase 123 qui se développe à partir de la surface des grains de la phase Y_2BaCuO_5 , forme une enveloppe de matière qui ralentie considérablement la cinétique de la réaction du liquide avec le centre du grain et la stœchiométrie des cristaux n'est pas contrôlée. D'autre par la croissance de monocristaux est exclue par définition, car un grain de la phase 123 ne réagit plus avec le liquide. En d'autres termes la croissance de cristaux de la phase 123 ne peut être obtenue à partir de la phase liquide stœchiométrique.

Si la fusion n'est pas congruente (c'est à dire qu'elle donne une phase solide plus un liquide) une autre méthode dite du "solvant" est alors utilisée. Elle consiste à trouver un solvant du composé à cristalliser et à rechercher les conditions de complète dissolution tout en restant en dessous de la température de fusion du composé. Le champ liquide du solvant doit s'étendre sur la plus grande plage de température possible. La croissance cristalline réalisée au cours du refroidissement est contrôlée par les paramètres de la descente en température.

L'instabilité chimique du composé 123 en présence d'humidité [6] exclue toute synthèse hydrothermale. C'est donc une méthode de croissance cristalline en solution à haute température qui est choisie ou méthode du "flux" [28]. Les phases du système $Y_2O_3 - BaCO_3 - CuO$ sont alors obtenues par nucléation spontanée au cours d'un lent refroidissement. Aux débuts de nos expériences plusieurs auteurs obtenaient déjà des résultats par la méthode du flux. Balestrino *et al.* [29] ont rapporté l'existence d'une phase eutectique dans le système $BaO - CuO$ de composition molaire 28mol% $BaO/72mol\%$ CuO et l'ont utilisée à l'état liquide comme solvant. La température de fusion de cette phase étant de l'ordre de $870^\circ C$, elle est très en dessous de la température de décomposition de la phase 123. Licci *et al.* [30, 31] ont esquissé le diagramme

de phase du système 123-28%BaO-72%CuO en fonction du nombre de moles de la phase 123. Ils rapportent l'existence d'un point eutectique à 835°C. Toutefois le champ de complète solubilité est très étroit autour du point eutectique dont la composition ne correspond seulement qu'à 1% en mole de phase 123. Dans le même esprit, d'autres auteurs ont recherché les conditions d'un champ liquide ou partiellement liquide en dessous de la température de décomposition pour expérimenter une croissance cristalline [28, 32]. Cette approche nécessite une bonne connaissance du diagramme de phase. A haute température l'oxygène intervient peu et le système peut être considéré comme quaternaire. Il semble que dans le seul triangle 123-BaCuO₂-CuO les conditions de fusion totale ou partielle en dessous de la température de décomposition existent [33].

III.2.2. CHOIX DU CREUSET.

Nous avons pu constater, comme de nombreux auteurs, que le mélange de la phase eutectique du système BaCO₃-CuO et de quelques % en mole du composé 123 est très corrosif en phase liquide. Ceci a pour effet de polluer le flux avec les éléments du creuset et donc éventuellement les cristaux de la phase 123. Pour cette raison l'utilisation de creuset en platine est totalement exclue [34]. Les creusets en alumine résistent beaucoup mieux mais les cristaux obtenus contiennent de 2 à 7% d'atomes d'aluminium sur les sites du cuivre et les propriétés supraconductrices sont affectées [35, 36, 37]. D'autre part la pollution des monocristaux de la phase 123 par des atomes d'aluminium modifie la symétrie macroscopique de la maille [38]. Des creusets d'oxyde d'étain (SnO₂) ont donné des résultats satisfaisants [39]. Laudise *et al.* [6] conseillent l'utilisation de creusets d'oxyde de Zirconium (ZrO₂) ou d'oxyde de Thorium (ThO₂). Enfin Kaiser *et al.* [27] ont été les premiers à essayer des creusets en or. Leurs analyses montrent que la corrosion n'est certes pas évitée et que les cristaux de la phase 123 contiennent des atomes d'or, **mais les propriétés supraconductrices ne sont pas affectées**. Nous avons choisi pour toutes ces raisons d'utiliser des creusets en or.

III.2.3. ASPECTS EXPERIMENTAUX, RESULTATS.

Nous avons utilisé, pour la synthèse des monocristaux de la phase 123, la méthode du flux à haute température. Le solvant était le plus souvent (sauf pour quelques essais) la phase eutectique du système BaCO₃-CuO de composition molaire 28%BaCO₃/72%CuO. La température maximale de la solution, qui doit être au plus égale à 1010°C (température de décomposition de la phase 123) était fixée à 980°C, car après plusieurs essais nous avons constaté que la corrosion des creusets d'or ne permettait pas de dépasser cette température. Nous préparions pour l'expérience environ 5g de pastilles d'un mélange homogène constitué de solvant (28%BaCO₃/72%CuO) et de 1 à 3% en mole de la phase 123 présynthétisée. Les

atomes de cobalt étaient apportés dans la solution soit en ajoutant la quantité désirée du composé Co_3O_4 , soit par l'intermédiaire d'un composé ^{123}Co présynthétisé. Nous avons remarqué que la fusion à 980°C de 3% de phase 123 dans le solvant n'est que partielle tandis qu'elle est plus complète pour des compositions situées entre 1 et 2%. Ces résultats sont en accord avec ceux de Licci *et al.* [30]. Pour favoriser la croissance des cristaux il est préférable de diminuer le nombre de nucléations en obtenant une bonne dissolution de la phase 123 et donc un état de fusion le plus complet à 980°C . D'autre part les possibilités de croissance cristalline sont logiquement maintenues tant qu'il existe une phase liquide. Il est donc préférable que l'état de fusion même partiel persiste le plus bas possible en température. Pour ces raisons nous avons généralement incorporé 1 à 2% de la phase 123 dans le solvant.

Les conditions de croissance cristalline de la phase 123 exigent une bonne stabilité et une grande homogénéité de la température du four ainsi que la possibilité de programmer des vitesses de descentes en température inférieures à $1^\circ\text{C}/\text{h}$. Nous avons pu vérifier que ces exigences étaient parfaitement remplies. La température du four au niveau de la préparation était contrôlée avec un thermocouple Rhodium-Platine type S (Pt10%). Nous avons relevé à 980°C un gradient négatif de température de 3°C entre le centre du tube et la périphérie, logiquement plus chaude car plus près des résistances.

La préparation placée dans un creuset peu ordinaire constitué de deux soucoupes en or, l'une servant de fond l'autre de couvercle (fig. 12), est portée à 980°C pour une durée le plus souvent comprise entre 15 et 20h. La température est ensuite réduite à une vitesse de l'ordre de $1^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 930°C puis à $2^\circ\text{C}/\text{h}$ jusqu'à 870°C et finalement la préparation est refroidie jusqu'à la température ambiante dans le four éteint. L'expérience est réalisée sous air. Nous avons observé à l'instar d'autres auteurs [36] que l'épaisseur des cristaux peut être augmentée en diminuant la vitesse de descente en température à partir de 980°C . Le temps de cuisson à 980°C doit être au moins égal à 15h pour que la fusion soit homogène. Notons que la durée d'une telle expérience est de l'ordre de 5 jours!

La forme inattendue du creuset résulte de divers essais pour non seulement obtenir de "beaux et gros" cristaux mais aussi et surtout des cristaux propres, libres du magma de flux. Avec les premiers essais nous avons constaté, dans la phase finale de la descente en température, juste avant la complète solidification, un mouvement du flux vers l'extérieur du creuset, il arrivait parfois qu'il déborde. D'autre part chaque fois qu'une cavité, fermée par le flux, s'était ménagée à la faveur d'une anfractuosité entre le creuset et son support ou même dans la masse de flux pour des raisons encore pas très sûres (probablement due à la présence de CO_2 pendant la décomposition de BaCO_3 [40]), il était fréquent de trouver de "beaux" cristaux de la phase 123, libres du flux. Nous avons donc tout naturellement essayé de reproduire une cavité dans laquelle se formeraient les cristaux mais de laquelle pourrait facilement s'échapper

le flux. Progressivement nous sommes arrivés vers la solution schématisée sur figure 12. Les deux soucoupes sont des feuilles d'or de 4/10 mm d'épaisseur mises en forme, à froid, à l'aide d'un "verre de montre" en pyrex. Après avoir séparé délicatement le couvercle du fond nous découvrons à la périphérie de la coupelle inférieure un liseré de cristaux de la phase 123 fixés sur la feuille d'or, libres de flux (fig. 13) et très facilement détachables. Nous avons obtenu par cette méthode des cristaux dont la surface pouvait atteindre 1mm^2 et une épaisseur de 3 à 4/10 de mm.

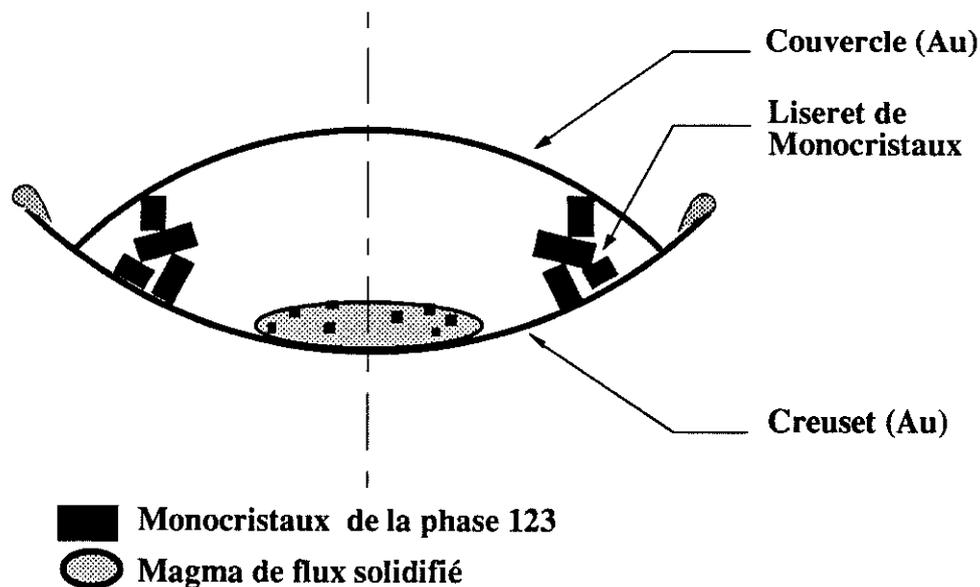


Fig. 12.
Schématisation en coupe du creuset et de son contenu en fin d'expérience.

III.2.4. LES CONDITIONS D'OXYDATION DES MONOCRISTAUX.

La croissance cristalline se faisant sous air et la vitesse de retour à la température ambiante étant trop rapide, les cristaux ne sont pas parfaitement oxydés. Aussi pour qu'ils recouvrent une parfaite oxydation il est nécessaire qu'ils soient traités dans une atmosphère d'oxygène. Les premières expériences ont montré que la durée du recuit pour oxyder pleinement un monocristal de taille macroscopique ($\approx 0,1\text{ mm}^3$) est considérablement plus longue que celle requise pour oxyder une céramique composée de cristallites dont les dimensions sont de l'ordre de quelques dizaines de microns [41].

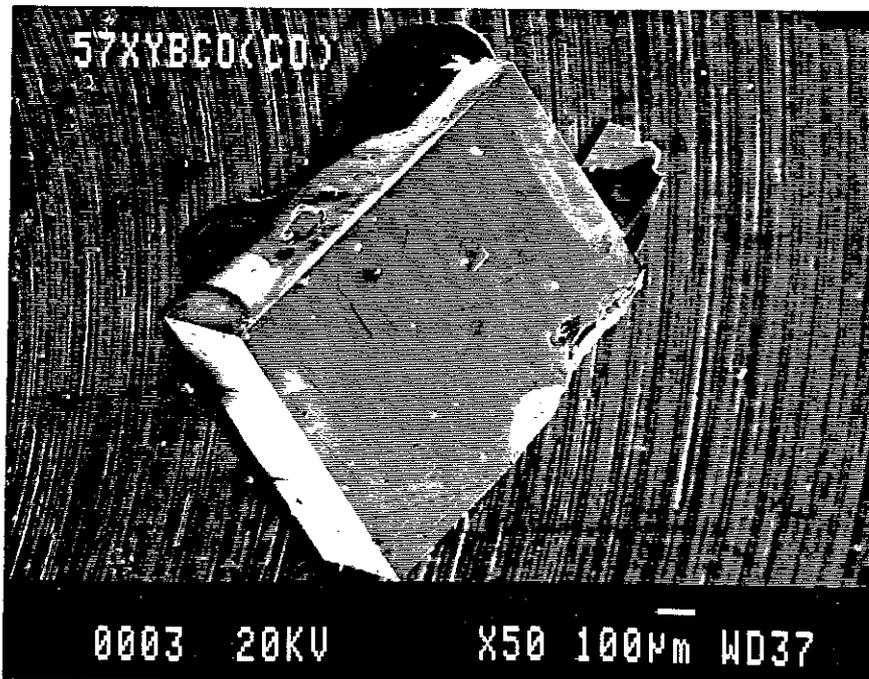
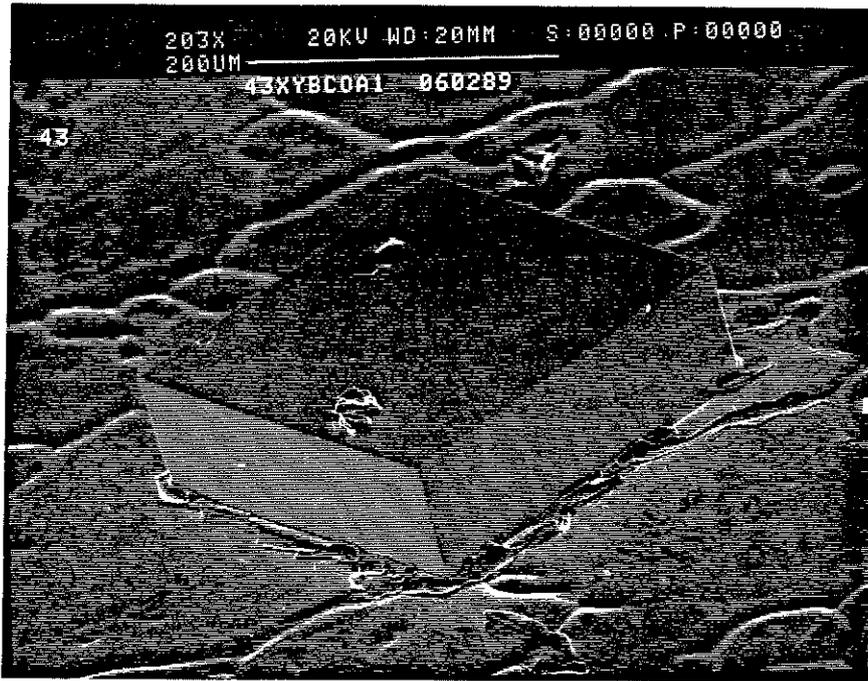


Fig. 13.

Cristaux de la phase 123 libres du flux et fixés sur la feuille d'or. Quelques pressions sur la feuille avec une lame de "cutter", en plusieurs points autour du cristal, suffisent pour les détacher.

A.T. Fiory *et al.* [42] montrent par des expériences de résistivité que la température seuil de diffusion des atomes d'oxygène est de l'ordre de 500°C, plus élevée que pour une céramique (280°C). D'autre part ils montrent que l'oxydation des monocristaux de la phase 123 est réalisée par diffusion des atomes d'oxygène dans le plan (001). Ces auteurs estiment que si la surface augmente d'un facteur 10 la durée du recuit est multiplié par un facteur 100.

Nous avons cherché à optimiser le traitement pour obtenir un état d'oxydation le plus complet possible, non seulement en surface mais également en volume. L'état d'oxydation d'un monocristal de quelque 0,05 mm³ ne pouvant être suivi par thermogravimétrie (la rentrée d'un atome d'oxygène par maille provoque une variation de masse de l'ordre de 8 10⁻⁶ g !!), nous avons testé la qualité de la transition supraconductrice après chaque traitement. A cette fin des expériences de susceptibilité magnétique ont été réalisées au CRTBT en collaboration avec J.C. Martinez et J.J. Préjean. L'idée est de commencer le traitement à relativement haute température (600°C) pour favoriser la rentrée des atomes d'oxygènes jusqu'au cœur de l'échantillon. Ensuite la descente en température doit être "suffisamment" lente, et le palier final en température "suffisamment" long. Les échantillons sont placés à l'intérieur d'un four tubulaire hermétiquement fermé dont l'atmosphère oxydante est continuellement renouvelée. Après plusieurs essais nous avons obtenu de bons résultats du point de vue de la susceptibilité magnétique, en appliquant le profil de température suivant : (1) 20 h à 600°C, (2) -50°C/h jusqu'à 550°C (3) -1°C/h jusqu'à 500°C pendant 70 h. Finalement, dans le four éteint, les composés sont refroidis jusqu'à l'ambiante. Durée du traitement : ≈150 h. Nous donnons dans le § suivant les courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température, pour quatre monocristaux des phases 123 et 123(Co). La qualité de l'oxydation est attestée par la valeur de la largeur de la transition supraconductrice qui n'excède pas 1K pour le composé 123 non substitué et quelques Kelvin pour les composés substitués.

III.2.5. PROPRIÉTÉS SUPRACONDUCTRICES EN FONCTION DU TAUX DE SUBSTITUTION.

Nous présentons sur la figure 14, les courbes de susceptibilité en fonction de la température pour 4 monocristaux issus de bains différents et oxydés selon la procédure décrite dans le § précédent. Les rapports atomiques Co/Cu sont obtenus par microanalyse X, par dispersion d'énergie avec standards en plusieurs points de la surface du cristal. Les valeurs de la susceptibilité sont corrigées et normalisées comme suit :

$$\chi_{réelle} = \left(\frac{\chi_{apparent}}{1 - n\chi_{apparent}} \right) / V \text{ (cm}^3\text{)}$$

où n est le facteur de désaimantation. La valeur de n est obtenue à 10 K en considérant que la susceptibilité est égale à -1. Le tableau 7 répertorie le volume de chaque monocristal, le rapport atomique Co/Cu et la valeur de la température critique correspondant au premier point d'inflexion de la transition supraconductrice. Conformément aux résultats obtenus dans la littérature avec des poudres de la phase 123(Co) [14, 43] nous observons une diminution du seuil de la transition supraconductrice en fonction du taux de substitution. La diminution de la température critique est accompagnée d'un élargissement de la transition.

Tableau 7

Monocristal N°	V (mm ³)	Co/Cu(%)	T _c (K)*
(1)	0,5x0,3x0,2	0	87
(2)	0,6x0,4x0,2		83
(3)	0,7x0,8x0,1	1,7	81
(4)	0,5x0,5x0,2	4,3	68

* Cette valeur correspond au premier point d'inflexion de la transition.

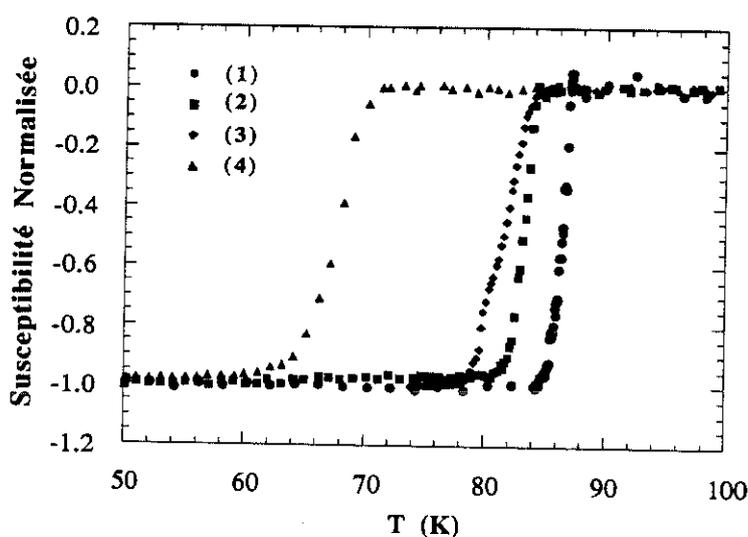


Fig. 14.

Courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température pour 4 monocristaux de la phase 123(Co) oxydés selon la procédure décrite dans le § 2.4. Les rapports Co/Cu sont obtenus par microanalyse X avec standards.

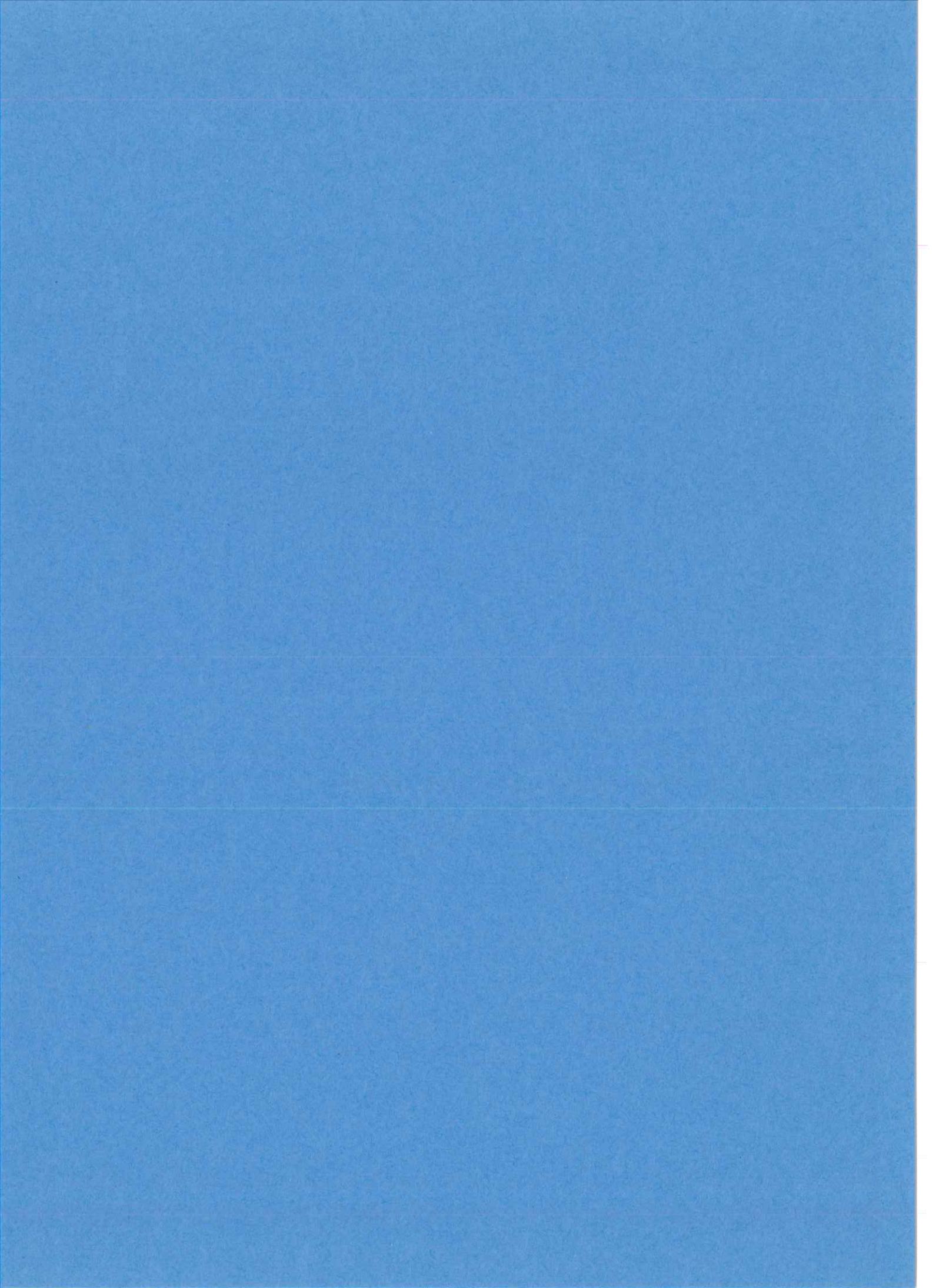
[1] Pour alléger les notations nous utiliserons souvent l'abréviation :

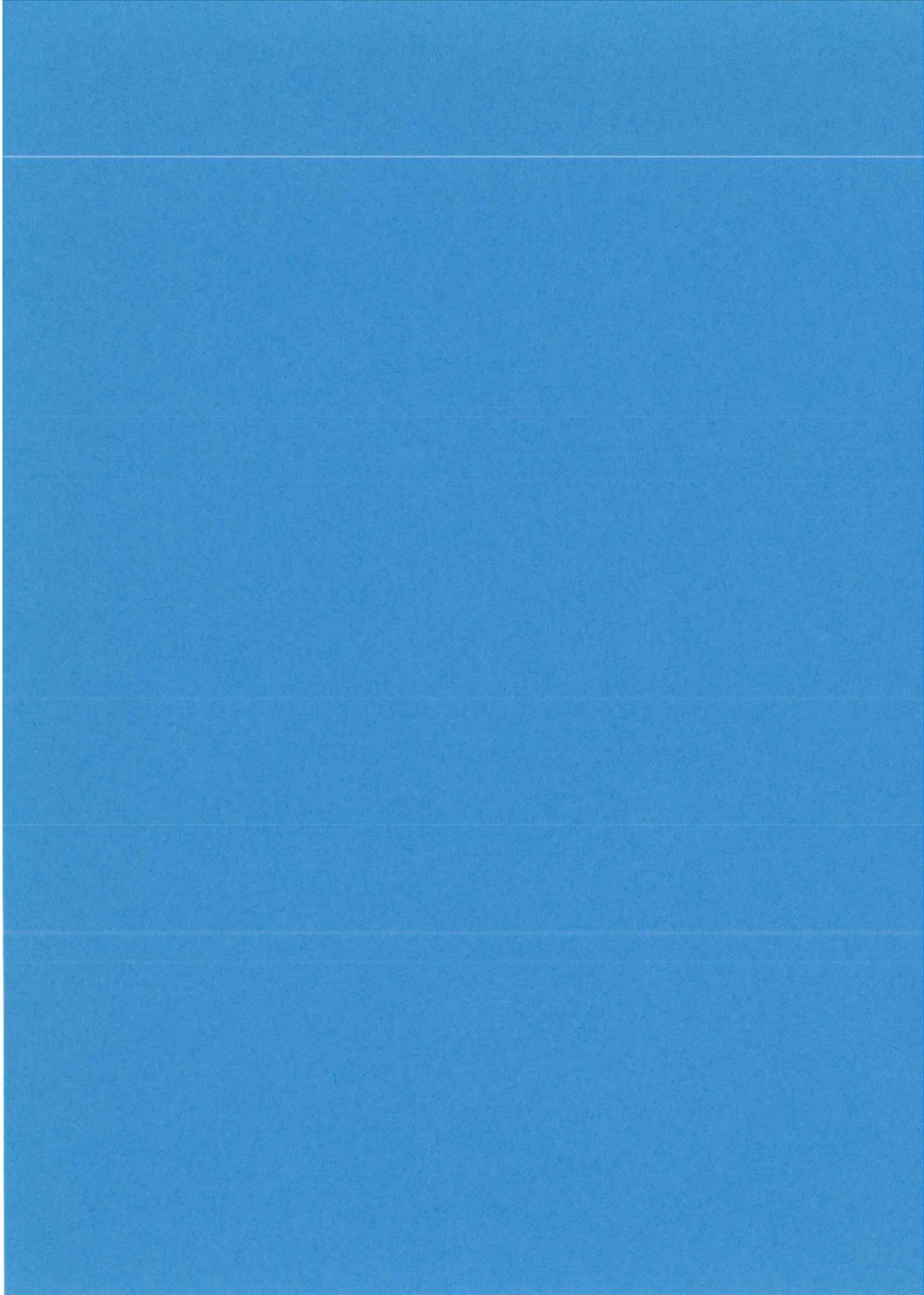
123	pour désigner le composé	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$
123(M)	pour désigner le composé	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{6+x}$

-
- [2] J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L. Tholence, R. Tournier, *Europhys. Lett.* **3**, (1987), 1301.
- [3] P. Strobel, J.J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio et J.L. Tholence, *Nature* **328**, (1987), 606.
- [4] P. Strobel, J.J. Capponi, M. Marezio et P. Monod, *Solid State Comm.* **64**, (1987), 513.
- [5] T.B. Lindemer, J.F. Hunley, J.E. Gates, A.L. Sutton, J. Brynestad, C.R. Hubbard and P.K. Gallagher, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1775.
- [6] R.A. Laudise, L.F. Schneemeyer, R.L. Barns, *J. Cryst. Growth* **85**, (1987), 569.
- [7] Y. Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R.L. Sabatini, A.R. Moodenbaugh, P. Zolliker, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 6667.
- [8] F.H. Streitz, M.Z. Cieplak, Gang Xiao, A. Gavrin, A. Bakhshai and C.L. Chien, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 927.
- [9] Marta Z. Cieplak, Gang Xiao, C.L. Chien, A. Bakhshai, D. Artimowicz, W. Bryden, J.K. Stalick, J.J. Rhyne, *Phys. Rev. B* **42**, (1990), 6200.
- [10] Marta Z. Cieplak, Gang Xiao, C.L. Chien, J.K. Stalick, J.J. Rhyne, *Appl. Phys. Lett.* **57**, (1990), 934.
- [11] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr, *Physica C* **165** (1990) 419.
- [12] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.
- [13] R.D. Shannon, *Acta. cryst. A* **32** (1976) 751.
- [14] M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, M. Eibschutz, S.A. Sunshine, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7458.
- [15] P. Strobel, J.J. Capponi, M. Marezio, P. Monod, *Solid State Comm.* **64(3)**, (1987), 301.
- [16] R.J. Cava, B. Batlogg, K.M. Rabe, E.A. Rietman, P.K. Gallagher, L.W. Rupp Jr, *Physica C* **156** (1988) 523.
- [17] Mc. Gonio : Logiciel développé au Laboratoire de Cristallographie.
- [18] A.F. Hepp, J.R. Gaier, J.J. Pouch and P.D. Hambourger, *J. Solid State Chem.*(1988) 433.
- [19] J.L. Hodeau, C. Chaillout, J.J. Capponi, M. Marezio, *Solid State Comm.* **64(11)**, (1987), 1349.
- [20] A.G. Kachaturyan, M.P. Usikov, *Phys. Stat. Sol.* **23**, (1967), 745.
- [21] H. Noel, J.C. Levet, M. Potel, P. Gougeon, preprint, (1987).

-
- H. Noel, P. Gougeon, J. Padiou, J.C. Levet, M. Potel, O. Laborde, P. Monceau, *Solid State Commun.* **63**, (1987), 915.
- [22] R.S. Roth, K.L. Davis, J.R. Dennis, *Adv. Ceram. Mat.* **2**, (1987), 303.
- [23] R.S. Roth, C.J. Rawn, F. Beech, J.D. Whitler, J.O. Anderson, *Rapport NBS* (1988).
- [24] T. Alesage and K. Keefer, *J. Mater. Res* **3** (1988) 1279.
- [25] D.M. De Leeuw, C.A.H.A. Mutsaers, C. Langereis, H.C.A. Smoorenburg, P.J. Rommers, *Physica C* **152**, (1988), 39.
- [26] H. Katayama-Yoshida, Y. Okabe, T. Takahashi, T. Sasaki, T. Hirooka, T. Susuki, T. Ciszek, S. K. Deb, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, (1987), 2007.
- [27] D.L. Kaiser, F. Holtzberg, B.A. Scott and T.R. McGuire, *Appl. Phys. Lett.* **51**, (1987), 1040.
D.L. Kaiser, F. Holtzberg, M.F. Chisholm, T.K. Worthington, *J. Crystal. Growth* **85**, (1987), 593.
- [28] D. Elwell, H.J. Scheel, *Crystal Growth from High Temperature Solutions*, (1975), Academic Press, London - New York.
- [29] G. Balestrino, S. Barbanera and P. Paroli, *J. Crystal. Growth* **85** (1987) 585.
G. Balestrino, S. Barbanera, G. Castellano, V. Foglietti, M. Giammatteo, Y.L. Liu, P. Paroli, F. Scarinci, *Mat. Res. Bull.* **23**, (1988), 1119.
- [30] F. Licci, H.J. Scheel, T. Besagni, *Physica C* **153-155**, (1988), 431.
- [31] H.J. Scheel, F. Licci, *J. Crystal Growth* **85**, (1987), 607.
- [32] L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, T. Siegrist, R.B. van Dover, B. Batlogg, R.J. Cava and D.W. Murphy, *Nature* **328**, (1987), 601.
- [33] H.J. Scheel, F. Licci, *MRS Bull.*, (octobre 1988), 56.
- [34] Y. Laligant, G. Ferey, M. Hervieu, B. Raveau, *Europhys. Lett* **4**, (1987), 1023.
- [35] W. Sadowski and H.J. Scheel, *J. Less-Common Metals* **150**, (1989), 219.
- [36] A. Ono, H. Nozaki and Y. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, (1988), L340.
- [37] T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, N.P. Singh, R.L. Opila, B. Batlogg, L.W. Rupp and D.W. Murphy, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 8365.
- [38] G. Balestrino, S. Barbanera, A. Paoletti, P. Paroli, *Phys. Rev. B* **38**, (1988), 6609.
- [39] A. Simon, J. Kohler, H. Borrmann, B. Gegenheimer and R. Kremer, *J. Solid State Chem.* **77** (1988) 200.
- [40] F. Holtzberg, P. Strobel, T.K. Worthington, *J. Magnetism Magnetic. Mat.* **76-77**, (1988), 626.
- [41] G.S. Grader, P.K. Gallagher, J. Thompson, M. Gurvitch, *Appl. Phys: A* **45**, (1988), 179.

- [42] A.T. Fiory, S. Martin, L.F. Schneemeyer, R.M. Fleming, A.E. White, J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B* **38**, (1988), 7129.
- [43] Voir par exemple :
J.F. Bringley, T.M. Chen, B.A. Averill, K.M. Wong, S.J. Poon, *Phys. Rev. B* **38**, (1988), 2432.
Cf. également : Références 123(Co) à la fin du mémoire, Annexe II.





PARTIE IV

LOCALISATION PAR DIFFRACTION X SUR MONOCRISTAL DES ATOMES D'OR DANS LA STRUCTURE DU COMPOSE 123 [1].

IV.1. INTRODUCTION

Des cristaux de la phase 123 ont été synthétisés par plusieurs auteurs (cf. partie III). Au cours de la croissance cristalline la phase liquide peut réagir avec le creuset et les cristaux seront éventuellement pollués. L'intensité de cette réaction est fonction du cycle de température et surtout du creuset utilisé. Par exemple les cristaux synthétisés dans des creusets en alumine contiennent de 2 à 7% d'atomes d'aluminium sur les sites du cuivre et les propriétés supraconductrices sont affectées [2]. Pour nos préparations nous avons choisi d'utiliser des creusets en or (cf. § III.2.2. Choix du creuset.), **la pollution existe également mais elle n'a pas d'effet appréciable sur les propriétés supraconductrices** [3, 4, 5].

La symétrie des composés 123(Au) oxydés [O] reste orthorhombique quelque soit le taux de substitution et le paramètre c augmente jusqu'à la limite de solubilité (cf. partie III). A.F. Hepp *et al.* [4] discutent les possibilités de substitution des différents sites de la structure, ils suggèrent que des cations Au^{3+} en coordination plan carrée sont localisés sur les sites Cu1 et attribuent à un effet de taille l'expansion de l'axe c (le rayon ionique des cations Au^{3+} est supérieur à celui des cations Cu1). Comme ils observaient une diminution de la stœchiométrie en oxygène en fonction du taux de substitution, Hepp *et al.* [4] ont suggéré que l'incorporation des atomes d'or est accompagnée de la création de cations Cu^{1+} , qui contribueraient également à l'augmentation du paramètre c . Mais pour un traitement d'oxydation donné, nos expériences et celles plus récentes de diffraction neutronique montrent au contraire que la stœchiométrie en oxygène augmente très légèrement [5].

Les premières caractérisations "macroscopiques" des propriétés supraconductrices et de la structure des composés 123(Au) et 123(Co, Fe) montrent que les perturbations créées par l'incorporation d'éléments de transition dans la structure des composés 123 diffèrent sensiblement de celles créées par l'incorporation d'atomes d'or. Pour mieux définir les origines de ces différences nous avons résolu par diffraction X sur monocristal la structure du composé $YBa_2(Cu_{0,967}Au_{0,033})_3O_{6,50}$ que nous décrivons ci dessous.

IV.2. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION.

Les monocristaux de la phase 123 ont été synthétisés par la méthode du "flux", dans un solvant constitué de 28% mol. de BaCO_3 et 72% mol. de CuO (composition de la phase eutectique du système BaCO_3/CuO). Nous avons préparé pour cette expérience un mélange très homogène de composition $\text{Y}_{1,2}\text{-Ba}_{30,4}\text{-Cu}_{75,6}\text{-O}_x$, correspondant à 28% mol. de BaCO_3 , 72% mol. de CuO et 1,2% mol. de phase 123 présynthétisée. Le détail des conditions expérimentales de croissance est décrit dans la partie III. La croissance cristalline est réalisée sous air et les monocristaux extraits du "bain" sont partiellement oxydés. Ils présentent une transition supraconductrice étendue.

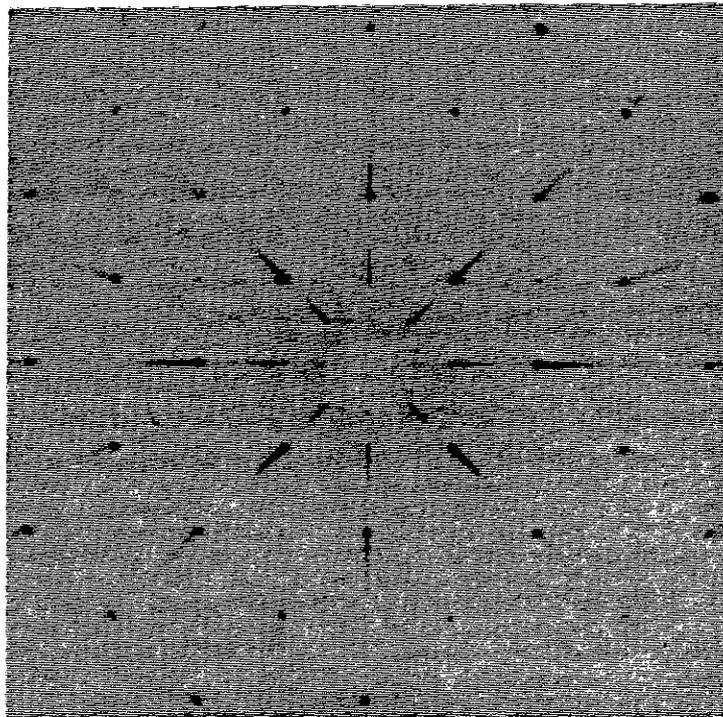


Fig. 1.

Cliché de chambre de précession pris avec la radiation $\text{MoK}\alpha$. Plan (001) du monocristal $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,967}\text{Au}_{0,033})_3\text{O}_{6,50}$. L'obliquité est inférieure à $0,5^\circ$.

Rappelons qu'un cristal de la phase 123, oxydé ou partiellement oxydé, est orthorhombique et maclé. Toutefois l'obliquité de la macle est trop faible pour que les intensités de chacun des individus puissent être collectées indépendamment. Puisque notre but premier était de localiser sans équivoque les atomes d'or, nous avons cherché à diminuer l'orthorhombicité de la maille du cristal de façon à minimiser les erreurs sur les mesures des

intensités, dues au maillage. La collecte des intensités diffractées a donc été réalisée avec un cristal préalablement réduit à 700°C dans une atmosphère d'azote pendant 100h. Nous avons sélectionné un petit monocristal de dimensions 0,14 x 0,10 x 0,10 mm³. Après le traitement de réduction le cliché de chambre à précession du plan (001), pris avec la radiation MoK α (fig. 1), montre que le cristal est encore orthorhombique, mais l'obliquité est inférieure à 0,5°. Les réflexions des différents individus sont donc assez proches pour que la totalité de l'intensité intégrée soit mesurée correctement dans un même balayage.

La micro-analyse X par dispersion d'énergie avec standards, en plusieurs points d'une des surfaces du cristal donne un rapport molaire Au/Cu de 3,5(2)%. Les paramètres de maille ont été déterminés à partir d'un cliché de diffraction réalisé avec une chambre de Gandolfi et la radiation FeK α : $a = 3.842(1) \text{ \AA}$, $b = 3.878(1) \text{ \AA}$, $c = 11.765(2) \text{ \AA}$. En utilisant les angles de Bragg de 25 réflexions mesurées à hauts angles avec un diffractomètre à quatre cercles, l'affinement par moindres carrés des paramètres de maille donne des résultats similaires.

IV.3. RESOLUTION DE LA STRUCTURE : LOCALISATION DES ATOMES D'OR.

Le cristal, précédemment caractérisé, est monté sur un diffractomètre 4 cercles Nonius CAD4 équipé d'un monochromateur en graphite et d'un tube délivrant la radiation AgK α . Puisque $a \approx b$, l'intensité intégrée, mesurée en utilisant une maille quadratique, contient la contribution de chaque individu de la macle. Toutes les réflexions à l'intérieur de la sphère d'Ewald telles que $0 < \sin \theta / \lambda < 1,02$ ont été mesurées. Au cours de la collecte 2180 réflexions sur 6275 mesurées au total pour lesquelles $I < 2\sigma(I)$ ont été considérées comme étant non observées. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées ainsi qu'une correction d'absorption empirique ($\bar{\mu} = 150,2 \text{ cm}^{-1}$) pour laquelle la courbe de transmission est déduite d'un balayage en ψ , le facteur de transmission prenant des valeurs comprises entre 99,61% à 75,92%.

Dans le groupe ponctuel P4/mmm les 4095 réflexions observées donnent 413 réflexions indépendantes, chacune d'elles correspondant à la moyenne d'au moins 2 équivalentes. L'écart type moyen pour chaque groupe de réflexions équivalentes est égal à 3,1%.

Pour l'affinement structural nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique des atomes neutres donnés dans les Tables Internationales de la Cristallographie [6]. Les coefficients de correction de dispersion anormale sont ceux de Cromer et Liberman [7]. Plusieurs pondérations ont été essayées, celle qui rend compte le plus raisonnablement de la contribution des atomes d'oxygène est la pondération unitaire.

Les paramètres thermiques et de positions initiaux sont ceux du composé YBa₂Cu₃O_{6+x} [8]. Pour les premiers cycles d'affinements nous avons utilisé la symétrie quadratique. Tous les

paramètres thermiques anisotropes et de positions des atomes Y, Ba, Cu(2), O(1), et O(2) ainsi que les paramètres thermiques isotropes des atomes Cu(1) et O(4) sont affinés. Après convergence $R=0,043$ avec 413 réflexions indépendantes, où

$$R = \left[\frac{\sum (I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}})^2}{\sum (I_{\text{obs}})^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Au cours des affinements ultérieurs les taux d'occupation de chaque atome sont tour à tour libérés, le facteur R décroît jusqu'à 0,031. **Les résultats indiquent très clairement que les atomes d'or sont localisés sur les sites Cu1 et que la stœchiométrie en oxygène est proche de 6,5.** Les cartes de Fourier différences calculées à partir de nos résultats, montrent un pic de $7,3 \text{ e}/\text{Å}^3$ dans le plan de cote 0, indiquant que les atomes O4 et les cations Cu/Au1 sont déplacés dans ce plan. Le facteur R décroît lorsque les atomes O4 et les cations Cu/Au1 sont déplacés des positions (0,1/2,0) et (0,0,0), respectivement. Le déplacement en dehors des chaînes de $0,20(2) \text{ Å}$ obtenu pour l'atome O4 est plus grand que celui des cations Cu/Au1, qui est égal à $0,11(1) \text{ Å}$. Que nous affinions les paramètres thermiques anisotropes pour les cations Au/Cu1 et les atomes O4 ou que nous déplaçons ces atomes dans le plan de cote 0, les facteurs R obtenus sont semblables. L'origine de ces déplacements peut être aussi bien statique avec une courte longueur de corrélation que dynamique.

D'autres affinements ont été conduits dans le groupe d'espace orthorhombique Pmmm, en considérant que chaque intensité est la somme pondérée des intensités de chacun des différents individus de macle. Ils donnent des résultats identiques à ceux conduits dans le groupe d'espace quadratique P4/mmm. Comme dans le groupe d'espace orthorhombique, les corrélations entre des paramètres reliés par des opérations de symétrie du groupe ponctuel quadratique sont très fortes, l'affinement définitif avec 413 réflexions indépendantes a été réalisé dans le groupe d'espace P4/mmm avec des facteurs thermiques anisotropes pour tous les atomes. Après convergence $R=0,025$. Les résultats définitifs sont reportés dans le tableau 1. Dans la dernière carte de Fourier différence, le pic le plus haut ($2,90 \text{ e}/\text{Å}^3$) est localisé près de la position des atomes de Baryum. Déplacer cet atome ne conduit à aucune amélioration du facteur R , mais les facteurs thermiques des atomes de baryum sont relativement importants (le déplacement quadratique moyen (rms) dans les trois directions est de l'ordre de $0,11 \text{ Å}$). Il est probable que les atomes d'or sur les sites Cu1 induisent un déplacement des atomes de Baryum hors de leur position moyenne.

Tableau 1.

Paramètres de positions et paramètres thermiques (\AA^2).

Atom	x	y	z	occ.	u ₁₁	u ₂₂	u ₃₃	u ₁₂	u ₁₃	u ₂₃
Y	1/2	1/2	1/2	1.	.0081(2)	.0081	.0083(3)	.0	.0	.0
Ba	1/2	1/2	.19057(5)	1.	.0112(1)	.0112	.0107(1)	.0	.0	.0
Cu(1)	0	0	0	.901(3)	.0112(3)	.0112	.0048(3)	.0	.0	.0
Au(1)	0	0	0	.099(3)	.0112	.0112	.0048	.0	.0	.0
Cu(2)	0	0	.35872(9)	1.	.0069(2)	.0069	.0102(3)	.0	.0	.0
O(1)	0	0	.1574(6)	1.	.022(2)	.022	.010(2)	.0	.0	.0
O(2)	0	1/2	.3785(3)	1.	.011(2)	.006(1)	.013(1)	.0	.0	.0
O(4)	0	1/2	0	.50(5)	.032(19)	.036(20)	.009(7)	.0	.0	.0

Les déplacements des atomes O4 et des cations Au/Cu1 sont relativement importants, les facteurs thermiques donnent pour les déplacements quadratiques moyens dans le plan ab des valeurs de l'ordre 0,18 \AA et 0,11 \AA respectivement. Le facteur thermique anisotrope de l'atome O1 est également significatif (rms \approx 0,15 \AA dans le plan ab), l'axe court de l'ellipsoïde étant dans la direction c. Dans le tableau 2 nous reportons les distances interatomiques cations-anions calculées à partir des paramètres de position et des paramètres de maille déterminés avec la chambre de Gandolfi.

De l'affinement des taux d'occupation la formule chimique du cristal est $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,967}\text{Au}_{0,033})_3\text{O}_{6,50}$. Le nombre d'atomes d'or par formule est en très bon accord avec celui déterminé par microanalyse X sur le même cristal.

Tableau 2.

Distances cations anions (\AA).

Y-O2	2.409(3)	x4	Ba-O1	2.757(2)	x4
Y-O2	2.394(3)	x4	Ba-O2	2.941(4)	x2
			Ba-O2	2.929(4)	x2
			Ba-O4	2.964(1)	x2
			Ba-O4	2.953(1)	x2
Cu1-O1	1.852(8)	x1	Cu2-O1	2.368(8)	x1
Cu1-O4	1.921(1)	x2	Cu2-O2	1.935(1)	x2
Cu1-O4	1.939(1)	x2	Cu2-O2	1.953(1)	x2

IV.4. A PROPOS DU DEGRE DE REDUCTION.

Pour vérifier le degré de réduction du monocristal étudié, nous avons synthétisé des poudres du composé 123(Au) avec la même quantité d'or. Après qu'une partie du composé ait été complètement oxydée [O] (respectivement réduit [N]), des clichés de diffraction pris avec une chambre de Guinier et la radiation $Fe_{K\alpha}$ ont montré que la maille est orthorhombique : $a=3,8222(5) \text{ \AA}$, $b=3,8910(6) \text{ \AA}$, $c=11,710(2) \text{ \AA}$ (respectivement quadratique : $a=3,8616(5) \text{ \AA}$, $c=11,844(3) \text{ \AA}$) (cf. partie III). La valeur du paramètre c et la symétrie obtenues pour le monocristal indiquent que la réduction de notre monocristal n'est pas complète. La masse perdue après réduction de la poudre, déterminée par thermogravimétrie, correspond à $\Delta x=0,70$ atomes d'oxygène par formule ($\Delta x=0,86$ pour le composé 123 non substitué avec les mêmes conditions de traitement). La différence entre les Δx pour les composés 123 et 123(Au) indique que les atomes d'or ont tendance à fixer les atomes d'oxygène dans la structure.

IV.5. DISCUSSION

IV.5.1. DESORDRE DE DEPLACEMENTS

Dans le même temps Wong-Ng *et al.* [9] ont effectué un affinement structural aux rayons X, d'un monocristal non maclé et partiellement oxydé, à la température ambiante et à 115K. Ce cristal contraint mécaniquement dans une des directions du plan ab puis chauffé à 600°C dans l'air, fut refroidit à la vitesse de 1°C/mn jusqu'à la température ambiante [10]. L'affinement montre aussi l'existence d'atomes d'or sur les sites Cu1 et donne la formule chimique $YBa_2(Cu_{0,977}Au_{0,023})_3O_{6,66}$. Ces auteurs ne signalent aucun déplacement des cations Cu/Au1 tandis que celui des atomes O4 est reporté, indiquant le "zig-zag" des chaînes Cu1-O4-Cu1 identique à celui observé par François *et al.* [11] avec des poudres du composé 123 non substitué. Le facteur thermique important pour les atomes O4, est toujours observé avec des poudres du composé 123 non substitué analysées par diffraction des neutrons. Ce fait a été interprété comme une indication du déplacement des atomes O4 de leur position spéciale (0,1/2,0). Ce point est discuté dans le détail par Cox *et al.* [12] et Miraglia *et al.* [13]. Cependant, Simon *et al.* [14] ont trouvé avec un monocristal non substitué de formule $YBa_2Cu_3O_{6,93}$, que les amplitudes de vibration des atomes O4 sont en partie d'origine thermique plutôt que dues aux déplacements statiques. Comme il est difficile de séparer à partir d'un spectre de poudre, l'information sur les facteurs thermiques anisotropes et sur le taux d'occupation pour un même atome, les résultats d'affinements sur monocristaux sont plus fiables. Dans notre cristal et celui de Wong-Ng *et al.* [9], les facteurs thermiques anisotropes des atomes O4 sont deux fois plus importants que ceux trouvés dans les composés 123 non substitués [14]. Ce fait semble logiquement indiquer que les atomes O4, en présence d'atomes

d'or sur les sites Cu1, sortent de leur position comme une conséquence du rayon ionique supérieur des cations Au comparé à celui des cations Cu1. De plus, comme la distance Au-O est grande les atomes d'or pourraient sortir du centre du carré AuO₄ (fig.2).

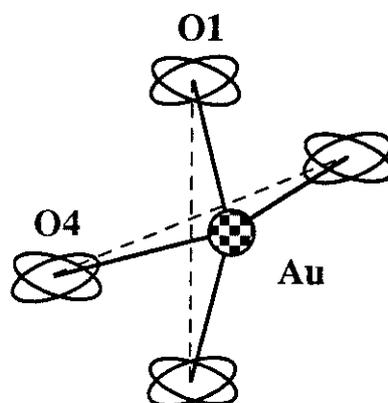


Figure 2.

Les distances Au-O sont sensiblement supérieures aux distances Cu1-O4. Il est possible que les atomes d'or en coordination 4 plan carré dans le composé 123 puissent sortir du plan. Les ellipsoïdes montrent les déplacements des atomes d'oxygène dans le plan de côté O.

IV.5.2. NATURE DE L'ELEMENT AU DANS LES COMPOSES 123.

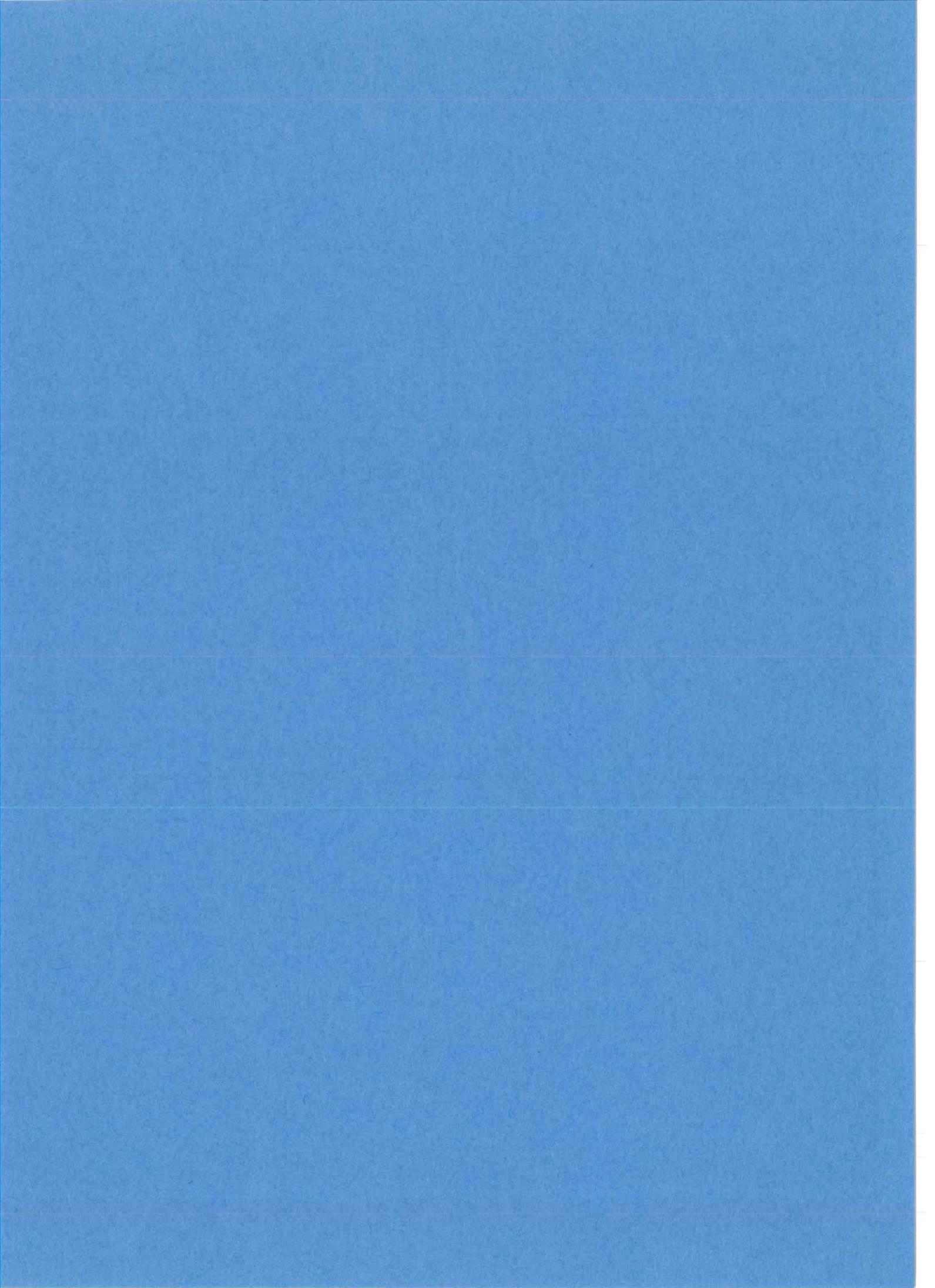
La taille du site Au/Cu1 exclut les possibilités d'avoir des cations Au³⁺ ou Au¹⁺ en coordination six. L'espèce la plus probable est le cation Au³⁺ en coordination plan carré. La moyenne des distances Au³⁺-O pour la coordination plan carré, donnée par les tables des rayons ioniques de Shannon [15], est égale à 2,08 Å. Les déplacements des atomes O4 et Au sont perpendiculaires au plan carré et ils n'entraînent qu'une augmentation relativement faible des distance Au-O. Comme la distance Au1-O4 est contrainte à être de l'ordre de $b/2=1,94$ Å, nous pouvons calculer une valeur de 2,22 Å pour la distance théorique Au1-O1. La distance théorique moyenne Au/Cu1-O1 est égale à la distance théorique Au1-O1 pondérée par le nombre d'atomes d'Or dans le plan (10%) plus la distance Cu1-O1 dans un composé 123O_{6,50} [16, 17] pondérée par le nombre d'atomes de cuivre restant (90%). La distance théorique moyenne Au/Cu1-O1 ainsi calculée est égale à 1,859 Å, valeur qui est en bon accord avec la distance expérimentale (1,852 Å). Des calculs identiques à partir des résultats reportés dans la référence [9] donnent 1,856 Å pour la distance Au/Cu1-O1, qui est également en bon accord avec la distance expérimentale (1,859 Å). Ces résultats confirment l'hypothèse que les cations Au sont en coordination plan carré dans l'état de valence 3+, et que l'augmentation du paramètre c, pour une stœchiométrie en oxygène donnée, est fonction de la quantité d'or.

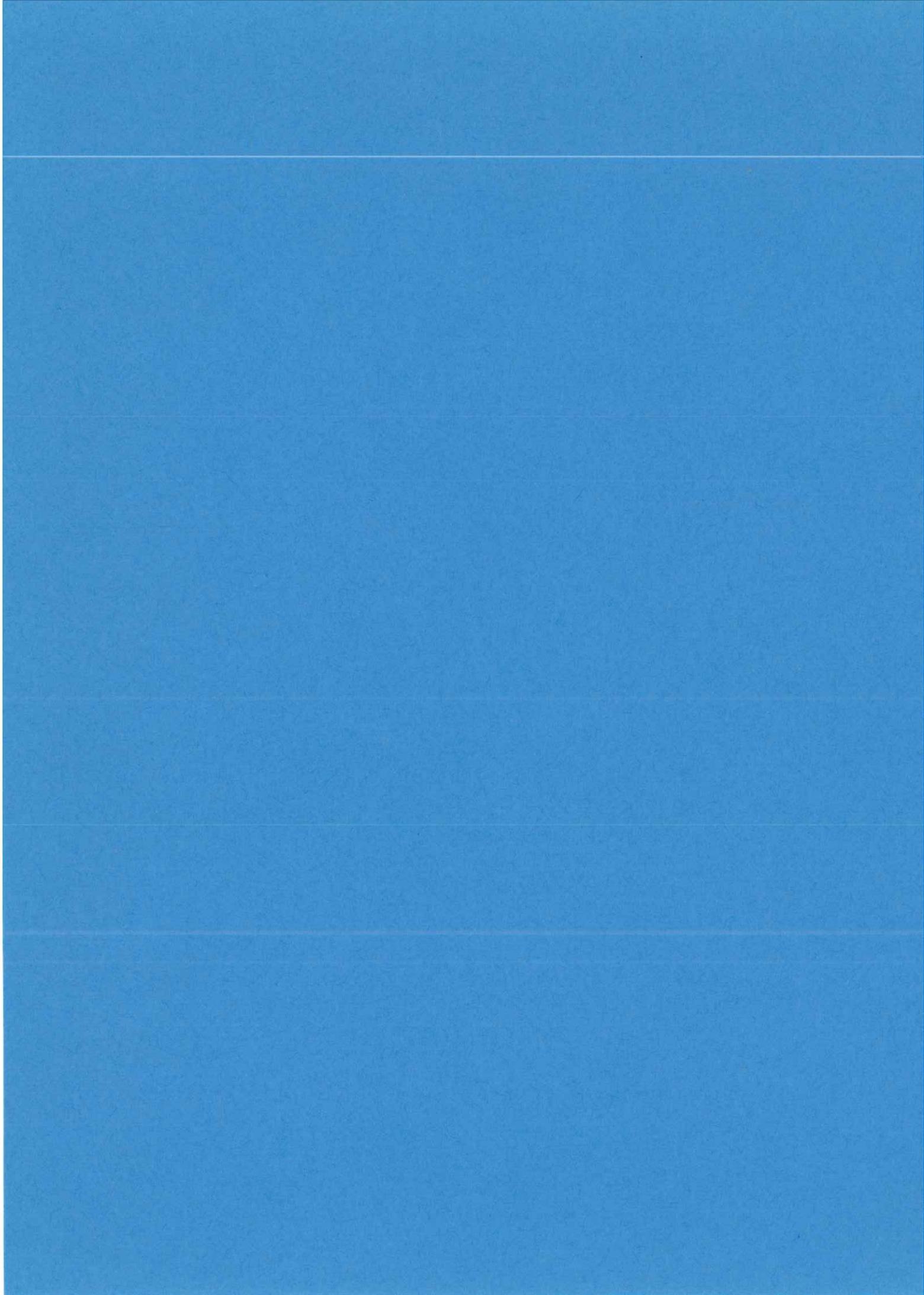
IV.6 CONCLUSION

Nous avons montré par diffraction X sur monocristal que les atomes d'or, dans les composés 123, sont localisés sur les sites Cu1. Les cations Au^{3+} sont en coordination plan carrée. Quelque soit le taux de substitution, la symétrie des composés oxydés reste toujours orthorhombique, en conséquence les atomes d'or dans les plans Cu1 ne perturbent pas le développement des chaînes Cu1-O4-Cu1, contrairement aux atomes de cobalt (ou Fe, Al) qui ont pour effet de les fragmenter et ainsi de diminuer la taille des domaines orthorhombiques. Enfin nous avons observé que pour la même stœchiométrie en oxygène la distance Cu1-O1 dans le composé 123(Au) étudié, est plus longue de 1,8% comparée à la même distance dans le composé 123O_{6,5} non substitué [16, 17]. La distance Cu2-O1 reste inchangée, ou décroît très légèrement, la variation étant de l'ordre d'une déviation standard. Les résultats de Wong-Ng *et al.* [9] montrent la même tendance. Les études de Cava *et al.* [17] ont révélé que les distances Cu1-O1 et Cu2-O1 sont des paramètres structuraux pertinents pour l'étude des propriétés supraconductrices. Nous laissons pour la partie XII la discussion sur l'évolution des distances. Nous ferons la synthèse des résultats obtenus avec les divers substituants (Au, Co) et nous montrerons que la compréhension des effets de la substitution dans le plan Cu1, sur les propriétés supraconductrices, passe également par l'étude de l'évolution des distances Cu1-O1 et Cu2-O1.

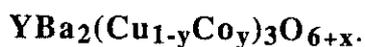
-
- [1] H. Renevier, J.L. Hodeau, T. Fournier, P. Bordet, M. Marezio, *Physica C* **172**, (1990), 183.
- [2] W. Sadowski and H.J. Scheel, *J. Less-Common Metals* **150**, (1989), 219.
A. Ono, H. Nozaki and Y. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, (1988), L340.
T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, N.P. Singh, R.L. Opila, B. Batlogg, L.W. Rupp and D.W. Murphy, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 8365.
- [3] D.L. Kaiser, F. Holtzberg, B.A. Scott and T.R. McGuire, *Appl. Phys. Lett.* **51**, (1987), 1040.
D.L. Kaiser, F. Holtzberg, M.F. Chisholm, T.K. Worthington, *J. Crystal Growth* **85**, (1987), 593.
F.H. Streitz, M.Z. Cieplak, Gang Xiao, A. Gavrin, A. Bakhshai and C.L. Chien, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 927.
- [4] A.F. Hepp, J.R. Gaier, J.J. Pouch and P.D. Hamburger, *J. Solid State Chem.* (1988) 433.
- [5] Marta Z. Cieplak, Gang Xiao, C.L. Chien, A. Bakhshai, D. Artimowicz, W. Bryden, J.K. Stalick, J.J. Rhyne, *Phys. Rev. B* **42**, (1990), 6200.
Marta Z. Cieplak, Gang Xiao, C.L. Chien, J.K. Stalick, J.J. Rhyne, *Appl. Phys. Lett.* **57**, (1990), 934.
- [6] *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. IV, Birmingham: Kynoch Press, (1974).
- [7] D.T. Cromer and D. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 1891.

-
- [8] P. Bordet , C. Chaillout, J.J. Capponi, J. Chenavas, M. Marezio, *Nature* **328**, (1987), 306.
- [9] W. Wong-Ng, F.W. Gayle, D.L. Kaiser, S.F. Watkins and F.R. Fronczek, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4220.
- [10] D.L. Kaiser, F.W. Gayle, R.S. Roth and L.J. Swartzendruber, *J. Mater. Res.* **4** (1989) 745.
- [11] M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A.W. Hewat, J.J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio and P. Fischer, *Solid State Commun.* **66** (1988) 1117.
- [12] D.E. Cox, A.R. Moodenbaugh, J.J. Hurst, R.H. Jones, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, (1987), 42.
- [13] S. Miraglia, F. Beech, A. Santoro, and D. Tran Qui, *Mat. Res. Bull.* **22** (1987) 1733.
- [14] A. Simon, J. Kohler, H. Borrmann, B. Gegenheimer and R. Kremer, *J. Solid State Chem.* **77** (1988) 200.
- [15] R.D. Shannon, *Acta. Crystallogr. A* **32** (1976) 751.
- [16] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.
- [17] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr, *Physica C* **165** (1990) 419.





PARTIE V
RESOLUTION PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE SUR
POUDRES DE LA STRUCTURE DES COMPOSES



V.1. INTRODUCTION

Nous avons utilisé la diffraction des neutrons pour l'étude structurale des composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{6+x}$, ($\text{M}=\text{Co}$), dans le but de déterminer la solubilité et les positions des atomes substituants dans la structure en fonction de y . Nous désirions également connaître la stoechiométrie en oxygène des composés oxydés (traitement [O]) et réduits (traitement [N]). La procédure de réduction dite [N] est celle décrite dans le § III.1.2., la température maximum du cycle de réduction ne dépassant pas 700°C .

Pourquoi choisir le rayonnement neutronique sur poudre pour répondre aux problèmes posés ? La figure 1 résume le premier argument pour l'utilisation des neutrons. Loin des seuils d'absorption, les facteurs de diffusion atomique des rayons X des éléments de transition tels que le cuivre, le fer ou le cobalt sont semblables. Ces éléments sont difficilement discernables. La localisation de l'élément substituant dans les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{6+x}$ est imprécise. Tandis que les différences entre les longueurs de Fermi des atomes de cuivres et les atomes de cobalt (fer) sont au contraire assez grandes (fig. 1). Certes la différence entre les facteurs de diffusion atomique peut être augmentée si la longueur d'onde du rayonnement X est proche d'une longueur d'onde d'absorption des éléments que l'on désire "séparer", mais il faut pour ce faire utiliser le rayonnement synchrotron. R.S. Howland *et al.* [1] ont déterminé par cette technique connue sous le nom de DAS (Differential Anomalous X ray Scattering), la distribution de l'élément M dans les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{6+x}$ où $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$. Toutefois cette méthode ne permet pas de déterminer avec précision la stœchiométrie en oxygène. Le deuxième avantage de la diffraction des neutrons est lié à sa grande sensibilité aux positions des atomes d'oxygène et à leur nombre, car pour cet élément la section efficace de diffusion élastique est beaucoup plus grande que pour les rayons X.

Troisièmement nous savons (cf chap.III) qu'il est plus facile d'obtenir quelques millimètres cube de poudre du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{M}_y)_3\text{O}_{6+x}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}$) qu'un monocristal

de même taille. Si le volume des cristaux peut dans le meilleur des cas atteindre plusieurs millimètres cube, le contrôle de l'état d'oxydation reste difficile, de plus le taux de substitution des atomes de cobalt (ou de fer) aux atomes de cuivres dans les cristaux préparés par la méthode du flux, est limité à quelques %. La résolution d'un spectre de diffraction des neutrons sur poudre est suffisante pour qu'il soit possible de déterminer correctement la structure du composé. La diffraction des neutrons sur poudre pour résoudre une structure est couramment utilisée [2].

Rappelons enfin que la diffraction sur poudre permet de s'affranchir des problèmes que cause la macle (si elle existe) pour la mesure des intensités diffractées sur monocristal. Ce dernier avantage est important car les composés 123 faiblement substitués et oxydés sont maclés.

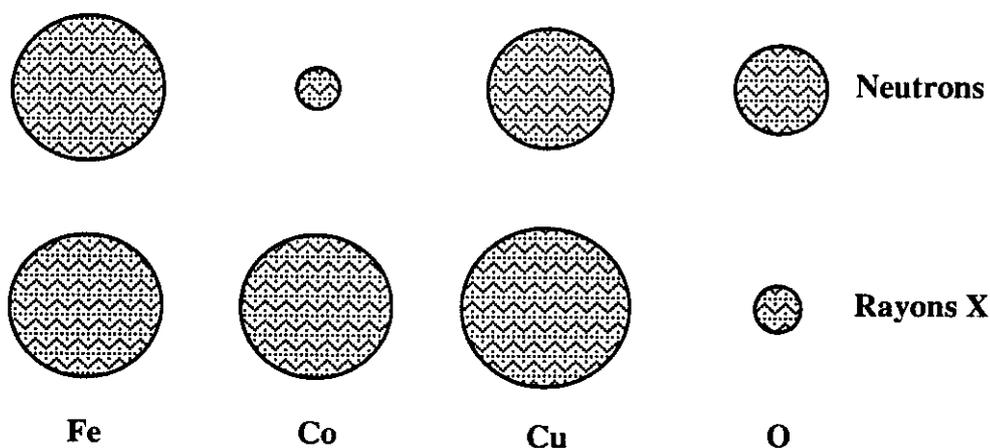


Fig. 1.

Nous représentons sur cette figure les différentes sections efficaces de diffusion du rayonnement X et neutronique pour les éléments cuivre, fer, cobalt et oxygène. La surface des disques est proportionnelle à la section efficace. Le rayonnement neutronique permet de "séparer" les éléments cuivre et fer ou cuivre et cobalt. Le pouvoir de diffusion des neutrons par l'élément oxygène est beaucoup plus important que celui des rayons X.

V.2. LA METHODE DE RIETVELD

Le traitement des spectres et les affinements structuraux sont effectués en utilisant la méthode de Rietveld [3, 4]. Cette méthode compare le profil d'un spectre calculé qui est une superposition de réflexions, avec les intensités du spectre expérimental. La méthode de Rietveld donne la possibilité d'utiliser des "paquets" de raies pour l'affinement de la structure. Le problème réside dans le choix d'un profil mathématique adéquat pour représenter le profil réel des réflexions [5, 6]. L'affinement (par moindres carrés) consiste à minimiser la fonction :

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

où

N est le nombre de points du spectre pris en compte, y_i l'intensité observée au point $2\theta_i$, mesurée en nombre de coups, b_i le fond continu au point $2\theta_i$, I_k l'intensité intégrée de la $k^{\text{ième}}$ réflexion de Bragg et w_i est un poids affecté à l'intensité y_i [7]. La fonction G décrit le profil des réflexions. La somme sur k s'étend sur toutes les réflexions de Bragg qui contribuent de manière significative à l'intensité au point $2\theta_i$. La largeur à mi-hauteur $H_k(\theta_k)$ des réflexions de Bragg est donnée par la formule de Caglioti *et al.* [8] :

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$$

où θ_k est l'angle de la $k^{\text{ième}}$ réflexion de Bragg et U, V, W des paramètres à affiner. Différents facteurs de véracité (résidus cristallographiques) peuvent être calculés, ils sont donnés par les formules suivantes :

$$R_N = \frac{\sum_k |I_k^{\text{obs}} - I_k^{\text{calc}}|}{\sum_k I_k^{\text{obs}}} \quad R_P = \frac{\sum_i |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}|}{\sum_i y_i^{\text{obs}}}$$

$$R_w = \left(\frac{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2}{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad R_E = \left(\frac{N-P-C}{\sum_i w_i (y_i^{\text{obs}})^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où P est le nombre de paramètres affinés, C est le nombre de contraintes, R_E est le résidu espéré qui est la plus petite valeur possible pour R_w . L'affinement est considéré comme ayant convergé lorsque le facteur R_w ne varie pas plus de 1/1000 entre deux cycles. Si le modèle est correct le résultat de la minimisation de (1) doit être proche de N-P-C. Ce qui revient à comparer R_w avec R_E . C'est donc la valeur du rapport $\chi = R_w/R_E$ qui est significative, elle ne doit pas trop s'éloigner de 1.

V.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les collectes des intensités diffractées pour tous les composés ont été réalisées à l'ambiante sur le diffractomètre à poudre cinq compteurs du National Institute of Science and Technology (NIST), Gaithersburg MD USA, en collaboration avec A. Santoro. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 1. Nous avons supposé que le fond continu varie linéairement en fonction de l'angle de Bragg. Les amplitudes de diffusion des neutrons rentrant dans le modèle sont données pour chaque atome de la structure dans le tableau 2 [9]. Les

composés étaient préalablement caractérisés par des expériences de diffraction X sur chambre à focalisation et les clichés indexés dans une maille de symétrie quadratique. Les paramètres de chacune des mailles sont reportés dans le § III.1.4. Les affinements de tous les composés ont été réalisés dans le groupe d'espace P4/mmm (maille quadratique). Nous avons pris pour modèle structural de départ la structure du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ de symétrie quadratique [10]. Nous avons introduit la possibilité d'une occupation des sites Cu1 et Cu2 par des atomes de cobalt et contraint l'occupation totale de chacun de ces sites à être égale à 1. Tous les paramètres de positions, de profils et de vibrations thermiques, ainsi que les taux d'occupation par des atomes de cobalt des sites Cu1 et Cu2, le taux d'occupation du site O4 et les facteurs thermiques anisotropes de O4 ont été affinés simultanément.

Tableau 1

Conditions expérimentales des collectes des intensités de diffraction neutronique des composés polycristallins $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,866}\text{Co}_{0,133})_3\text{O}_{6+x}$ et $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,783}\text{Co}_{0,216})_3\text{O}_{6+x}$ oxydés [O] et réduits [N].

Monochromateur :	Cuivre, réflexion 220.
Longueur d'onde :	1,5416(3) Å
Divergences horizontales	
- pour le collimateur à l'intérieur de la pile :	10' arc
- pour le collimateur du faisceau monochromatique :	20' arc
- pour le collimateur du faisceau diffracté :	10' arc
Divergence de la mosaïque du monochromateur (β) :	15' arc
Contenant de l'échantillon :	Tube de Vanadium ($\varnothing = 10$ mm).
Pas angulaire :	0,05°

Tableau 2

Amplitudes de diffusion neutronique [9].

$b(\text{Ba}) = 0,525 \cdot 10^{-12}$ cm
$b(\text{Y}) = 0,775 \cdot 10^{-12}$ cm
$b(\text{Cu}) = 0,772 \cdot 10^{-12}$ cm
$b(\text{Co}) = 0,253 \cdot 10^{-12}$ cm
$b(\text{O}) = 0,58 \cdot 10^{-12}$ cm

V.4. RESULTATS ET DISCUSSION

V.4.1. OCCUPATION DES SITES

Les résultats des affinements pour chacun des composés sont donnés dans les tableaux 3, 4, 5 et 6. Les formules chimiques obtenues sont rapportées dans le tableau 7 ci-dessous et comparées avec les formules nominales. Elles montrent que l'incorporation des atomes de Cobalt est complète pour des valeurs de y faibles mais pour $y_n=0,216$ une différence de l'ordre de 0,02 est observée entre les taux de substitution nominal et affiné.

Tableau 3.

Paramètres structuraux du composé $YBa_2(Cu_{0,885}Co_{0,115})_3O_{7,29}$.

Atome	pos.	x	y	z	N	B/B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃
Ba	2h	0,5	0,5	0,1858(2)	2	0,79(6)		
Y	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,62(6)		
Cu1	1a	0	0	0	0,66(1)	1,0(1)		
Co1	1a	0	0	0	0,34(1)	1,0(1)		
Cu2	2g	0	0	0,3580(2)	1,995(21)	0,82(5)		
Co2	2g	0	0	0,3580(2)	0,005(21)	0,82(5)		
O1	2g	0	0	0,1559(2)	2	1,60(15)		
O2	4i	0	0,5	0,3768(1)	4	0,71(4)		
O4	2f	0	0,5	0	1,286(16)	8,1(4)	4,4(3)	2,2(3)

Groupe d'espace : P4/mmm.

$a = b = 3,8684(1) \text{ \AA}$; $c = 11,6596(3) \text{ \AA}$; $V = 175,38(1) \text{ \AA}^3$.
 $R_N = 6,54$; $R_P = 6,42$; $R_W = 8,63$; $R_E = 4,26$; $R_W/R_E = 2,02$.
 $U = 4617$, $V = 352$, $W = 795$.

Tableau 4.

Paramètres structuraux du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,81}\text{Co}_{0,19})_3\text{O}_{7,34}$.

Atome	pos.	x	y	z	N	B/B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃
Ba	2h	0,5	0,5	0,1865(2)	2	0,77(6)		
Y	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,68(6)		
Cu1	1a	0	0	0	0,46(1)	0,86(12)		
Co1	1a	0	0	0	0,54(1)	0,86(12)		
Cu2	2g	0	0	0,3589(2)	1,97(2)	0,81(6)		
Co2	2g	0	0	0,3580(2)	0,03(2)	0,81(6)		
O1	2g	0	0	0,1548(3)	2	1,63(8)		
O2	4i	0	0,5	0,3768(1)	4	0,62(4)		
O4	2f	0	0,5	0	1,34(2)	8,7(5)	3,7(3)	2,1(3)

Groupe d'espace : P4/mmm.

$a = b = 3,8865(1) \text{ \AA}$; $c = 11,6425(3) \text{ \AA}$; $V = 175,86(1) \text{ \AA}^3$.
 $R_N = 6,83$; $R_P = 6,63$; $R_W = 9,12$; $R_E = 4,49$; $R_W/R_E = 2,03$.
 $U = 4613$, $V = 388$, $W = 792$.

Tableau 5.

Paramètres structuraux du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,87}\text{Co}_{0,13})_3\text{O}_{6,91}$.

Atome	pos.	x	y	z	N	B/B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃
Ba	2h	0,5	0,5	0,1935(2)	2	0,50(7)		
Y	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,96(6)		
Cu1	1a	0	0	0	0,65(2)	1,0(1)		
Co1	1a	0	0	0	0,35(2)	1,0(1)		
Cu2	2g	0	0	0,3614(2)	1,97(2)	0,52(6)		
Co2	2g	0	0	0,3614(2)	0,03(2)	0,52(6)		
O1	2g	0	0	0,1504(3)	2	2,45(8)		
O2	4i	0	0,5	0,3793(1)	4	0,63(4)		
O4	2f	0	0,5	0	0,91(2)	15,2(9)	4,5(8)	2,8(7)

Groupe d'espace : P4/mmm.

$a = b = 3,8772(1) \text{ \AA}$; $c = 11,7352(3) \text{ \AA}$; $V = 176,41(1) \text{ \AA}^3$.
 $R_N = 7,29$; $R_P = 7,36$; $R_W = 10,01$; $R_E = 4,41$; $R_W/R_E = 2,27$.
 $U = 5084$, $V = 503$, $W = 812$.

Tableau 6.

Paramètres structuraux du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,815}\text{Co}_{0,185})_3\text{O}_{7,12}$.

Atome	pos.	x	y	z	N	B/B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃
Ba	2h	0,5	0,5	0,1911(3)	2	0,71(7)		
Y	1d	0,5	0,5	0,5	1	0,52(7)		
Cu1	1a	0	0	0	0,476(15)	1,43(15)		
Co1	1a	0	0	0	0,524(15)	1,43(15)		
Cu2	2g	0	0	0,3601(2)	1,97(3)	0,68(6)		
Co2	2g	0	0	0,3601(2)	0,03(3)	0,68(6)		
O1	2g	0	0	0,1534(3)	2	2,16(9)		
O2	4i	0	0,5	0,3784(2)	4	0,60(4)		
O4	2f	0	0,5	0	1,12(2)	12,9(7)	5,9(6)	1,3(5)

Groupe d'espace : P4/mmm.

$a = b = 3,8850(1) \text{ \AA}$; $c = 11,7055(3) \text{ \AA}$; $V = 176,41(1) \text{ \AA}^3$.
 $R_N = 8,02$; $R_P = 7,62$; $R_W = 10,47$; $R_E = 4,56$; $R_W/R_E = 2,29$.
 $U = 4941$, $V = 367$, $W = 748$.

Tableau 7

Formules chimiques déterminées par diffraction neutronique pour les quatres composés 123(Co) [O] et [N] étudiés. Comparaison avec les formules nominales.

Formule nominale	Composé oxydé [O]	Composé réduit [N]
$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,866}\text{Co}_{0,133})_3\text{O}_{6+x}$	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,885}\text{Co}_{0,115})_3\text{O}_{7,29}$	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,87}\text{Co}_{0,13})_3\text{O}_{6,91}$
$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,783}\text{Co}_{0,216})_3\text{O}_{6+x}$	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,81}\text{Co}_{0,19})_3\text{O}_{7,34}$	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,815}\text{Co}_{0,185})_3\text{O}_{7,12}$

La figure 2a montre l'évolution du nombre d'atomes de cobalt par formule déterminé par diffraction neutronique en fonction du nombre nominal. Nous comparons tous les résultats disponibles dans la littérature [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Cette figure montre clairement le haut degré de solubilité des atomes de cobalt. Sur les spectres de diffraction de neutrons trois réflexions de faible intensité (P_1 , P_2 , P_3) situées aux angles $2\theta = 29,6^\circ$; $45,3^\circ$ et $65,85^\circ$ respectivement n'appartiennent pas au modèle de structure présenté (cf. spectre du composé $123\text{Co}_{0,13}$, fig. 3). Elles correspondent respectivement aux distances interplanaires $d = 3,04 \text{ \AA}$, $2,02 \text{ \AA}$ et $1,43 \text{ \AA}$. S'il est hasardeux de vouloir identifier des phases avec seulement une ou deux raies, l'expérience et le bon sens nous autorisent à suggérer que la raie à $29,6^\circ$ appartient au système BaCuO_2 , celle à $45,3^\circ$ au système CuO ou plus sûrement, Co_3O_4 ; enfin la dernière à $65,85^\circ$ au système Co_3O_4 .

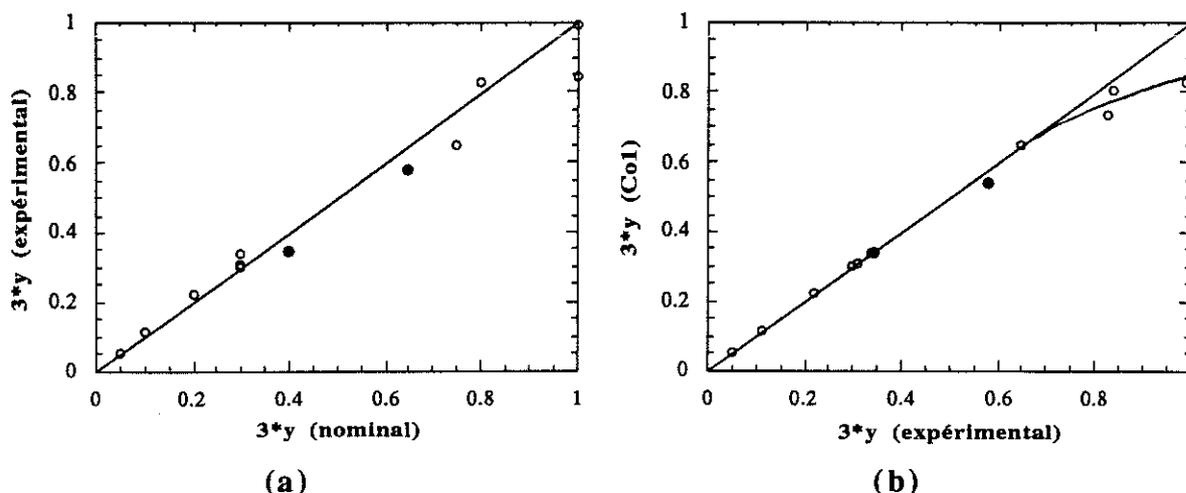


Fig. 2.

(a) nombre d'atomes de cobalt par formule en fonction du nombre nominal, (b) nombre d'atomes de cobalt par formule dans le plan Cu1 en fonction du nombre d'atomes effectivement rentrés dans la structure. Symboles fermés : ce travail, symboles ouverts : références [11-16].

La figure 2b montre l'évolution du nombre d'atomes de cobalt par formule dans le plan Cu1 en fonction du nombre d'atomes de cobalt effectivement présents dans la structure. Nous reportons également les résultats disponibles dans la littérature [11, 12, 13, 14, 15, 16]. Cette courbe montre que le substituant occupe préférentiellement les sites des atomes de cuivre dans les plan Cu1. Toutefois, dès que y est au moins supérieur à 0,15 une très faible proportion des substituants, qui augmente avec y, occupe les sites Cu2. Soulignons que pour $y_n=0,216$ le taux d'occupation des sites Cu2 par des atomes de cobalt, bien que supérieur au même taux trouvé pour $y_n=0,133$, est de l'ordre de la déviation standard. Même dans le cas où la préparation est sursaturée les atomes de cobalt sont réticents à occuper les sites Cu2. Le cobalt est donc un élément de choix, perturbateur sélectif de la structure de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$.

Tableau 8

Résultats de diffraction neutronique. Paramètres de mailles pour $y_n=0,133$ et $y_n=0,216$. Etats [N] et [O].

	$y_n=0,133$; [O]	$y_n=0,133$; [N]	$y_n=0,216$; [O]	$y_n=0,216$; [N]
a=b(Å)	3,8784(1)	3,8772(1)	3,8865(1)	3,885(1)
c(Å)	11,6596(3)	11,7352(4)	11,6425(3)	11,7055(3)
V(Å ³)	175,4	176,41	176,86	176,67

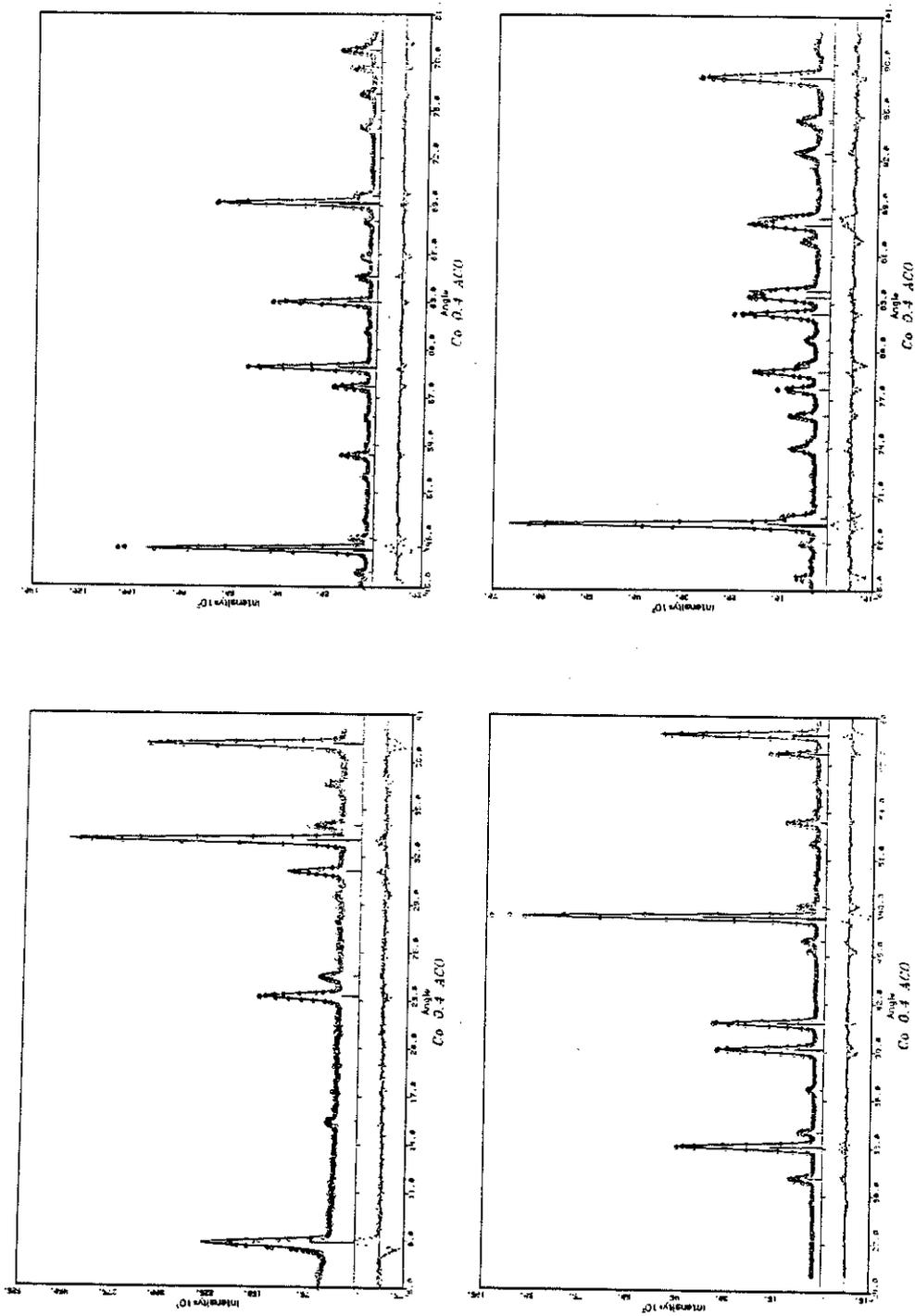


Fig. 3.
 Résultat de l'affinement du spectre de diffraction des neutrons pour le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,866}\text{Co}_{0,133})_3\text{O}_{6+x} [\text{O}]$.

Nous avons présenté dans le § III.1.4 l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de substitution et de la stœchiométrie en oxygène. Dans le tableau 8 nous récapitulons les valeurs de ces paramètres pour les quatre composés caractérisés en diffraction neutronique. Notons que les résultats de diffraction X et neutronique sont en excellent accord.

Dans le tableau 9 nous donnons pour l'état oxydé [O] le rapport R du nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires (par rapport à la stœchiométrie réelle du composé 123 non substitué oxydé qui est en moyenne égale à 0,93 [17, 18, 19]) au nombre d'atomes de cobalt dans le plan Cu1. De même nous donnons pour l'état réduit [N] le rapport R du nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires (par rapport à la stœchiométrie du composé 123 pur réduit où $x=0,13$) au nombre d'atomes de cobalt dans le plan Cu1. Les expériences de thermogravimétrie (cf. § III.1.3.2.) ont montré que le traitement [N] d'un composé 123 pur oxydé ne permet jamais d'atteindre la stœchiométrie O_6 ($x=0$), la valeur maximale de Δx étant de l'ordre 0,8. Dans le tableau 9 nous donnons également le nombre de coordination moyen \bar{N}_c des atomes de cobalt. Nous pouvons en effet considérer que les atomes d'oxygène supplémentaires sont premiers voisins des atomes de cobalt car d'une part **dans l'état oxydé les atomes de cuivre gardent très probablement leur coordination plan carrée [20]**, et d'autre part **la coordination des atomes de cobalt est toujours supérieure ou égale à 4.**

Tableau 9

Nombre d'atomes d'oxygène par atome de cobalt.

	$y_n=0,133$; [O]	$y_n=0,133$; [N]	$y_n=0,216$; [O]	$y_n=0,216$; [N]
n_{Cu1}	0,34(1)	0,35(1)	0,54(1)	0,52(1)
x	1,29(2)	0,91(2)	1,34(1)	1,12(2)
R	1,06	2,30	0,76	1,96
\bar{N}_c	5,06	4,3	4,76	3,96

Les résultats du tableau 9 donnent des idées à la fois sur la distribution et sur les différentes coordinations des atomes de cobalt dans le plan Cu1. Quel que soit l'état d'oxydation, le nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires par atome de cobalt (R) résulte de la combinaison des proportions des différents nombres de coordination et de la distribution spatiale des atomes dans le plan (selon que les atomes de cobalt partagent ou non des oxygènes). Toutefois si on peut admettre que le traitement de réduction à 700°C [N] ne modifie pas la distribution des substituants dans le plan Cu1, rien n'interdit que les coordinations soient différentes dans l'état réduit et dans l'état oxydé.

Par exemple, dans l'état oxydé la valeur $R=1,06$ pour $y_n=0,133$ montre que les atomes de cobalt ne peuvent pas être à la fois isolés dans le plan et liés à 6 atomes d'oxygène. Cette valeur serait atteinte à la limite si les atomes de cobalt en coordination 6 formaient des îlots

carrés de stœchiométrie CoO_2 , ou encore des chaînes infinies dans les directions $[100]$ et $[010]$ (fig. 4).

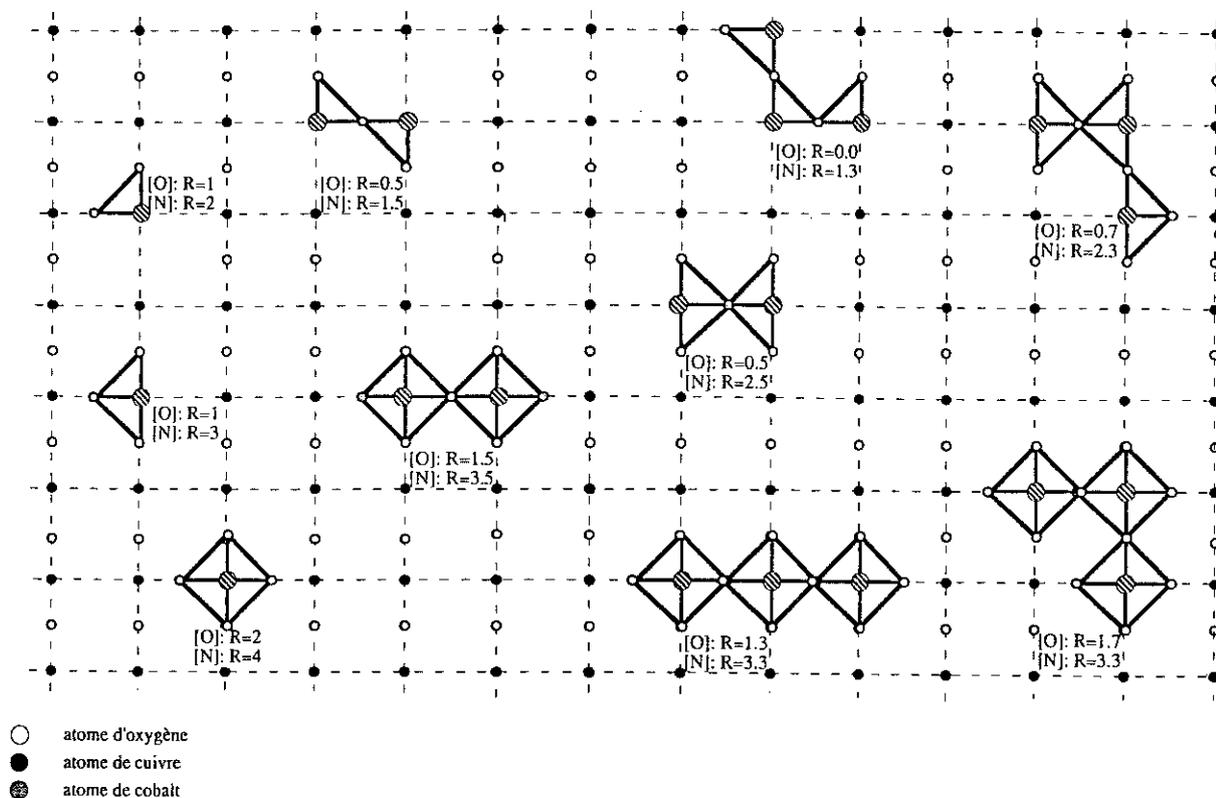


Fig. 4.

Schémas montrant l'effet de la coordination et de la distribution des atomes de cobalt dans le plan Cu/Cu1 sur les nombres d'atomes d'oxygène supplémentaires par atome de cobalt pour les états oxydés [O] et réduits [N].

Après réduction du composé le rapport du nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires au nombre d'atomes de cobalt dans le plan Cu1 serait de l'ordre de deux, valeur qui est en bon accord avec celle de R expérimental (R=2,3). Dans un modèle d'atomes isolés et dans l'état oxydé, nous pouvons être certain pour $y_n=0,133$, que tous les atomes substituants ne sont pas en coordination 4, car ce modèle ne peut expliquer le nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires ; seule la coordination 5 semble convenir. Si pour $y_n=0,133$ les rapports R peuvent à la limite être expliqués en gardant une coordination 6, pour $y_n=0,216$ il faut nécessairement supposer que coexistent les nombres de coordination (6 et 4) ou (6 et 5) ou (6 et 4 et 5). Remarquons dans le tableau 9 que la différence entre les rapports R, en passant de $y_n=0,133$ à $y_n=0,216$ le traitement étant identique, est constante (0,3). Cela suggère que les

effets du traitement de réduction sur la variation de coordination des atomes de cobalt (si elle existe) sont identiques pour les deux composés.

Les résultats de thermogravimétrie (cf. § III.1.3.2.) montrent que la différence Δx , entre les nombres d'atomes d'oxygène par formule avant et après le traitement de réduction diminuent quand y augmente. Les atomes d'oxygène les plus volatiles, dans les conditions du traitement de réduction appliqué ($[N]$), appartiennent au plan Cu1 ; ces résultats sont en accord avec le fait que les atomes de cobalt sont localisés, tous ou en partie, dans le plan Cu1 et fixent ces atomes d'oxygène. Toutefois de la seule connaissance de l'évolution de Δx , nous ne pouvons pas, par définition, extraire des informations **quantitatives** quant aux valeurs de x . Les expériences de diffraction neutronique ont quantifié les résultats des expériences de thermogravimétrie et confirment l'hypothèse qui en était déduite.

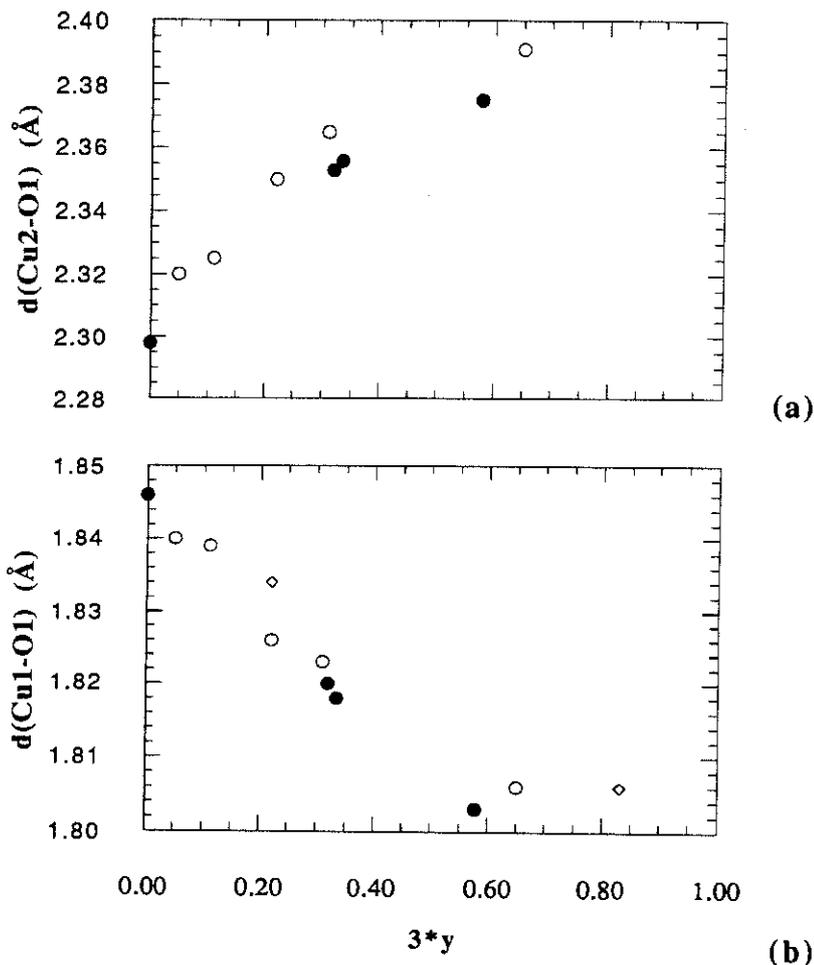
V.4.2. DISTANCES

Les distances cations-anions déduites de nos affinements sont rapportées dans les tableaux 10, 11, 12 et 13. Les résultats montrent que les distances Cu1-O (d_{Cu1-O}) et Cu2-O (d_{Cu2-O}) sont fonction à la fois du nombre d'atomes substituants par formule et de la stœchiométrie en oxygène. La substitution des atomes de cobalt aux atomes de cuivre perturbe exclusivement les sites Cu1. **L'effet principal de la substitution pour un état d'oxydation donné est une diminution des distances Cu1-O1 et un allongement simultané des distances Cu2-O1.** Sur les figures 5 a, b nous montrons l'évolution en fonction de $3y$ des distances Cu1-O1 et Cu2-O1 pour les composés oxydés. Nous comparons nos résultats avec ceux rapportés dans la littérature pour les états oxydés [12, 13]. On peut observer que les résultats concordent : la distance Cu/Co1-O1 diminue continûment avec y tandis que la distance Cu2-O1 augmente. Cette dernière variation entraîne une modification des forces de liaisons Cu2-O, ce qui a pour effet de changer la valence formelle des cations Cu2.

Tableau 10.

Distances entre cations et anions premiers voisins dans le composé
 $YBa_2(Cu_{0,885}Co_{0,115})_3O_{7,29}$ (Å).

Ba-O1 :	2,764(2)	Y-O2 :	2,423(1)		
Ba-O2 :	2,954	Cu/Co2-O1 :	2,356	Cu1/Co1-O1 :	1,818(3)
Ba-O4 :	2,907(2)	Cu/Co2-O2 :	1,952(1)	Cu1/Co1-O4 :	1,939

**Fig. 5.**

Evolution des distances Cu/Co1-O1 (a) et Cu2-O1 (b) en fonction de $3y$ pour les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$ oxydés. Symboles fermés : ce travail et références [14, 24], symboles ouverts : références [12 (ronds), 13 (losanges)].

Tableau 11.

Distances entre cations et anions premiers voisins dans le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,81}\text{Co}_{0,19})_3\text{O}_{7,34}$ (Å).

Ba-O1 :	2,773(2)	Y-O2 :	2,415(1)		
Ba-O2 :	2,947(4)	Cu/Co2-O1 :	2,375	Cu1/Co1-O1 :	1,803(3)
Ba-O4 :	2,914(2)	Cu/Co2-O2 :	1,9544(7)	Cu1/Co1-O4 :	1,943

Tableau 12.

Distances entre cations et anions premiers voisins dans le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,87}\text{Co}_{0,13})_3\text{O}_{6,91}$ (Å).

Ba-O1 :	2,788(3)	Y-O2 :	2,401(1)		
Ba-O2 :	2,917	Cu/Co2-O1 :	2,475(8)	Cu1/Co1-O1 :	1,765(4)
Ba-O4 :	2,986(2)	Cu/Co2-O2 :	1,95	Cu1/Co1-O4 :	1,939

Tableau 13.

Distances entre cations et anions premiers voisins dans le composé
 $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,815}\text{Co}_{0,185})_3\text{O}_{7,12}$ (Å).

Ba-O1 :	2,782(3)	Y-O2 :	2,408(1)		
Ba-O2 :	2,929	Cu/Co2-O1 :	2,419(8)	Cu/Co1-O1 :	1,795(4)
Ba-O4 :	2,963(2)	Cu/Co2-O2 :	1,9543(9)	Cu/Co1-O4 :	1,942

A partir de formules empiriques qui relient les forces de liaisons s_{ij} aux distances cations-anions il est possible de calculer la valence formelle moyenne sur les sites Cu1 et Cu2. Nous utiliserons la formule donnée par Brown et Altermatt [21], déduite d'un formalisme introduit par Zachariasen [22] :

$$Z_i = \sum_j s_{ij} = \sum_j \exp[(r_0 - r_{ij})/B]$$

où r_{ij} (Å) est la distance cation-anion, r_0 et B sont déterminés empiriquement. La formule ci-dessus est une application du **principe d'électroneutralité locale dans le cristal**, exprimé par la deuxième règle de Pauling : "dans une structure **ionique** la somme des "forces de liaisons s_{ij} " qui partent des cations (anions), aboutissent sur un anion (cation) est la charge (changée de signe) de cet anion (cation)". Le paramètre r_0 qui dépend du couple cation-anion représente la distance de liaison correspondant à une force de liaison unitaire. Les valeurs de r_0 pour les couples $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}$ ($r_0^{\text{Cu-O}}=1,679$ Å), $\text{Y}^{3+}-\text{O}^{2-}$ ($r_0^{\text{Y-O}}=2,019$ Å) et $\text{Ba}^{2+}-\text{O}^{2-}$ ($r_0^{\text{Ba-O}}=2,285$ Å) ainsi que celle de B ($B=0,37$) sont données par Brown et Altermatt [21]. Les valeurs de r_0 pour les couples $\text{Co}^{3+}(\text{High Spin})-\text{O}^{2-}$ ($r_0=1,71$ Å) et $\text{Co}^{3+}(\text{Low Spin})-\text{O}^{2-}$ ($r_0=1,64$ Å) sont obtenues à partir des distances interatomiques Co-O dans Co_2O_3 (HS) et Co_2O_3 (LS) [23].

Nous donnons dans le tableau 14, pour les quatre composés étudiés, les valences formelles moyennes des sites Cu1/Co1 ($V_{\text{Cu}/\text{Co}1}$), Cu2 ($V_{\text{Cu}2}$), Y (V_{Y}) et Ba (V_{Ba}) obtenues par cette méthode à partir des valeurs des distances Cu2-O, Cu/Co1-O, Y-O, Ba-O rapportées dans les tableaux 10, 11, 12 et 13. Les valences des sites Cu1/Co1 ont été calculées en tenant compte de l'occupation partielle du site O4 et en prenant pour r_0 la valeur moyenne $r_0=1,679 \cdot N_{\text{Cu}} + r_0^{\text{HS/LS}} \cdot N_{\text{Co}}$. Pour comparer nous donnons également les valences des sites Cu2, Cu1, Y et Ba dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$ [24]. La somme des valences cationiques ($\sum V_{\text{cations}}$) est comparée avec la somme des valences anioniques ($\sum V_{\text{anions}}^{\text{exp}}$) expérimentales, en considérant que la valence des atomes d'oxygène est égale à -2.

Le tableau 14 montre que l'effet de la substitution des atomes de cobalt aux atomes de cuivre dans le plan Cu1 est d'augmenter la valence formelle moyenne des cations dans ce plan. Nous avons rappelé précédemment que dans les composés oxydés les atomes de cuivre sont pour la très grande majorité en coordination plan carrée de valence formelle proche de 2+. Nous concluons que probablement l'augmentation de la valence calculée sur le site cationique du plan Cu1/Co1 montre que la charge formelle des atomes de cobalt est supérieure à 2.

Tableau 14

Calculs de valences des cations.(cf. texte)

	y=0,11 ; x=1,29	y=0,11 ; x=0,91	y=0,19 ; x=1,34	y=0,19 ; x=1,12	y=0 ; x=0,93
V _Y	2,76	2,85	2,74	2,80	2,88
V _{Ba}	2,23	2,03	2,23	2,10	2,20
V _{Cu/Co1} (Co ³⁺ HS)	2,66	2,49	2,79	2,6	2,27
V _{Cu/Co1} (Co ³⁺ LS)	2,58	2,4	2,68	2,51	
V _{Cu2}	2,07	2,04	2,05	2,04	2,14
$\sum V_{\text{cat.}} (\text{Co}^{3+} \text{ HS})$	14,01	13,48	14,09	13,68	13,83
$\sum V_{\text{cat.}} (\text{Co}^{3+} \text{ LS})$	13,94	13,39	13,98	13,59	
$\sum V_{\text{anions}}^{\text{exp}}$	14,58	13,83	14,68	14,24	13,86

Il est possible de tenter d'estimer la valence moyenne des atomes de cobalt dans le plan Cu1. Pour cela il est nécessaire d'estimer d'abord les distances moyennes $d_{\text{Co1-O}}$. La distance Co1-O1 est déduite de l'égalité $d_{\text{Co/Cu1-O1}} = N_{\text{Cu1}} d_{\text{Cu1-O1}} + N_{\text{Co1}} d_{\text{Co1-O1}}$ où N_{Cu1} et N_{Co1} sont les taux d'occupation dans le plan Cu1 des cations cuivre et cobalt respectivement. Pour y=0,11 et x=1,29, nous calculons $d_{\text{Co1-O1}} = 1,76 \text{ \AA}$, avec $d_{\text{Cu1-O1}} = 1,846 \text{ \AA}$ qui est la distance entre les atomes de cuivre Cu1 et les atomes d'oxygène O1 dans le composé non substitué oxydé. Le calcul effectué pour y=0,19 et x=1,34 donne $1,75 \text{ \AA}$ pour $d_{\text{Co1-O1}}$. Pour les composés oxydés, la figure 5 montre une évolution **linéaire** de la distance Cu/Co1-O1 en fonction du taux d'occupation N_{Co1} des atomes de cobalt dans le plan Cu/Co1. L'écart pour les fortes concentration provient de la saturation du nombre d'atomes de cobalt dans le plan Cu1 et de la possibilité pour ces atomes d'aller sur les sites Cu2. Si on fait l'hypothèse que, dans les composés oxydés et dans un large domaine de concentration du substituant, les atomes de cuivre sont pour la très grande majorité en coordination plan carrée, alors la pente de cette droite est égale à $d_{\text{Co1-O1}} - d_{\text{Cu1-O1}}$. Son extrapolation à $N_{\text{Co1}} = 1$ donne la valeur de la distance $d_{\text{Co1-O1}}$: $d_{\text{Co1-O1}} = 1,77 \text{ \AA}$ (nous utiliserons cette valeur dans la partie XII).

D'autre part dans le plan Cu1 la valeur moyenne $d_{\text{Co1-O4}}$ est donnée par la formule $N_{\text{Cu1}}(a+b)/2 + N_{\text{Co1}} d_{\text{Co1-O4}} = d_{\text{Cu/Co1-O4}}$, où $a = 3,8206 \text{ \AA}$ et $b = 3,8851 \text{ \AA}$ sont les paramètres de

mailles du composé 123 non substitué oxydé. Pour $y=0,11$ et $x=1,29$ ainsi que pour $y=0,19$ et $x=1,34$, nous calculons $d_{\text{Co1-O4}}=1,96 \text{ \AA}$. Ces deux distances Co1-O ci-dessus calculées, ne tiennent pas compte des distorsions locales et supposent que les atomes de cobalt ne sont pas déplacés de la position spéciale 000.

Si enfin nous faisons l'hypothèse que les atomes d'oxygène supplémentaires par rapport à la stœchiométrie $\text{O}_{6,93}$ (tableau 9), sont répartis dans la première sphère de coordination des atomes de cobalt, nous pouvons calculer la valence formelle moyenne des atomes de cobalt sur les sites Co1 (tableau 15). Nous concluons des résultats donnés dans le tableau 15 que la valence moyenne des atomes de cobalt est proche de $3+$, mais nous ne pouvons pas exclure à priori qu'il existe aussi des cations Co^{4+} et Co^{2+} .

Dans le même esprit nous avons également calculé la valence formelle moyenne des cations cobalt dans l'état réduit. Dans ce cas nous avons considéré que dans l'état réduit les distances Co-O peuvent être déduites par comparaison avec les distances dans le composé 123 non substitué réduit (tableau 15). Pour $x=1,12$ et $y=0,19$ la valeur de V_{Co1} est un peu faible. Ce résultat est très probablement lié au fait que l'approximation qui consiste à dire que seuls coexistent dans le plan Cu1/Co1 des atomes de cuivre $1+$ et des atomes de cobalt n'est pas entièrement justifiée lorsque la concentration d'atomes de cobalt est forte. Du fait du nombre important d'atomes de cobalt et d'oxygène, des cations Cu^{2+} en coordination plan carrée sont également présents, comme en atteste la valeur de la distance Cu1/Co1-O1 qui n'est pas très différente de la distance Cu1/Co1-O1 dans le composé oxydé.

Tableau 15

(cf. texte ci-dessus)

	$y=0,11 ; x=1,29$	$y=0,11 ; x=0,91$	$y=0,19 ; x=1,34$	$y=0,19 ; x=1,12$
$d_{\text{Co1-O1}}$	1,77	1,70	1,77	1,79
$d_{\text{Co1-O4}}$	1,96	1,96	1,96	1,96
$V_{\text{Cu/Co1}} (\text{Co}^{3+} \text{ HS})$	3,2	3,2	3,1	2,6
$V_{\text{Cu/Co1}} (\text{Co}^{3+} \text{ LS})$	2,7	2,4	2,6	2,2

Nous savons par ailleurs que les cations Co sont porteurs d'un moment magnétique [25], donc l'espèce Co^{3+} (LS) ne peut exister seule. Il est toutefois difficile d'être plus précis dans nos conclusions sur la valence et l'état de spin des cations Co car si il y a des déformations locales, les distances Co-O individuelles peuvent être différentes de celles utilisées pour les calculs présentés dans ce §. Des études d'EXAFS sont nécessaires pour déterminer la structure de la première sphère de coordination.

-
- [1] R.S. Howland, T. H. Geballe, S.S. Laderman, A. Fischer-Colbrie, M. Scott, J.M. Tarascon, P. Barboux, *Phys. Rev. B* **39**, (1989), 9017.
- [2] A.W. Hewat, *Chemica Scripta* **26A**, (1986), 119.
- [3] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, (1969), 65.
- [4] H.M. Rietveld, *Acta Cryst.* **22**, (1967), 151.
- [5] La forme instrumentale des réflexions est le produit de convolution d'une fonction "delta", liée à la nature du produit, avec la fonction de transfert du diffractomètre. Dans le cas des neutrons une très bonne approximation de ce produit est représentée par une Gaussienne.
- [6] E. Prince, *J. Appl. Cryst.* **14**, (1981), 157.
- [7] C. Chaillout-Bougerol, Annexe de thèse **G1**, (1986), 99.
- [8] G. Gaglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, *Nucl. Instrum.* **3**, (1958), 223.
- [9] G.E. Bacon, *Acta Cryst. A* **28**, (1972), 357
- [10] P. Bordet, C. Chaillout, J.J. Capponi, J. Chenavas, M. Marezio, *Nature* **328**, (1987), 306.
- [11] P. Zolliker, D. E. Cox, J.M. Tranquada, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **38**, (1988), 6575.
- [12] R. Sonntag, D. Hohlwein, A. Hoser, W. Prandl, W. Schäfer, R. Kiemel, S. Kemmler-Sack, S. Lösch, M. Schlichenmaier, A. W. Hewat, *Physica C* **159**, (1989), 141.
- [13] J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, M. Eibschutz, S.A. Sunshine, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7458.
- [14] J.L. Hodeau, P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, M. Godinho, A.W. Hewat, E.A. Hewat, H. Renevier, A.M. Spieser, P. Strobel, J.L. Tholence and M. Marezio, *Progress in High Tc Superconductivity Vol 12* (1988) 91.
- [15] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono, M. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, (1987), L1727.
- [16] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono, M. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, (1988), L354.
- [17] Dans la littérature la stœchiométrie en oxygène du composé 123 pur oxydé déterminée soit par diffraction neutronique soit par iodométrie n'atteint généralement pas 7, le plus souvent cette valeur est comprise entre 6,9 et 6,95.
- [18] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr, *Physica C* **165** (1990) 419.
- [19] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.
- [20] Nous montrons dans le chapitre "diffraction électronique", que les modulations structurales qui se manifestent par la présence de satellites dans les directions [110] et

$[1\bar{1}0]$ du réseau réciproque, résultent de "l'assemblage" cohérent de domaines orthorhombiques. D'autre part des expériences d'EXAFS [H. Oyanagi et al., J. Phys. Soc. Jpn 58, (1989), 2140.] au seuil K de l'atome de cuivre dans le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Fe}_{0,06})_3\text{O}_{6,9}$, montrent que les spectres sont identiques à ceux du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,88}$.

- [21] I.D. Brown and D. Altermatt, Acta. Crystallogr. **B41**, (1985), 244.
- [22] W.H. Zachariasen, J. Less-Common. Metals **62**, (1978), 1.
- [23] J. Chenavas, "Synthèse et caractérisation de matériaux nouveaux obtenus sous haute pression", Thèse, (1973), p.21.
- [24] J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Soubeyrou, J.L. Tholence, R. Tournier, Europhys. Lett. **3**, (1987), 1301.
- [25] P.F. Miceli, J.M. Tarascon, L.H. Greene, P. Barboux, F.J. Rotella, J.D. Jorgensen, Phys. Rev. **B37**, (1988), 5932.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry, no matter how small, should be recorded to ensure the integrity of the financial data. This includes not only sales and purchases but also expenses, income, and any other financial activities.

The second part of the document provides a detailed breakdown of the accounting process. It starts with the identification of the accounting period, followed by the collection and classification of data. The next steps involve the recording of transactions in the journal, the posting of these transactions to the ledger, and the preparation of financial statements.

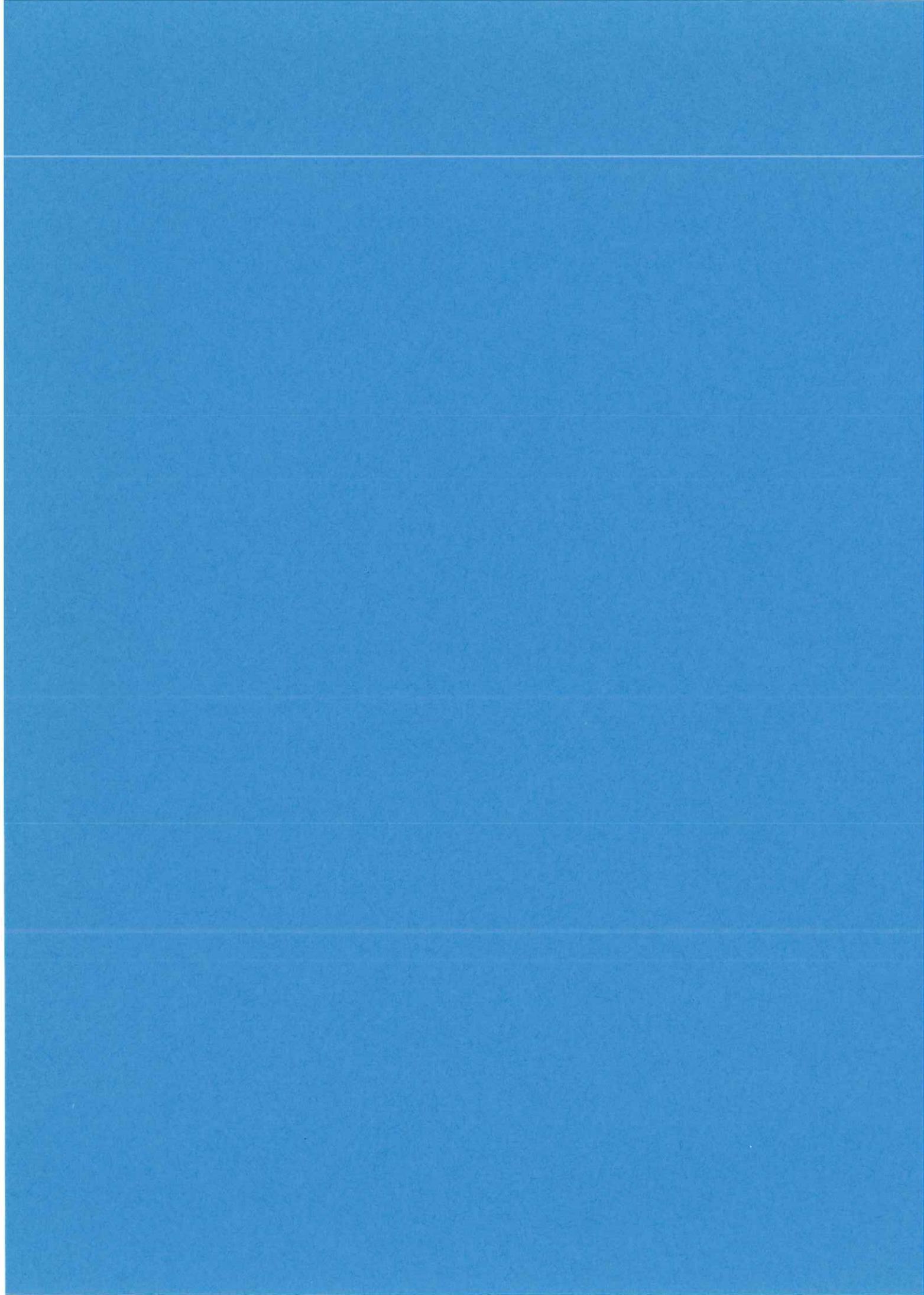
The third part of the document focuses on the analysis and interpretation of the financial statements. It explains how to use the balance sheet, income statement, and cash flow statement to assess the financial health of the organization. It also discusses the importance of comparing the current period's performance with the previous period and with industry benchmarks.

The fourth part of the document addresses the role of the accountant in the organization. It highlights the need for the accountant to be not only a technical expert but also a strategic advisor. This involves understanding the business operations and providing insights that can help management make better decisions.

The fifth part of the document discusses the challenges and opportunities in the field of accounting. It notes that while the profession is becoming more automated, it also offers many opportunities for growth and specialization. Accountants who stay current with the latest technologies and regulations will find themselves in high demand.

The sixth part of the document provides some practical advice for students and professionals alike. It suggests that a strong foundation in the fundamentals of accounting is essential, and that continuous learning is key to success in this field. It also encourages the development of soft skills such as communication and problem-solving.

The seventh part of the document concludes with a summary of the key points discussed. It reiterates the importance of accuracy, attention to detail, and a commitment to ethical standards. It also expresses confidence in the future of the accounting profession and its ability to continue to serve the needs of the business world.



PARTIE VI
ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DES
COMPOSES
YBa₂(Cu_{1-y}Co_y)₃O_{6+x} AUTOUR DE LA TRANSITION
ORTHORHOMBIQUE/QUADRATIQUE.

VI.1. INTRODUCTION

L'imagerie électronique est une technique déjà ancienne qui a fait ses preuves et un très grand nombre de traités lui ont été consacrés [1]. Nous ne rentrerons pas dans le détail de toutes les possibilités de cette technique, mais nous nous bornerons à développer celles qui ont été utilisées pour l'accomplissement de notre recherche. Les avantages du microscope électronique pour la caractérisation des matériaux sont énumérés ci-dessous.

(1) La longueur d'onde du rayonnement électronique (0,033Å pour une tension accélératrice de 120kV) est très inférieure aux distances maximum entre plans réticulaires [2]. L'application de la formule de Bragg $2d_{hkl}\sin \theta_B = n\lambda$, montre que les angles de diffraction sont très faibles (quelques degrés) (θ_B est l'angle de Bragg, d_{hkl} la distance entre les plans (hkl) et λ la longueur d'onde). Les déformations dans le cristal, si elles existent, modifient localement l'orientation des familles de plans. Ces variations prennent des valeurs non négligeables devant les angles de Bragg, et induisent des conditions de diffraction différentes qui se traduiront localement par des variations de l'intensité des faisceaux transmis et diffractés. Nous avons expérimenté avec profit cette propriété pour l'étude des champs de déplacements dans les composés YBa₂(Cu_{1-y}Co_y)₃O_{6+x} autour de la transition orthorhombique/quadratique.

(2) Il est très facile techniquement de passer successivement de l'image de la face arrière de l'objet éclairé (dans le plan image de la lentille objectif) au plan du réseau réciproque correspondant (plan focal image) par un changement de la distance focale de la lentille intermédiaire (modification du courant de la lentille). Ainsi **des informations complémentaires sont obtenues de la même région du cristal.**

(3) Lorsqu'une structure cristalline est perturbée par la présence de défauts de la première classe (il existe une structure moyenne) la distribution de l'intensité de la diffusion

dans le réseau réciproque est la somme d'une composante périodique qui reflète la structure moyenne (réflexions vraies) et d'une composante non périodique qui traduit les écarts à la structure moyenne. L'intensité de la deuxième composante est généralement très faible et difficile à détecter au moyen d'une source classique de rayons X. La forte interaction du rayonnement électronique avec la matière permet de diminuer considérablement les temps de pose.

(4) Enfin le rayonnement n'est pas rigoureusement monochromatique (aberration chromatique), et surtout, compte tenu de la faible épaisseur de l'objet illuminé ($e < 1000 \text{ \AA}$) les conditions de diffractions sont relâchées dans la direction du faisceau incident. Par conséquent un grand nombre de points appartenant à un même plan du réseau réciproque seront visibles.

Nous avons vu dans la partie préparation (III) que la substitution des atomes de cobalt aux atomes de cuivre dans le plan Cu1 a pour effet de modifier la symétrie de la maille cristalline laquelle, initialement orthorhombique, devient quadratique. Au passage d'une transition structurale, les inclusions de la nouvelle phase créent inmanquablement des distorsions du réseau qui vont se traduire par la présence de contrastes sur l'image. D'autre part des expériences de diffraction électronique réalisées avec des composés $123(\text{Fe})$ [3] et pour des taux de substitution proches de la transition O/T ont révélé des domaines de diffusion, indiquant que la structure est imparfaite. Le but de ce chapitre est d'étudier les perturbations structurales engendrées par la substitution qui pourraient être détectées en microscopie électronique. La construction d'images à deux faisceaux permet notamment d'étudier les champs de déplacements dans la structure (si ils existent). Avant de livrer nos observations (§VI.3.) nous donnons dans le §VI.2. quelques bases de la théorie dynamique de la diffraction des électrons pour une structure imparfaite.

VI.2. LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE [4] POUR L'ETUDE D'UN CHAMP DE CONTRAINTES.

VI.2.1. THEORIE DYNAMIQUE DE LA DIFFRACTION DES ELECTRONS.

L'idée de ce paragraphe est d'installer le cadre formel pour l'interprétation des images obtenues en "champ clair" et en "champ noir" (fig. 1) de structures cristallines altérées par un champ de déplacement. Pour ce faire nous exposerons quelques rudiments de la théorie dynamique de la diffraction des électrons dite "à deux faisceaux", ("the two beam theory"), développée par A. Howie et M.J. Whelan.(1961).[5], [6] [7] [8]. Une théorie applicable dès lors que plusieurs faisceaux sont diffractés a été donnée par A. Howie [9].

VI.2.1.1. CAS D'UNE LAME CRISTALLINE PARFAITE.

A. Howie et M.J. Whelan (1961) suivant l'idée de C.G. Darwin [10], considèrent que chaque tranche d'épaisseur infinitésimale d'une lame cristalline possède un coefficient de réflexion et de transmission et somment les amplitudes des ondes transmises et diffractées à la sortie de chaque tranche. Cette théorie de la diffraction s'applique au cas d'une tranche cristalline parfaite d'épaisseur infinitésimale, l'orientation des plans réflecteurs d'une tranche à l'autre est toutefois autorisée à varier. La théorie à deux faisceaux suppose que se propagent dans l'épaisseur d'une lame cristalline (objet cristallin aminci) en plus de l'onde transmise une seule onde diffractée. Nous rappellerons les résultats de cette théorie dans le cas de Laue où les faisceaux incident et diffracté quittent la lame cristalline par les faces opposées, et plus particulièrement dans le cas symétrique de Laue où les plans réflecteurs sont perpendiculaires à la surface (fig. 1). Enfin l'absorption dans le cristal ne sera pas traitée explicitement.

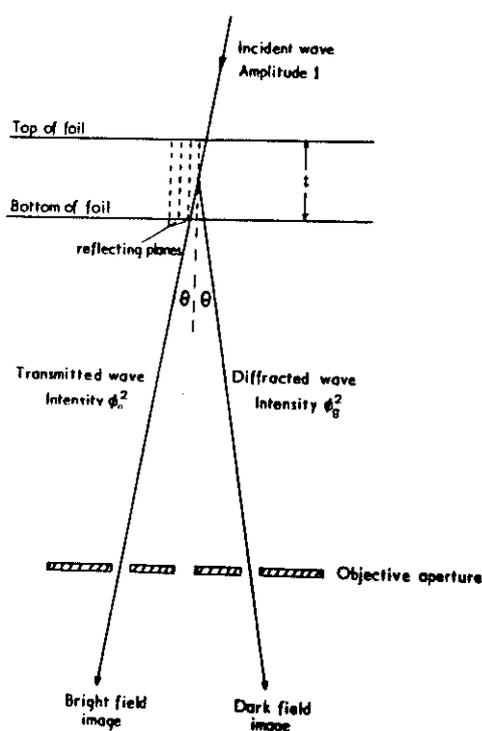


Fig.1. Cas symétrique de Laue, du passage au travers d'une lame cristalline des faisceaux transmis et diffracté. En fonction de la position du diaphragme de la lentille objectif des images dites en "champ clair" ou en "champ sombre" sont obtenues. Si le faisceau transmis est intercepté par le diaphragme l'image de la face arrière de l'objet se détache sur un fond sombre ("champ sombre"). Dans le cas où le faisceau transmis traverse la lentille objectif l'image de l'objet se détache sur un fond clair ("champ clair") [6].

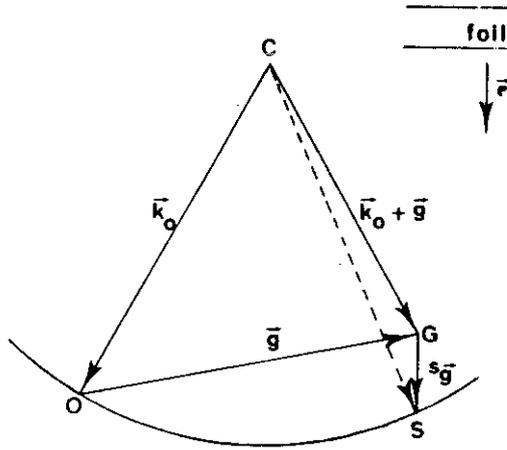


Fig.2. La construction d'Ewald permet de définir les directions des faisceaux diffractés. G est l'extrémité d'un vecteur du réseau réciproque. La très faible épaisseur de la lame cristalline et les interactions dynamiques ont pour conséquence que les courbes d'iso intensité des réflexions sont sensiblement allongées dans la direction du réseau réciproque qui est perpendiculaire au plan de la lame [11].

Soit une lame cristalline parfaite d'épaisseur e éclairée par un faisceau d'électrons. Nous nous plaçons dans les hypothèses où la diffusion des électrons est élastique (pas d'absorption) et où l'orientation de la lame cristalline est telle qu'un électron de vecteur d'onde k_v dans le vide pénétrant presque perpendiculairement aux faces de la lame ait une probabilité non nulle d'être diffracté (condition de Bragg, (Fig. 2)). Si la surface éclairée de la lame cristalline est très supérieure à l'épaisseur e , les amplitudes complexes $\varphi_0(z)$ et $\varphi_g(z)$ des fonctions d'onde transmise et diffractée ne sont fonction que de z . La périodicité du potentiel cristallin impose que les fonctions d'onde des électrons dans le cristal soient des fonctions de Bloch [12] et s'écrivent

$$\Phi^{(i)}(\mathbf{r}) = \varphi_0^{(i)}(z) \exp(2\pi i \mathbf{k}_0^{(i)} \cdot \mathbf{r}) + \varphi_g^{(i)}(z) \exp(2\pi i (\mathbf{k}_0^{(i)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) \quad (1)$$

Où $\mathbf{k}_0^{(i)}$ est le vecteur d'onde des électrons incidents, tenant compte de l'indice de réfraction du cristal, \mathbf{g} un vecteur du réseau réciproque, $i=1,2$ dans le cas de l'approximation à deux ondes est le numéro de la fonction d'onde de Bloch. La fonction d'onde totale est une combinaison linéaire des $\Phi^{(i)}(\mathbf{r})$ dont les coefficients sont déterminés par les conditions aux limites. Le premier terme de (1) représente l'onde transmise, le second l'onde diffractée.

Dans le cas d'un cristal parfait, les amplitudes $\varphi_0(z)$ de l'onde transmise et $\varphi_g(z)$ de l'onde diffractée sont couplées par le processus de diffraction multiple. Ce couplage est traduit formellement par le système d'équations différentielles (Approche de Darwin)

$$\frac{d\varphi_0}{dz} = i \frac{\pi}{\xi_g} \varphi_g \quad (2.1)$$

$$\frac{d\varphi_g}{dz} = i \frac{\pi}{\xi_g} \varphi_0 + 2\pi i s_g \varphi_g$$

(2.2)

L'équation (2.1) rend compte des variations de l'amplitude de l'onde transmise dans le cristal en fonction de l'épaisseur z , et signifie qu'elles résultent de la diffusion de l'onde diffractée avec un changement de phase de $\pi/2$ qui est représenté par le facteur "i". Une interprétation analogue peut être donnée du premier terme de l'équation (2.2) pour les variations de l'amplitude de l'onde diffractée. Le second terme de l'équation (2.2) représente le déphasage de l'onde diffractée dès lors qu'il existe un écart à la condition de Bragg. Le vecteur $\mathbf{s}_g = s_g \mathbf{z}$ décrit l'écart à la condition de Bragg où $\theta = \theta_B$, (Fig.2). Le paramètre s_g qui est appelé erreur d'excitation est égal à la distance entre l'extrémité du vecteur \mathbf{g} et la sphère d'Ewald (mesuré parallèlement au faisceau incident). Par définition s_g est positif si le point du réseau réciproque est dans la sphère d'Ewald. Le paramètre ξ_g est la longueur d'extinction correspondant au faisceau diffracté, il est inversement proportionnel au facteur de diffusion atomique $f(\theta)$.

Dans le cas de Laue les intensités des ondes transmise et diffractée émergeant de la face arrière de la lame cristalline s'écrivent :

$$I_0 = \left| \sum_{i=1}^2 \alpha_i \varphi_0^{(i)}(z) \exp(2\pi i \mathbf{k}_0^{(i)} \cdot \mathbf{r}) \right|^2$$

(3.1)

$$I_g = \left| \sum_{i=1}^2 \beta_i \varphi_g^{(i)}(z) \exp(2\pi i (\mathbf{k}_0^{(i)} + \mathbf{g}) \cdot \mathbf{r}) \right|^2$$

(3.2)

Si l'approximation des petits angles est vérifiée, ce qui est toujours le cas pour la diffraction en transmission des électrons, alors

$$I_0 = \frac{\xi_g^2 s_g^2 + \cos^2(\pi e \overline{s}_g)}{\overline{s}_g^2 \xi_g^2}$$

(4.1)

$$I_g = \frac{\sin^2(\pi e \overline{s}_g)}{\overline{s}_g^2 \xi_g^2}$$

(4.2)

où $\overline{s}_g = (s_g^2 + \xi_g^{-2})^{1/2}$, $\xi_g \overline{s}_g$ est une mesure de la déviation de l'angle de Bragg, e est l'épaisseur de la lame cristalline.

Dans la région dynamique où l'erreur d'excitation est très faible ($s_g \approx 0$) il est facile de constater que les intensités des ondes transmise et diffractée en fonction de l'épaisseur du cristal oscillent en opposition de phase de zéro à un avec une période égale à $1/2\xi_g$. **Le faisceau incident est complètement éteint dès lors qu'il a parcouru la distance $1/2\xi_g$.** L'extinction est un effet très important en diffraction électronique car les interactions électrons matière sont fortes et la distance ξ_g est faible. Typiquement pour une tension accélératrice de 100kV, ξ_g varie de 150 à 500Å. L'extinction est par exemple à l'origine des "contours d'extinction" fréquemment observés en champ clair et en champ sombre dans la direction du bord d'un cristal, l'épaisseur diminuant en s'approchant du bord [13], [14]. Le paramètre ξ_g donne un ordre de grandeur de la distance que peut parcourir le faisceau transmis dans le cristal avant que la valeur de l'intensité de l'onde diffractée ne soit trop importante et que les effets de diffraction multiple ne soient plus négligeables. Notons enfin que l'approximation cinématique pour la diffraction des électrons n'est absolument pas valable lorsque la condition de Bragg est réalisée, par contre elle est applicable si l'erreur d'excitation n'est pas négligeable.

VI.2.1.2. CAS D'UNE LAME CRISTALLINE ALTEREE PAR UN CHAMP DE DEPLACEMENTS.

VI.2.1.2.1. APPROXIMATION DE LA COLONNE.

Etant donné un champ de déplacements $R(r)$ dans une lame cristalline d'épaisseur e , il nous faut déterminer en tout point de la face inférieure de la lame les intensités des faisceaux transmis et diffracté émergeant. Pour l'application de la théorie dynamique de la diffraction des électrons à l'interprétation des contrastes de l'image induits par le champ $R(r)$, il est nécessaire d'utiliser l'approximation dite de "la colonne" (Fig. 3). C'est à dire qu'il est supposé que le champ de déplacements dans une colonne de matière, traversant la lame et centrée sur le point en lequel sont calculées les intensités, **ne dépend que de z .** Cette approximation est justifiée pour la diffraction des électrons car les angles de Bragg sont très faibles. Dans une théorie à deux faisceaux le diamètre de la colonne peut être estimé en considérant que l'étendue latérale de l'oscillation de l'énergie que transporte alternativement les faisceaux transmis et diffracté est de l'ordre de $2\xi_g\theta_g$ (le sinus de l'angle de Bragg est pris égal la valeur de l'angle). Si ξ_g est de l'ordre de 200Å et $\theta_g=10^{-2}$ rd le produit est égal à 5Å. Ce problème est discuté dans les références [15] et [16].

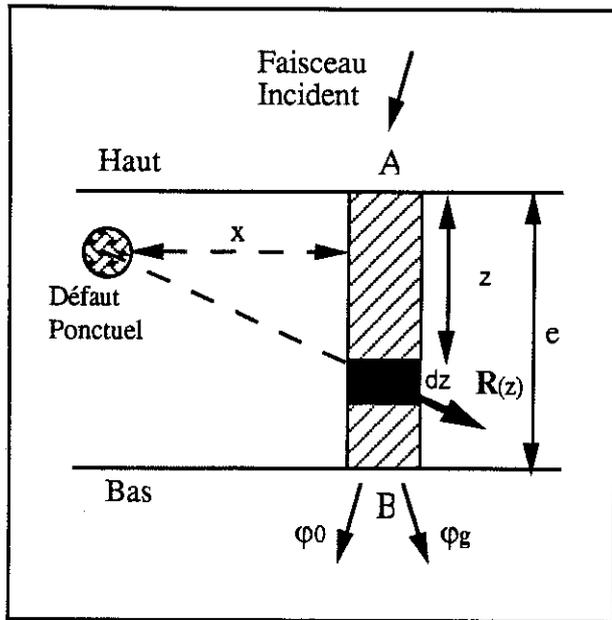


Fig. 3. Illustration de l'approximation de la colonne. Dans cet exemple le défaut ponctuel est de symétrie sphérique. Il crée un champ de déplacements $R(r)$ dans la lame cristalline. Dans la colonne centrée sur le point B les variations du champ de déplacements avec x et y sont ignorées. Cette approximation est justifiée pour la diffraction des électrons car les angles de Bragg sont très faibles, les faisceaux transmis et diffracté émergent de la face inférieure de la lame à une distance de l'ordre de 5\AA l'un de l'autre [27].

VI.2.1.2.2. CONTRASTES DE L'IMAGE INDUITS PAR UN CHAMP DE DEPLACEMENTS : EFFET D'UN CHAMP DE DEPLACEMENTS SUR LA PHASE DU FAISCEAU DIFFRACTE.

Soit $R(z)$ le champ de déplacements atomiques entre z et $z+dz$ dans la colonne. Le changement de phase local du faisceau diffracté par une famille de plans est égal à $\exp(-2\pi i g \cdot R(z))$. Ainsi la variation infinitésimale de l'amplitude de l'onde diffractée $d\phi'_g(z)$ entre z et $z+dz$ qui résulte de la diffusion de l'onde transmise s'écrit :

$$d\phi'_g(z) = dz \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_0(z) \exp(-2\pi i s_g z - 2\pi i g \cdot R(z)) \quad (5.1)$$

Symétriquement la variation de l'amplitude de l'onde transmise au même point s'écrit

$$d\phi_0(z) = dz \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g(z) \exp(2\pi i s_g z + 2\pi i g \cdot R(z)) \quad (5.2)$$

Le changement de signe dans le terme de déphasage de (5.2) indique que la variation de l'amplitude de l'onde transmise résulte de la diffusion de l'onde diffractée.

Il est habituel de faire un changement de variable dans les équations (5) en posant

$$\phi_g(z) = \phi'_g(z) \exp(2\pi i s_g z + 2\pi i g \cdot R(z)) \quad \text{et} \quad \phi_0 = \phi'_0$$

Ce changement ne concerne que la phase des ondes, par conséquent le résultat sur les intensités n'est pas modifié. Le couplage des fonctions d'ondes transmise et diffractée est alors traduit formellement par le système d'équations différentielles :

$$\boxed{\frac{d\varphi_0}{dz} = i \frac{\pi}{\xi_g} \varphi_g}$$
(6.1)

$$\boxed{\frac{d\varphi_g}{dz} = i \frac{\pi}{\xi_g} \varphi_0 + 2\pi i (s_g + \beta_g) \varphi_g}$$
(6.2)

où $\beta_g = \frac{d}{dz}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}(z))$ (6.3)

Le second terme de l'équation (6.2) exprime clairement que le contraste de l'image a pour origine **une rotation locale** des familles de plans impliquées dans la réflexion de Bragg. Cette rotation est évidemment liée à la dérivée en fonction de z de la projection du champ de déplacement sur le vecteur de diffraction. **Notamment si \mathbf{g} est perpendiculaire à \mathbf{R} , c'est à dire que la déformation ne perturbe pas localement les distances interplanaires, alors aucun contraste n'est visible.** Cette règle d'extinction permet à priori la détermination des caractéristiques directionnelles de \mathbf{R} dans le cristal. Si le défaut cristallin est une faute d'empilement alors $\beta_g=0$, et le système d'équations (6) est celui d'un cristal parfait : la faute est invisible. Pour le cas où le champ de déplacement varie linéairement en fonction de z , β_g est égal à une constante. Il vient de (5.2) et (6.2) que la dureté du contraste de l'image pour un champ de déplacements donné est, en "champ clair" comme en "champ noir", fonction de l'angle entre les vecteurs \mathbf{g} et \mathbf{R} et donc de la réflexion utilisée pour construire l'image. Un très grand nombre de défauts structuraux ont été étudiés et caractérisés grâce à l'imagerie électronique. Citons comme exemples [6], les dislocations, les fautes d'empilements et les inclusions (amas de défauts ponctuels, nouvelles phases...) fondues de façon cohérente ou non dans une matrice [17]. Utilisant la théorie dynamique, Ashby et Brown [18] ont étudié très précisément les champs de contraintes créés par des inclusions cohérentes sphériques d'atomes de cobalt dans une matrice d'atomes de cuivre. Ils montrent comment il est possible d'obtenir un maximum d'informations sur les altérations cristallines.

VI.2.2. MISE EN OEUVRE D'UNE PROCEDURE EXPERIMENTALE POUR CARACTERISER LE CHAMP DE DEPLACEMENT AU NIVEAU D'UN DEFAUT : IMAGES A DEUX FAISCEAUX [19].

Une "image à deux faisceaux" en "champ clair" ou "en champ noir" est obtenue lorsque les conditions de diffraction sont réalisées pour qu'une seule réflexion de Bragg soit excitée. Ainsi les contrastes de l'image pourront être étudiés en fonction du produit $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$, (voir les § précédents). Expérimentalement, pour conserver une seule réflexion il suffit de désorienter le

cristal jusqu'à faire disparaître tous les points du réseau réciproque sauf ceux de la rangée qui contient la réflexion à conserver et ensuite réduire au maximum l'erreur d'excitation ($s_g \approx 0$) pour se placer dans les conditions de la théorie dynamique.

Pour obtenir une image en "champ noir" qui ne soit pas altérée par le défaut d'aberration sphérique de la lentille objectif (présence de stries sur l'image, [20]) il est préférable que la direction du faisceau diffracté coïncide avec l'axe optique de la lentille. Pour ce faire il est nécessaire (idéalement) de transporter l'origine (lieu d'impact sur l'écran fluorescent du faisceau transmis) au point du réseau réciproque repéré par le vecteur g (lieu d'impact du faisceau diffracté), en basculant le canon à électrons d'un angle $2\theta_B$, l'objet restant fixe (Fig. 4). Cette opération change le signe de g . Sur le microscope Philips EM 400 il est possible de dévier de quelques degrés le faisceau incident avant l'objet. L'amplitude de la déviation reste néanmoins limitée.

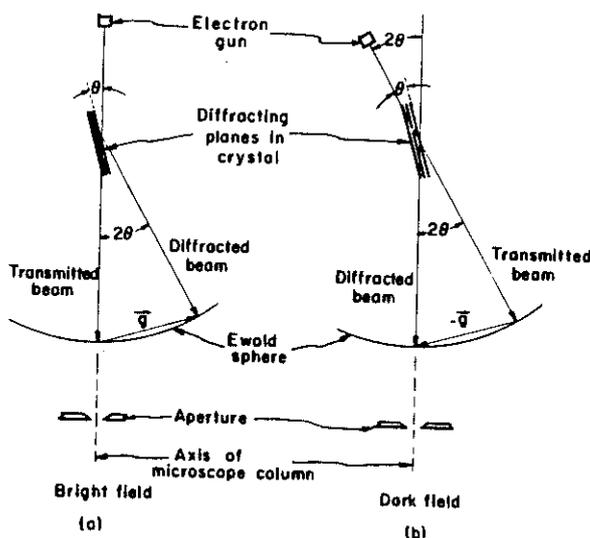


Fig. 4. Schématisation d'une procédure pour obtenir une image en "champ noir" à "deux faisceaux". L'image n'est pas perturbée par le défaut d'aberration sphérique des lentilles, si le faisceau diffracté et l'axe optique sont rigoureusement colinéaires [19].

Il est nécessaire pour caractériser au mieux le champ de déplacement, de corrélérer précisément les orientations du réseau direct et réciproque. Il ne faut pas oublier que toute lentille électromagnétique introduit une rotation de l'image. En conséquence une calibration n'est valable que pour un état d'excitation donné de toutes les lentilles utilisées pour former l'image. Nous donnons ci-dessous quelques idées d'expériences pour une calibration.

1) Si l'investigation est effectuée à haute résolution, nous construisons des franges d'interférences avec les réflexions de Bragg de la rangée qui contient le vecteur g . La direction des franges est perpendiculaire à celle de g . En superposant l'image des franges à toute photographie de l'objet prise dans les mêmes conditions (grossissement, longueur de la chambre), la direction du vecteur g est déterminée.

2) Pour former une image en "champ noir", le plus simple est de déplacer le diaphragme objectif de façon à ne laisser passer que la réflexion désirée. Mais en utilisant cette procédure le

défaut d'aberration sphérique se manifeste, et des stries parallèles au vecteur du réseau réciproque g qui définit la réflexion apparaissent sur l'image [20]. Ainsi à défaut de réussir une belle image il est possible de définir l'orientation des réseaux direct et réciproque l'un par rapport à l'autre.

VI.3. ETUDE DES CONTRAINTES DE RESEAU DANS LES COMPOSES



Le concept de "contraintes de réseau" est utilisé dès lors qu'il n'est plus possible d'ignorer le recouvrement des champs de déplacements créés par les défauts présents dans la structure (centres de dilatation isotropes ou non, changement de symétrie à volume constant). La densité de défauts est alors supérieure à 10^{17} cm^{-3} et ils ne peuvent être observés individuellement que via le champ de déplacements qu'ils génèrent. Un exemple connu est la précipitation en amas (zones de Guinier-Preston) d'atomes de Béryllium dans une matrice d'atomes de cuivre, au cours du durcissement du système Cu-2%Be [20].

VI.3.1. LES CONDITIONS D'OBSERVATION.

Les travaux de microscopie et de diffraction électronique sont effectués sur un microscope Philips EM 400T avec une tension accélératrice des électrons de 120kV, $\lambda=0,033\text{Å}$. L'utilisation d'un porte objet à rentrée latérale "double inclinaison" permet, grâce à deux axes de rotations perpendiculaires, d'orienter l'objet face au rayonnement électronique incident. Dans un premier temps le composé à étudier est très finement broyé dans un peu d'alcool. Ensuite les cristallites mises en suspension sont déposées sur une membrane de carbone que soutient une grille de cuivre circulaire de 3mm de diamètre. Cette préparation est alors introduite grâce au porte objet dans la colonne du microscope. Le premier travail, besogneux mais **capital**, consiste à rechercher et à trouver parmi les cristallites réparties au hasard sur la membrane, celle qui présentera une bonne transparence aux électrons (objet mince). Pour chacun des composés une dizaine de cristallites ont été étudiées. Le lecteur trouvera dans la référence [21], tous les détails pour la préparation des échantillons, et l'utilisation du microscope Philips E.M. 400.

VI.3.2. EXEMPLE D'APPLICATION DES REGLES D'EXTINCTION DU CONTRASTE : LES PAROIS DE MACLES.

Rappelons que les structures des oxydes supraconducteurs 123 pur 123(Au) et 123(Co) faiblement substitués sont orthorhombiques et que les cristaux sont maclés suivant la direction $[110]^*$ et $[1\bar{1}0]^*$. (cf. partie III). Les atomes d'oxygène qui pénètrent dans le plan Cu1 au cours

de l'oxydation ne se répartissent pas au hasard sur les sites O4 et O5, mais s'ordonnent pour former des micro-chaînes -Cu-O-Cu- dans les directions [100] et [010]. Comme il n'y a aucune raison pour que l'une ou l'autre direction soit favorisée, des microdomaines orthorhombiques d'orientations différentes se développent [22]. Lorsque le composé est complètement oxydé les domaines de dimension macroscopique **coexistent sans contraintes** en mettant en commun le plan (110) (ou $(1\bar{1}0)$) qui est identique pour tous. **Cette interface est un plan invariant [23] appelée paroi de macle.** La structure détaillée des parois de macles dans ces composés a fait l'objet de nombreux travaux de microscopie électronique, voir par exemple [24, 25]. Du point de vue de la microscopie électronique, il est pertinent de décrire la macle à l'aide d'un champ de déplacements de direction $[1\bar{1}0]$ (ou $[110]$) et dont l'amplitude croît linéairement en fonction de la distance au plan de macle (fig. 5). Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la construction "d'images à deux faisceaux" peut aider à caractériser un champ de déplacement $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ et notamment à trouver sa (ses) direction(s) en recherchant en fonction de \mathbf{g} , les conditions d'extinction du contraste : si les vecteurs \mathbf{g} et $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ sont orthogonaux en tous points de la cristallite, aucun contraste n'est visible. Dans le cas simple d'une faute d'empilement le déphasage est égal à $\exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_s)$ (\mathbf{R}_s est le vecteur déplacement). Aucun contraste n'est visible si $\alpha = 2\pi \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_s$ est nul (les vecteurs \mathbf{g} et \mathbf{R} sont orthogonaux) ou égal à $2\pi n$ (n est un entier). Le paramètre α est appelé l'angle de phase de la faute [6]. En d'autres termes la diffraction par une famille de plans n'est pas perturbée si le champ de déplacements ne modifie pas la distance interréticulaire, ou la modifie d'un nombre entier de fois 2π . Les déplacements de la structure atomique au passage de la paroi de macle vont entraîner des variations du contraste de l'image au niveau de la paroi, que nous nous proposons de montrer.

La figure 6a montre une image en "champ noir" en mode deux faisceaux des parois de macles dans le plan (110) pour un composé 123 non substitué. L'axe de zone de l'image est [001]. Si $\mathbf{g} = 1\bar{1}0$ (ou $\mathbf{g} = \bar{1}10$), \mathbf{g} est parallèle aux parois de macles. Les parois sont nettement identifiables. Au contraire si $\mathbf{g} = 110$ (ou $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}0$) le contraste au niveau de la paroi disparaît (fig. 6b). En conséquence $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ est contenu dans un plan perpendiculaire au vecteur $\mathbf{g} = 110$. Notons que le contraste entre deux domaines adjacents (différence de brillance) vient notamment de la légère désorientation du cristal autour de $[1\bar{1}0]^*$, dont la conséquence est de rendre inégaux les écarts aux conditions de Bragg de chacun des deux domaines. Ainsi les intensités des faisceaux diffractés (respectivement transmis) par chaque domaine sont différentes.

Pour mettre en évidence des franges d'extinctions et déterminer la nature des déplacements atomique au passage de la paroi de macle il est nécessaire de désorienter le cristal autour de la direction $[1\bar{1}0]$ d'environ 13° à partir de la zone [001] (plan $(001)^*$), jusqu'à obtenir la zone $[\bar{1}\bar{1}2]$ (plan $(\bar{1}\bar{1}2)^*$). L'image obtenue en "champ noir" avec $\mathbf{g} = 1\bar{1}0$ ou $\mathbf{g} = \bar{1}10$ (figure 6 c) montre des franges d'extinction, qui sont dues à la présence d'une interface plane inclinée [26], qui est dans ce cas précis une paroi de macle. Par contre sur l'image construite

avec le vecteur du réseau réciproque $\mathbf{g}=111$ (orthogonal au vecteur $\mathbf{u}=1\bar{1}0$ et $\mathbf{u}=\bar{1}12$), le contraste des franges d'extinction disparaît (fig. 6 d), donc $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ est contenu dans un plan perpendiculaire au vecteur $\mathbf{g}=111$.

En conclusion l'absence de contraste lorsque $\mathbf{g}=110$ (ou $\mathbf{g}=\bar{1}\bar{1}0$) et $\mathbf{g}=111$ indique que le champ de déplacement $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ est orienté dans la direction $[1\bar{1}0]$.

Plus généralement, déterminer les propriétés des franges d'extinction en "champ clair" et en "champ noir" permet de définir plus précisément le type de l'interface [27, 28, 29, 6], par exemple une faute d'empilement (α), une paroi de macle (δ) ou une combinaison des deux. Y. Zhu *et al.* [24] ont montré de cette façon et également en haute résolution qu'il existe aussi au passage de la paroi de macle une faute d'empilement dans la direction $[1\bar{1}0]$ pour les composés 123 non substitués et 123(Fe) oxydés.

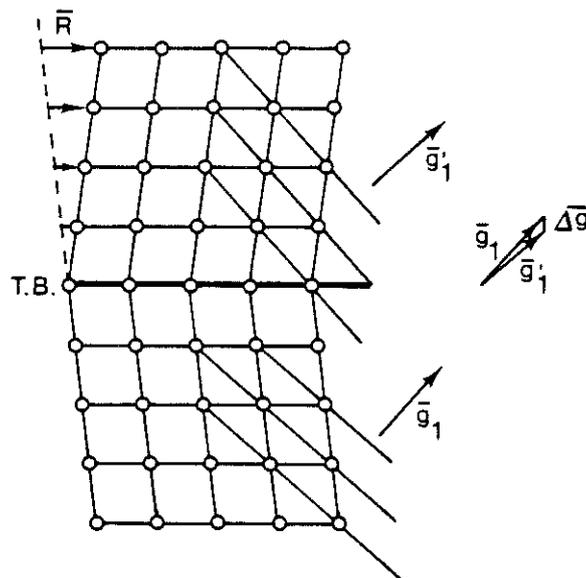


Fig. 5.
Illustration schématique d'une paroi de macle [27].

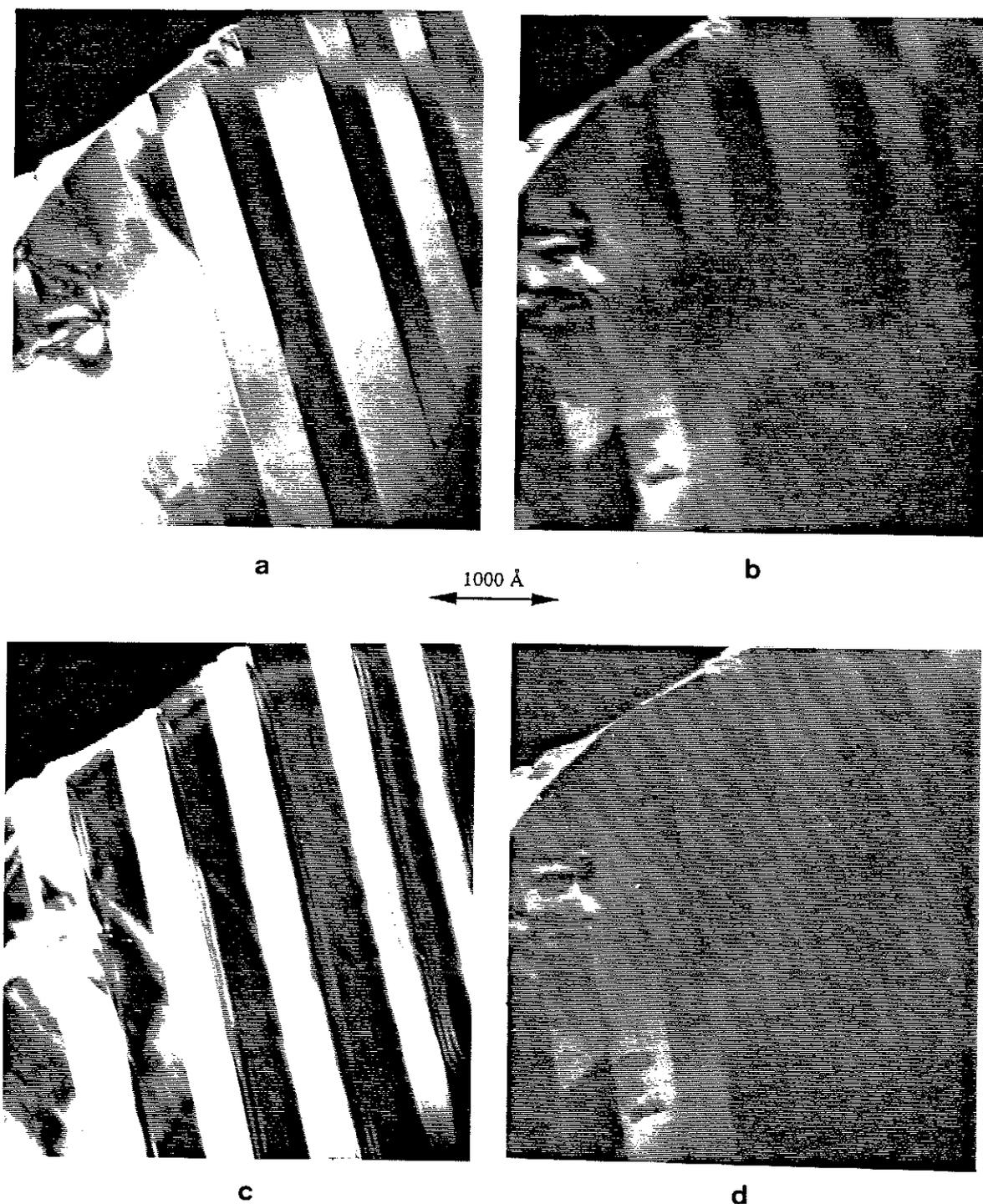


Fig.6.

Images en mode "deux faisceaux" des parois de macles d'un composé 123 non substitué. (a) image en "champ noir" avec $g=110$ (parallèle aux parois de macles, axe de zone : $[001]$). La séparation des domaines est nettement visible. (b) image en "champ noir" $g=110$. (c) image en "champ noir", (axe de zone $[112]$) avec $g=110$. Les franges d'extinction sont dues notamment à la présence des parois de macles : interfaces inclinées. (d) Image en "champ noir" (axe de zone $[112]$) $g=111$. Les franges d'extinction sont invisibles. Ces images montrent que la direction du champ de déplacements atomique au passage de la paroi de macle est $[110]$.

VI.3.3. CARACTERISATION DES DEFORMATIONS STRUCTURALES DANS LES COMPOSES $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$ ($0 < y < 0,1$).

La substitution des atomes de cuivre dans les composés 123, soit par des atomes de Fer soit par des atomes de Cobalt, entraîne des perturbations structurales analogues. Aussi nous comparerons souvent nos observations avec les résultats de travaux similaires concernant les composés 123(Fe). Les résultats de diffraction des RX montrent qu'il existe une transition O/T autour de $y \approx 0,025$ (cf. partie III). En accord avec les observations rapportées simultanément et indépendamment dans la littérature [30], dans le domaine de concentration où la symétrie reste macroscopiquement orthorhombique la distance moyenne entre les parois de macle diminue rapidement. Conjointement avec la diminution du volume des domaines orthorhombiques nous observons que la fréquence d'alternance des parois de macles de type $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ dans les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ augmente. Au passage de la transition orthorhombique/quadratique, les contrastes de l'image de microscopie électronique tracent des hachures parallèles aux directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$, qui se resserrent en fonction de la concentration d'atomes substituants. Cette image hachurée persiste assez loin dans la phase quadratique jusqu'à ne plus être visible pour $y \approx 0,1$.

Nous avons réalisé pour étudier cette microstructure une série d'images à deux faisceaux en "champ clair" et en "champ noir" de plusieurs cristallites pour différentes concentration autour de la transition orthorhombique/quadratique ($y \approx 0,025$). Nous choisissons de rapporter ici uniquement nos observations pour trois taux de substitutions : 1%, 3% et 6%.

VI.3.3.1. $y=0,03$ et $y=0,06$

La symétrie de la structure cristalline, pour ces deux taux de substitution, est macroscopiquement quadratique, du point de vue de la diffraction des rayons X comme de celui de la diffraction des électrons. Les images à deux faisceaux, en champ clair de la zone $[001]$ avec $g=200$, montrent un ensemble de stries plus ou moins épaisses et ondulées, orientées dans les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ (fig. 7 a, b). Remarquons que le maillage de la striation est plus serré pour $y=0,06$ que pour $y=0,03$. Les figures 8 (a) et (b) montrent respectivement les images en champ noir de la zone $[001]$ avec $g=110$ et $g=\bar{1}\bar{1}0$ pour $y=0,03$. La figure 9 montre une image en champ noir de la zone $[001]$ avec $g=110$ pour $y=0,06$. **Les stries perpendiculaires au vecteur $g=110$ (ou $g=\bar{1}\bar{1}0$) sont invisibles si cette réflexion est utilisée pour former l'image.** Après avoir désorienté le cristal autour de la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ jusqu'à obtenir la zone $[\bar{1}\bar{1}2]$, nous avons également constaté qu'aucune strie perpendiculaire au vecteur $g=111$ utilisé pour former l'image n'était visible. Notons que le champ noir à été obtenu en plaçant le diaphragme objectif de façon à ne laisser passer que la réflexion désirée ; dans ce cas l'aberration sphérique se manifeste par une striation

supplémentaire du cliché dans la direction du vecteur g repérant la réflexion. Nous tirons avantage de ce défaut pour déterminer sur les images la direction du vecteur g .

Les expériences décrites ci dessus mettent en évidence la présence d'altérations de la structure cristalline mais quel modèle de champ de déplacements R rend compte de ces observations ? Obtenir la nullité du produit $g.R$ en un point ou ligne (au sens large) de l'image nous renseigne sur la direction du champ en ces lieux. Certes pour avoir une idée complète du champ il faudrait être à priori capable d'annuler le contraste sur l'image partout où il existe. Toutefois le nombre d'expériences peut se trouver limité grâce à la symétrie du champ, et à l'imagination du chercheur. Dans notre cas considérons seulement, dans un premier temps, les stries parallèles à la direction $[110]$ (stries $[110]$). Lorsque $g=1\bar{1}0$ (zone $[001]$) ou $g=111$ (zone $[\bar{1}\bar{1}2]$) les stries $[110]$ sont invisibles, $g.R=0$, cela prouve qu'il existe dans l'épaisseur de la cristallite des régions réparties dans tout le volume, où le champ de déplacements $R_{[110]}$ est dans la direction $[110]$. Le contraste des stries $[110]$ est maximum si $g=110$ ($g.R=gR$) et il est à une valeur intermédiaire entre 0 et son maximum lorsque $g=100$, car $g.R=1/\sqrt{2}gR$. Un raisonnement analogue avec les stries $[1\bar{1}0]$, montrerait qu'il existe aussi superposé au premier en d'autres régions un champ de déplacements $R_{[1\bar{1}0]}$ dans la direction $[1\bar{1}0]$. Notons qu'il n'est pas possible de connaître au moyen de ces expériences le sens de la polarisation des déplacements, seules des expériences de diffraction donneront ce renseignement.

Historiquement de telles stries dans les directions $\langle 110 \rangle$ ont été pour la première fois observées en microscopie électronique par W.K. Armitage (1963) [31] dans un système cubique. Probablement par référence à l'image du tweed [32], il employa le terme "tweed" pour décrire ses observations.

VI.3.3.2. $y=0,01$

Pour ce taux de substitution, la symétrie est orthorhombique et la distance moyenne entre les parois de macles est de l'ordre de 500\AA , les domaines orthorhombiques restent assez étendus du point de vue de la microscopie électronique et sont individuellement discernables. Les images à deux faisceaux de la zone $[001]$ en champ clair ou en champ noir (fig. 10) avec $g=200$ montrent qu'il existe également entre les parois de macles, des stries orientées dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$, peu contrastées et fines. Ce qui montre que les domaines orthorhombiques sont eux mêmes perturbés localement, par la présence des atomes substituants.

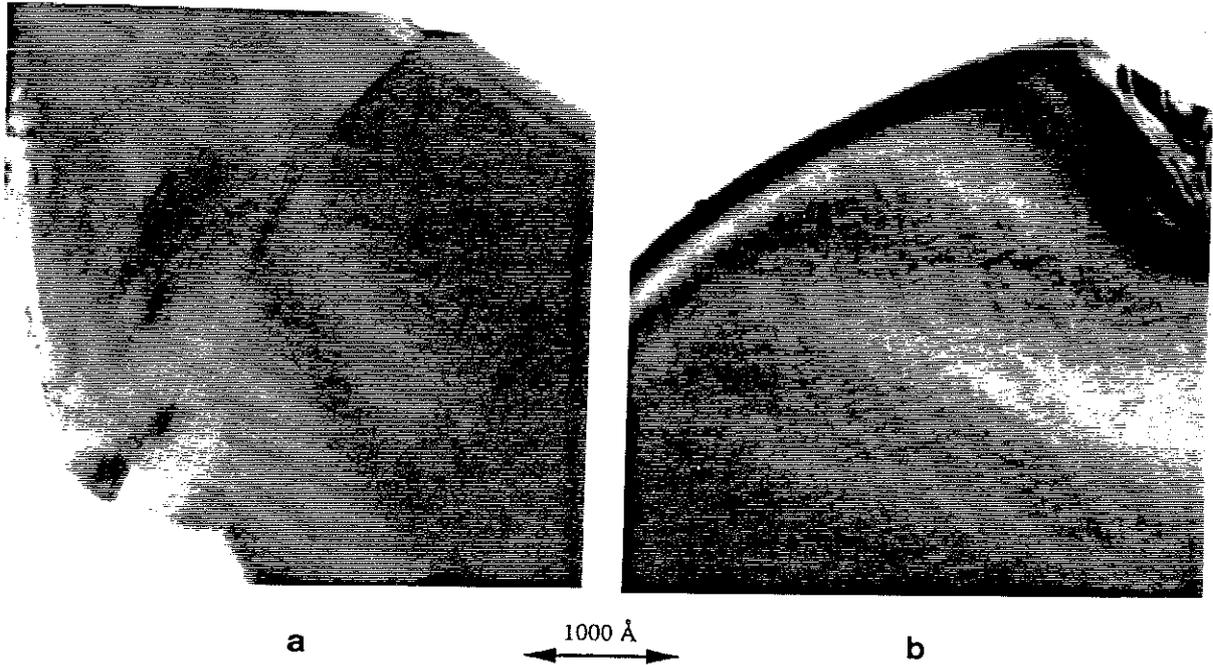


Fig. 7.

Images à deux faisceaux en champ clair de la zone [001] avec $g=200$. (a) composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_{6+x}$, (b) composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})\text{O}_{6+x}$. Le contraste consiste en des stries plus ou moins épaisses (domaines allongés), parallèles aux directions $[110]$ et $[\bar{1}10]$.

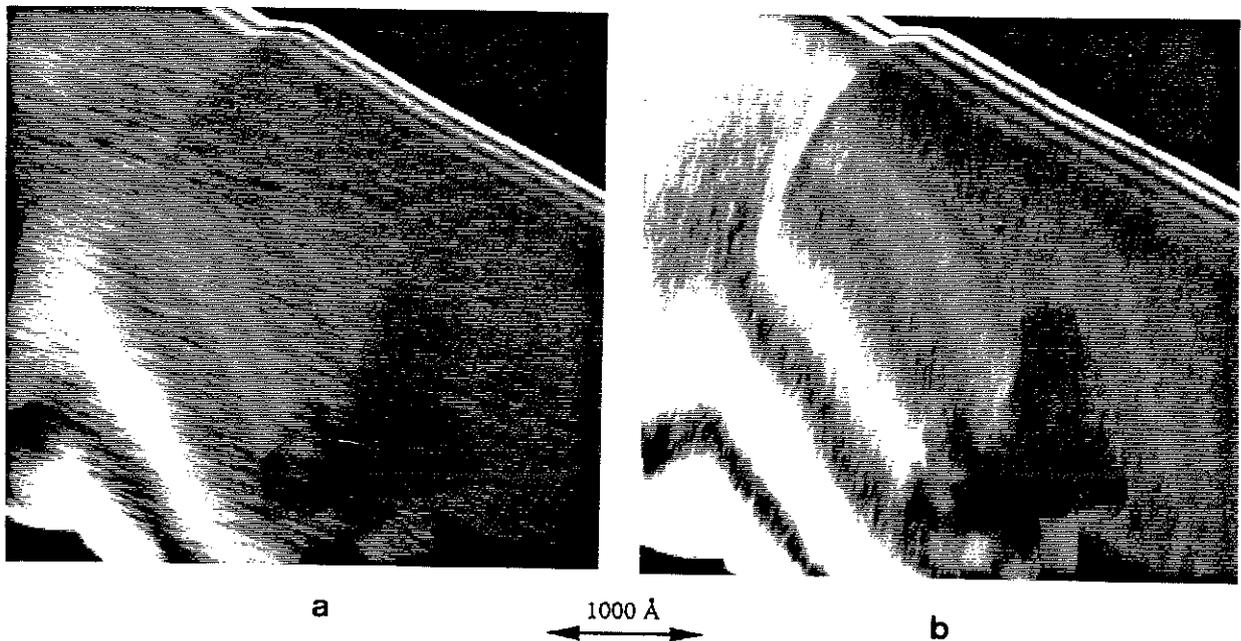


Fig. 8.

Composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_{6+x}$. Images à deux faisceaux en champ noir de la zone [001] avec $g=110$ (a) et $g=1\bar{1}0$ (b). Le contraste dans les directions perpendiculaires au vecteur g utilisé pour former l'image est éteint.

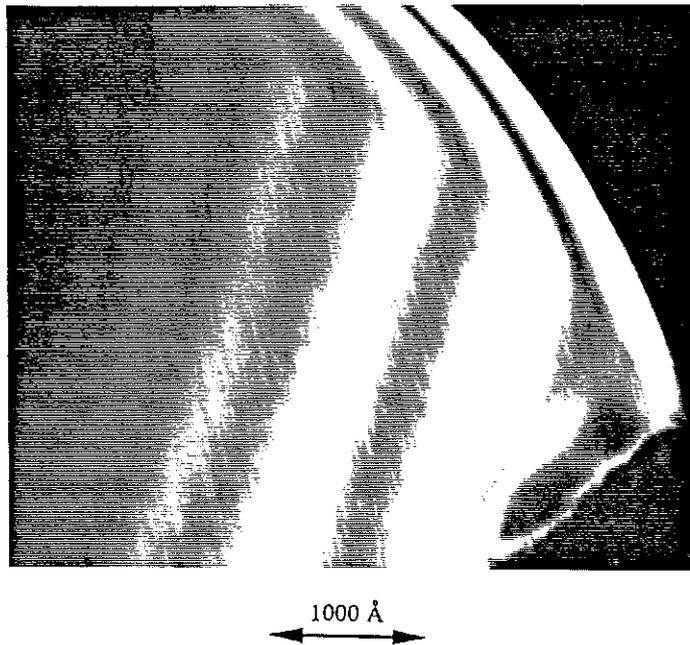


Fig. 9.

Composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})\text{O}_{6+x}$. Images à deux faisceaux en champ noir de la zone [001] avec $g=[110]$. Le contraste dans les directions perpendiculaires au vecteur g utilisé pour former l'image est éteint.

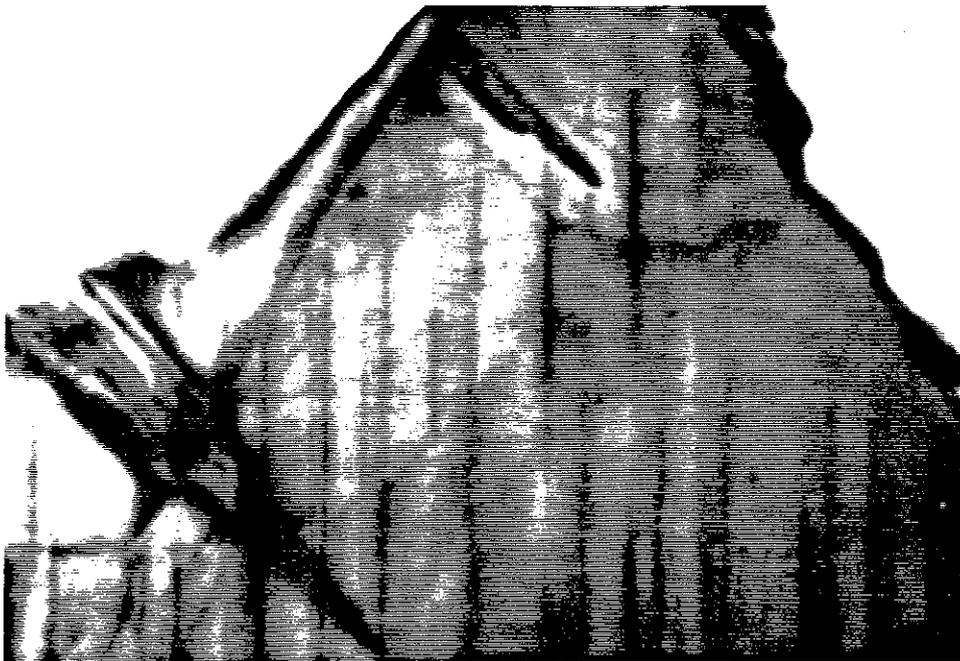


Fig. 10.

Composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_{6+x}$. Image à deux faisceaux en champ clair de la zone [001], $g=200$. Des domaines de macles sont encore visible. A l'intérieur de chaque domaine le contraste faible, consiste en de fines stries, parallèles aux directions [110] et $[\bar{1}\bar{1}0]$.

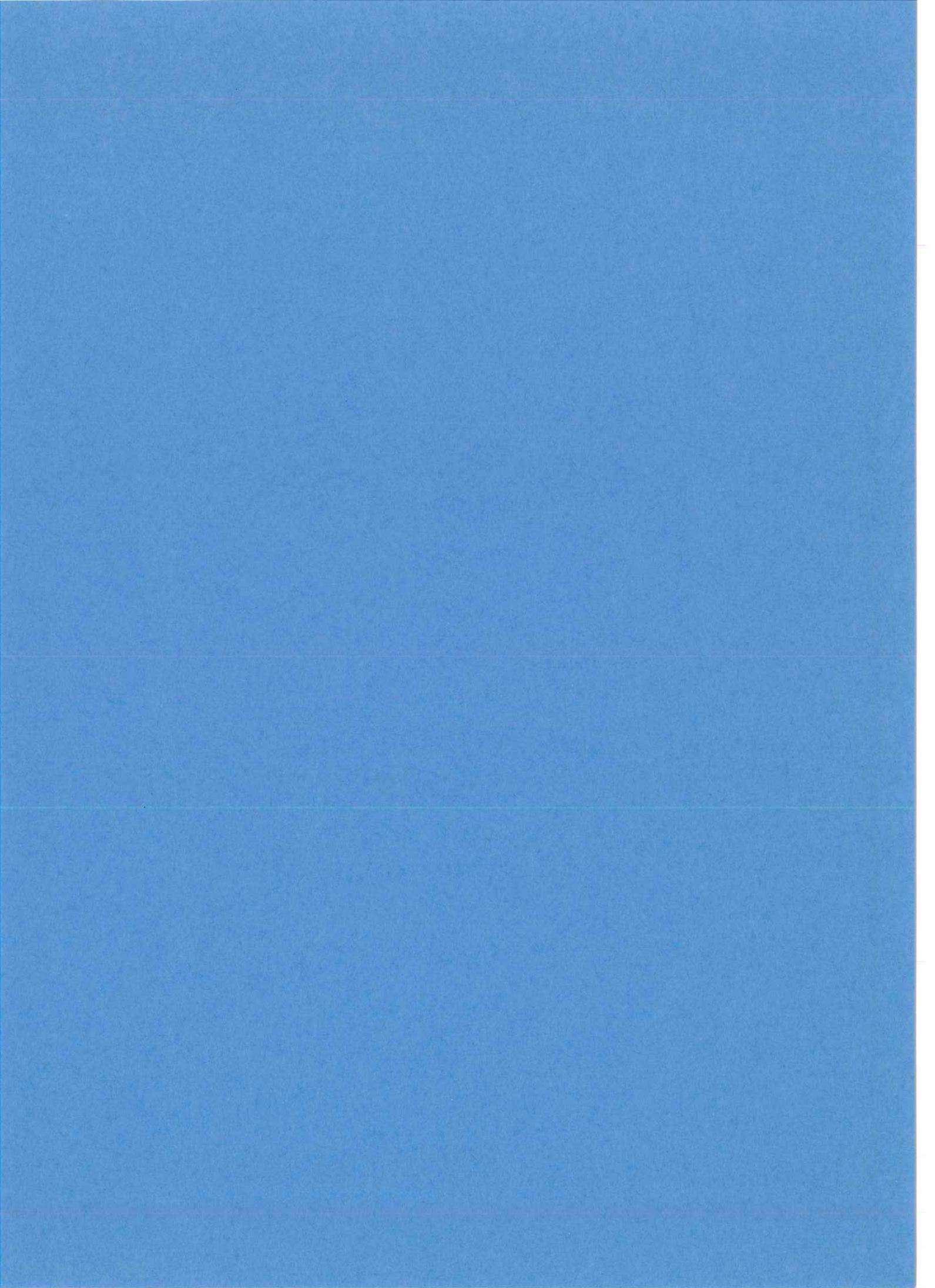
VI.4. CONCLUSION

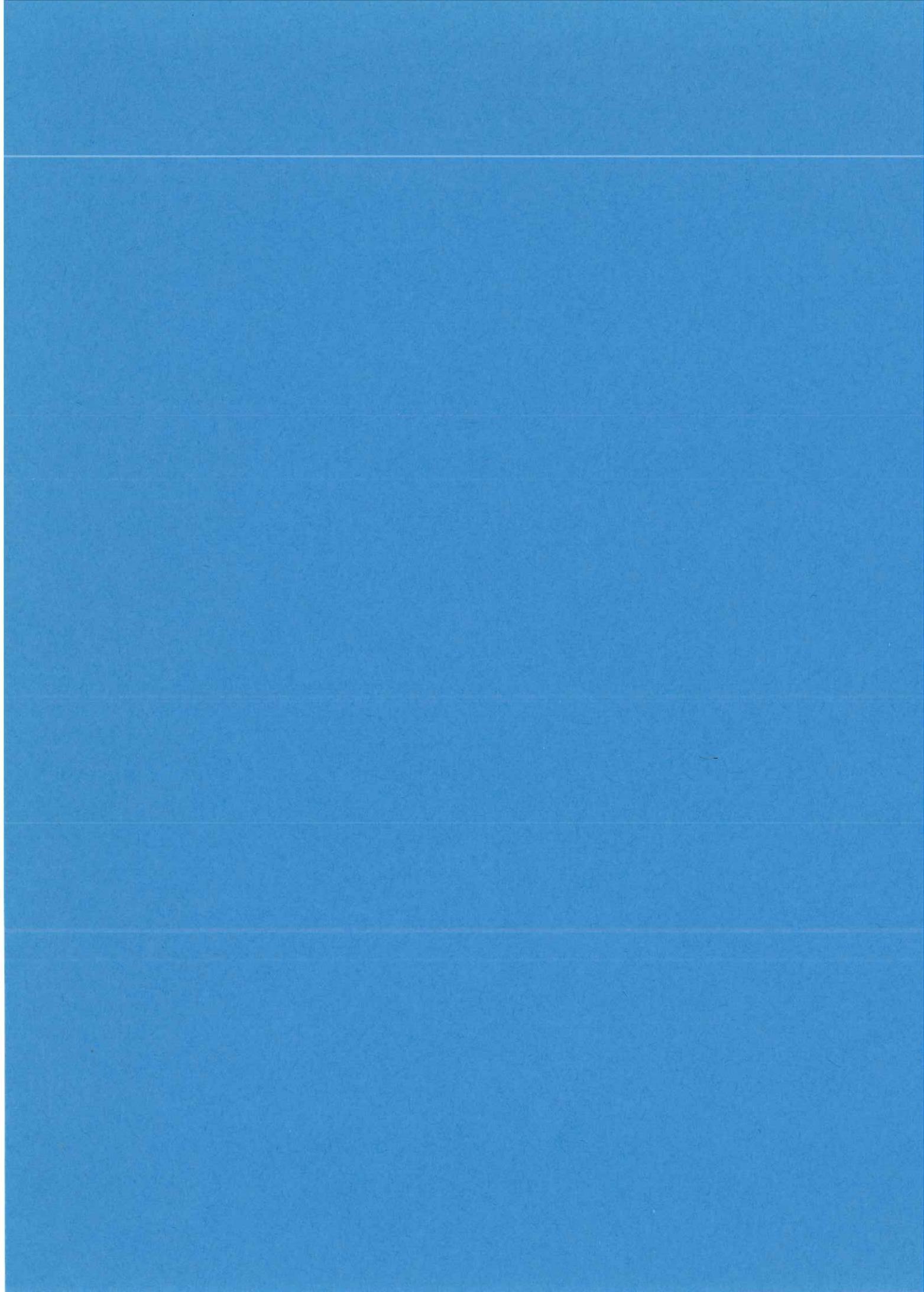
Nous avons clairement montré que la structure des composés 123(Co) de symétrie quadratique est perturbée par deux champs de déplacements superposés et orientés dans les directions [110] et $[1\bar{1}0]$. En fonction du taux de substitution les distances entre les lignes de contraste diminuent très rapidement et pour $y \approx 0,1$ il n'existe plus de striations. Dans la phase orthorhombique on observe également une structure "tweed", le contraste est toutefois moins marqué. Les déformations de la structure sont de toute évidence associées à la présence des atomes substituants qui perturbent les chaînes -O-Cu-O- dans le plan Cu1. Les imperfections de la structure ont également pour effet de redistribuer une partie de l'intensité diffractée en dehors des réflexions de Bragg. Dans le but de caractériser plus complètement les déformations de la structure et notamment la polarisation des déplacements nous étudions dans le chapitre VII par diffraction électronique la diffusion diffuse dans le réseau réciproque.

-
- [1] S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt, (1978), "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science", Vol 1 et 2.
 - [2] La longueur d'onde du rayonnement X atteint 1 à 2Å, et dans ce cas il y a peu de chance que le cristal baigné dans le faisceau soit en condition de diffracter, et il est nécessaire d'imprimer des mouvements de rotation au cristal pour l'amener en condition de Bragg (cristal tournant, chambre à précession, diffractomètre automatique).
 - [3] P. Bordet, J.L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio, A. Santoro, Solid State Comm. 66, (1988), 435.
 - [4] Nous précisons pour être clair que la microscopie définit les actions de former et de regarder l'image d'un objet éclairé au moyen d'une série de lentilles grossissantes (microscope).
 - [5] A. Howie and M.J. Whelan, Proc. Roy. Soc. A 263, (1961), 217.
 - [6] M.J. Whelan, "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science" édité par S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt (1978), vol 1, 43.
 - [7] P.B. Hirsch, A. Howie, R.B. Nicholson, D.W. Pashley, M.J. Whelan, (1965), Electron microscopy of thin crystals, (Butterworth and Co., London). [chap. 8, 13, 15, 18].
 - [8] Le lecteur trouvera aussi des éléments d'informations et de discussions dans le livre de J.M. Cowley, Diffractions Physics, 1975, (North-Holland Publishing company) [section 3].
 - [9] A. Howie, "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science" édité par S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt (1978), vol 2, 457.
 - [10] C.G. Darwin, Phil. Mag. 27, (1914), 675.

-
- [11] R. Gevers, "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science" édité par S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt (1978), vol 1, 20.
- [12] N.W. Ashcroft, N.D Mermin "Solid States Physics" (1976), Library of Congress Cataloging in Publication Data, [chap 8].
- [13] J. Hillier and R.F. Baker, Phys. Rev. **61**, (1942), 722.
- [14] R.D. Heidenreich and L. Sturkey, J. Appl. Phys. **16**, (1945), 97.
- [15] B. Jouffrey and D. Taupin, Phil. Mag. **15**, (1967), 507.
- [16] A. Howie and Z.S. Basinski, Phil. Mag. **17**, (1968), 1039.
- [17] Cohérentes au sens que les paramètres cristallins de la matrice se déforment continuellement pour devenir égaux à ceux de l'inclusion, par abus de langage on écrit souvent "des précipitations cohérentes" ou des "inclusions cohérentes".
- [18] M.F. Ashby and L.M. Brown, Phil. Mag. **8**, (1963), 1083 et 1649.
- [19] G. Thomas, "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science", (1978), édité par S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt, vol 1, 217.
- [20] L.E. Tanner, Phil. Mag. **14**, (1966), 111.
- [21] J.L. Hodeau, (1984), " Diffraction électronique et microscopie à très haute résolution", Thèse (annexe) de l'université Joseph Fourier.
- [22] J.L. Hodeau, C. Chaillout, J.J. Capponi and M. Marezio, Solid State Commun. **64**, (1987) 1349.
- [23] Ce terme caractérise une distorsion qui déplace "en bloc" un plan du cristal sans introduire de désorientation. Une importante propriété de ce type de distorsion est que la coexistence de plusieurs domaines mettant en commun un plan invariant ne produit aucune contrainte élastique.
- [24] G. Van Tendeloo, D. Broddin, H.W. Zandbergen and S. Amelinckx, Physica C **167**, (1990), 627.
- [25] Y. Zhu, M. Suenaga et Y. Xu, J. Mater. Res. **5**, (1990), 1380.
- [26] En effet les faisceaux transmis et diffracté par le premier domaine traversé deviennent des faisceaux incidents pour le second domaine. Si l'interface plane est inclinée l'épaisseur du premier domaine varie continuellement et les intensité des faisceaux transmis et diffracté sont périodiques. Par conséquent il n'est pas étonnant d'observer des franges d'extinction parallèles à la ligne d'intersection de l'interface avec la surface de la lame cristalline.
- [27] S. Amelinckx and J. Van Landuyt, "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science", (1978), édité par S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt, vol 1, 107.
- [28] R. Gevers, J. Van Landuyt et S. Amelinckx, Phys. Status Solidi **13**, (1965), 689.
- [29] R. Gevers, P. Delavignette, H. Blank and S. Amelinckx, Phys. Status Solidi **13**, (1964), 383.

-
- [30] Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno, Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988), L580.
W.W. Schmahl, A. Putnis, E. Salje., P. Freeman, A. Graeme-Barber, R. Jones, K.K. Singh, J. Blunt, P.P. Edwards, J. Loram and K. Mirza, *Phil. Mag. Lett.* **60** (1989), 241.
Y. Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R.L. Sabatini, A.R. Moodenbaugh, P. Zolliker, *Phys. Rev. B* **39**, (1989), 6667.
- [31] W.K. Armitage, PhD Thesis, University of Leeds (1963).
W.K. Armitage, P.M. Kelly, J. Nutting, *Proc. 5th Int. Cong. Elect. Micr.* **K4**, (1962).
- [32] Tweed (petit Larousse illustré 1990) : n.m (mot angl.). Tissu de laine cardée, d'armure toile ou sergé.





PARTIE VII
DIFFRACTION ELECTRONIQUE DES COMPOSES
 $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$.

VII.1. INTRODUCTION

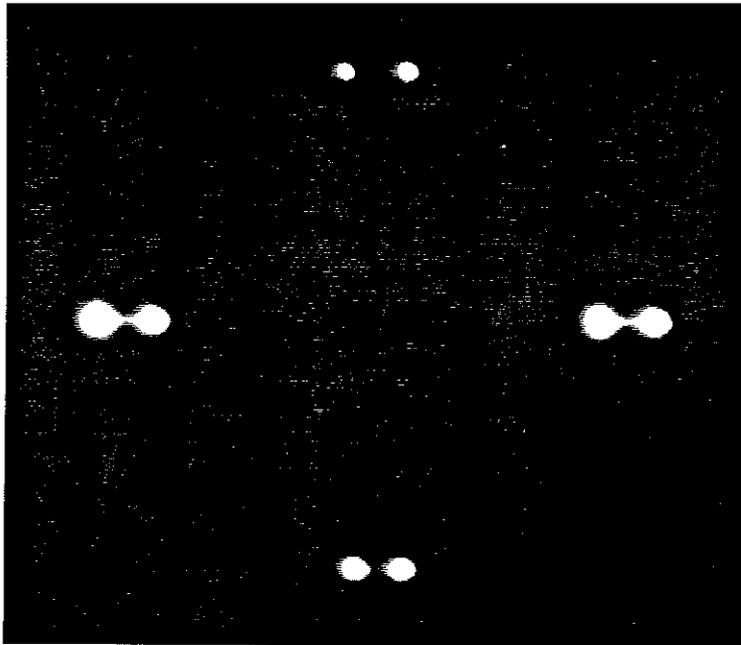
Les écarts à la parfaite périodicité de la structure cristalline créent une diffusion dite "diffuse" qui se manifeste en dehors des réflexions vraies (de Bragg) qui caractérisent la structure moyenne. L'intensité de cette diffusion est généralement très faible ($I_d/I_B \approx 10^{-4} - 10^{-5}$), mais la forte interaction des électrons avec la matière permet de réaliser un enregistrement sur film dans des temps raisonnables (5' au maximum). Toutefois du fait de la diffraction multiple, l'information reste qualitative. Dans le paragraphe précédent nous avons mis en évidence, au moyen de la microscopie électronique à deux faisceaux, des altérations de la structure des composés $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$. Nous discuterons ici nos observations de la diffusion pour différents taux de substitution.

Les clichés de diffraction électronique montrent une diffusion analogue à celle observée par plusieurs auteurs avec les composés $YBa_2(Cu_{1-y}Fe_y)_3O_{6+x}$ et 123 non substitués, dans la phase quadratique [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Il apparaît dans le plan (001) du réseau réciproque des domaines de diffusion allongés dans les directions [110] et $[1\bar{1}0]$, au pied des réflexions de Bragg.

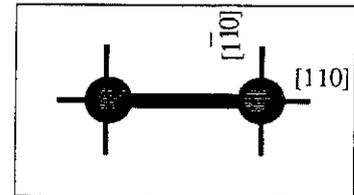
VII.2. DIFFUSION POUR $y < 0,025$: COMPOSES DE SYMETRIE ORTHORHOMBIQUE.

Les résultats de diffraction des rayons X montrent que pour ce taux de substitution la structure est macroscopiquement orthorhombique. La figure 1(a) représente le plan (001) obtenu pour $y=0,01$. Avec tous les grains étudiés, nous avons observé la séparation caractéristique des réflexions de Bragg, conséquence de la symétrie orthorhombique. Les paires de réflexions sont reliées par une trainée diffuse, preuve de l'existence d'une distribution des paramètres cristallins dans une fraction du volume diffractant. **En diffraction électronique**

chacune des réflexions de la paire est entourée de domaines de diffusion allongés dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ de faible intensité. Ces observations laissent penser qu'une déformation ou un ordre local existe dans les zones orthorhombiques. La substitution des atomes de cuivre est donc réalisée jusqu'à l'intérieur de chaque domaine orthorhombique. Ce résultat est en accord avec le fait qu'entre les parois de macles les images à deux faisceaux révèlent une structure "tweed" (Partie VI).



(a)



(b)

Fig. 1. Cliché de diffraction électronique de la zone $[001]$, pour le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,99}\text{Co}_{0,01})\text{O}_{6+x}$ (a). En plus de la ligne diffuse entre chaque doublet, chacune des réflexions est entourée de domaines de diffusion allongés dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ (b). La faible intensité de la diffusion ne permet pas une très bonne reproduction.

VII.3. DIFFUSION POUR $0,025 \leq y \leq 0,10$: COMPOSES DE SYMETRIE QUADRATIQUE.

Nous avons vu que pour ces taux de substitution la structure est macroscopiquement quadratique, et que les images à deux faisceaux de microscopie électronique montrent un contraste de stries parallèles aux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. Les clichés de diffraction électronique fortement posés (2 à 5') de la zone $[001]$ montrent, au pied de chacune des réflexions de Bragg, une diffusion en forme de croix dont les branches s'étendent dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ (fig. 2, 3). Toutefois une inspection attentive des clichés révèle que la géométrie de la diffusion est différente autour des réflexions $hh0$, d'une part, et autour des réflexions $h00$ et $0h0$, d'autre part. Pour minimiser les effets de diffusion multiple il est préférable d'étudier la diffusion autour d'une réflexion donnée en désorientant de quelques degrés l'axe de zone, diminuant ainsi le nombre de faisceaux diffractés simultanément. Une série de clichés pris dans des conditions de désorientation autour de $[1\bar{1}0]$ (resp. $[110]$)

montrent qu'au pied d'une réflexion $hh0$ (resp. $h\bar{h}0$), seule la diffusion s'étendant dans la direction $[1\bar{1}0]$ (resp. $[110]$) est réelle [8]. Par contre au pied des réflexions $h00$ et $0h0$, la diffusion s'étend dans les deux directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. Ce fait expérimental a été confirmé par des expériences de diffraction des rayons X sur monocristaux [9] (chap. VIII). **Il existe une similitude entre les règles d'extinctions de la diffusion diffuse et celles du contraste observé sur les images à deux faisceaux.**

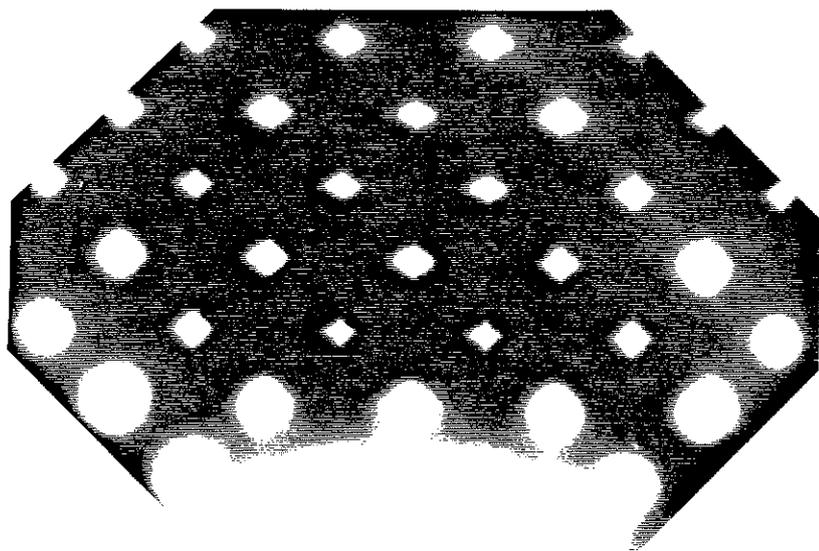


Fig. 2. Cliché de diffraction électronique de la zone $[001]$, pour le composé. $YBa_2(Cu_{0,97}Co_{0,03})O_{6+x}$. L'axe de zone est légèrement désorienté autour de la direction $[110]$ pour minimiser les effets de la diffusion multiple et pour mieux voir la diffusion

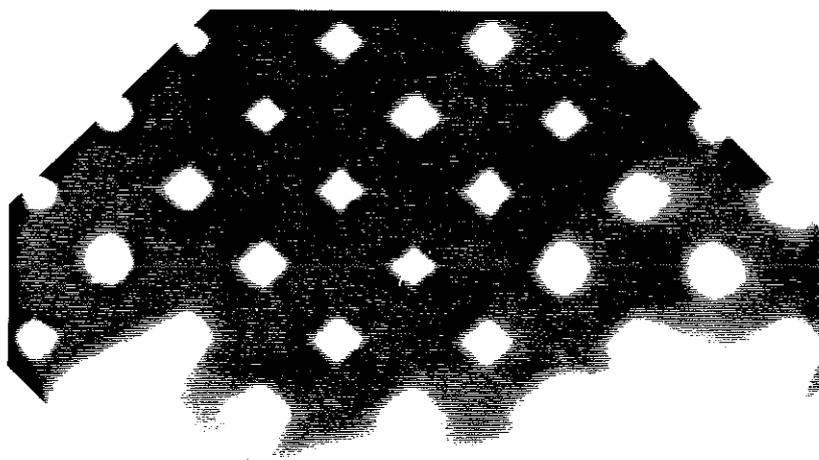
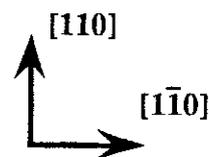


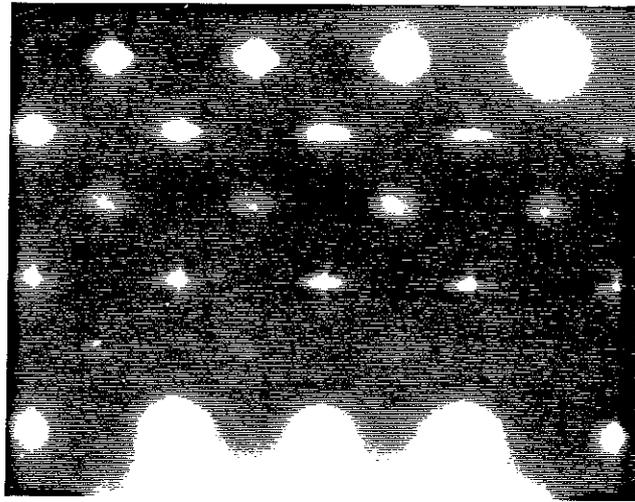
Fig. 3. Cliché de diffraction électronique de la zone $[001]$, pour le composé. $YBa_2(Cu_{0,94}Co_{0,06})O_{6+x}$. Au pied de chacune des réflexions de Bragg existe une diffusion en forme de croix dont les branches s'étendent dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. La taille des domaines de diffusion augmente en fonction du taux de substitution. Autour des réflexions $h00$, la diffusion diffuse existe dans deux directions tandis qu'elle n'existe seulement que dans une direction autour des réflexions $hh0$.

D'autre part il n'existe aucune évidence sur les clichés, de la présence de diffusion autour de l'origine. Certains auteurs ont rapporté que l'étendue de la diffusion augmente en fonction de l'ordre de la réflexion avec les composés $YBa_2(Cu_{1-y}Fe_y)_3O_{6+x}$ [1, 4]. Nous n'avons pas constaté de variations très significatives. Par contre nous avons remarqué que la distance des

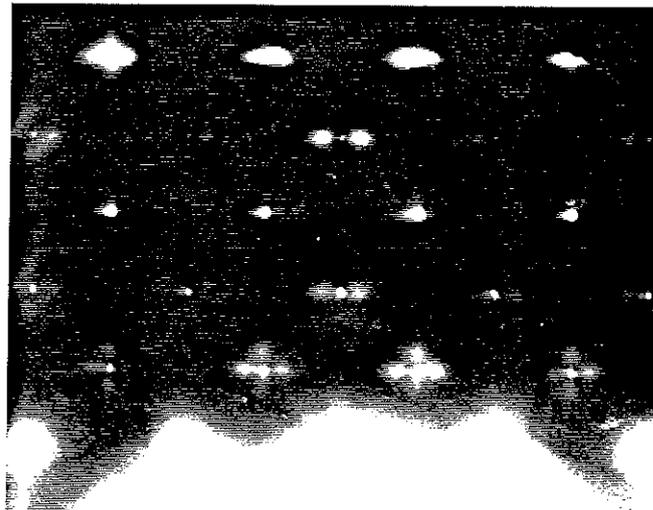
taches ou traînées diffuses aux raies de Bragg augmente en fonction du taux de substitution (fig. 2, 3). Nous avons de plus observé la disparition de cette diffusion lorsque l'on réduit les échantillons.

Nous avons recherché l'étendue de la diffusion dans la direction $[001]$: si les domaines de diffusion sont plutôt des lignes, donc peu étendus dans la direction $[001]$, alors dans le réseau direct la structure est altérée par des défauts plans. Le meilleur moyen pour voir si la diffusion a une composante suivant $[001]$ est de faire des observations dans les plans qui contiennent la direction $[001]$ (zone $[110]$). L'examen des clichés de zone $[110]$ peut nous renseigner tant que la diffusion s'étend assez loin dans la direction $[001]$ autour des réflexions de Bragg. Les clichés de diffraction pour $y=0,06$, montrent des lignes diffuses faibles reliant les réflexions $00l$ ce qui est la preuve d'une décorrélation dans la direction $[001]$. Rappelons que dans la zone $[110]$ nous ne pouvons observer la diffusion autour des réflexions $h\bar{h}0$ puisque, du fait de l'extinction, elle est dirigée dans la direction de l'axe de zone, c'est à dire $[110]$.

Nous avons enfin effectué des observations dans les plans $(\bar{1}\bar{1}2)$ et $(\bar{1}01)$, qui s'obtiennent à partir du plan $(001)^*$ en désorientant le cristal de 13° et 18° autour des directions $[1\bar{1}0]$ et $[010]$ respectivement. Les figures 4 a, b et 5 a, b montrent la diffusion dans les zones $(\bar{1}\bar{1}2)$ et $(\bar{1}01)$ pour $y=0,03$ et $y=0,06$ respectivement. Dans le plan $(\bar{1}01)$ des croix de diffusion dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ sont présentes au pied de chaque réflexion. Les caractéristiques de cette diffusion sont identiques à celles de la diffusion observée dans le plan (001) (règles d'extinction et taille de la diffusion). Dans le plan $(\bar{1}\bar{1}2)$ la diffusion autour des réflexions de Bragg de relativement faible intensité et est fortement modulée ; des satellites diffus apparaissent à la fois dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ autour des réflexions $h00$ et $0k0$, tandis que autour des réflexions $hh0$ (resp. $h\bar{h}0$) seuls des satellites dans la direction $[1\bar{1}0]$ (resp. $[110]$) sont visibles. De la distance entre deux satellites proches voisins il est possible de calculer une période de modulation dans l'espace direct le long de $[110]$ ou $[1\bar{1}0]$, qui est de l'ordre de $5(\mathbf{a}+\mathbf{b})$ pour $y=0,03$ et $4(\mathbf{a}+\mathbf{b})$ pour $y=0,06$ où \mathbf{a} et \mathbf{b} sont les vecteurs de base de la maille dans le plan (001) .



(a)



(b)

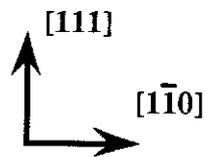
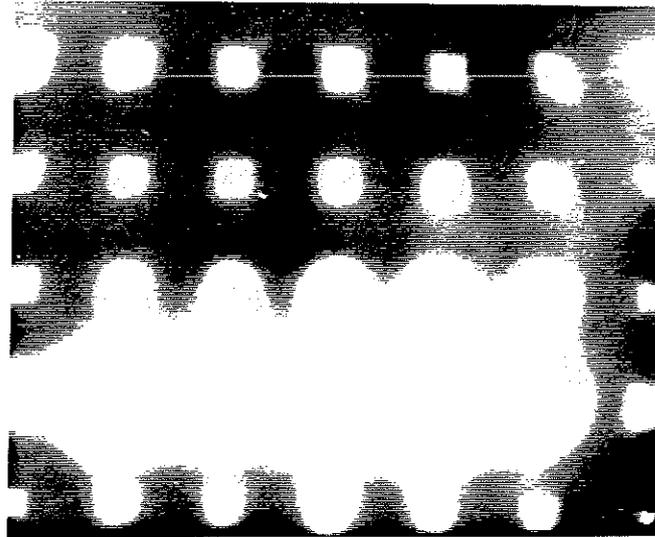
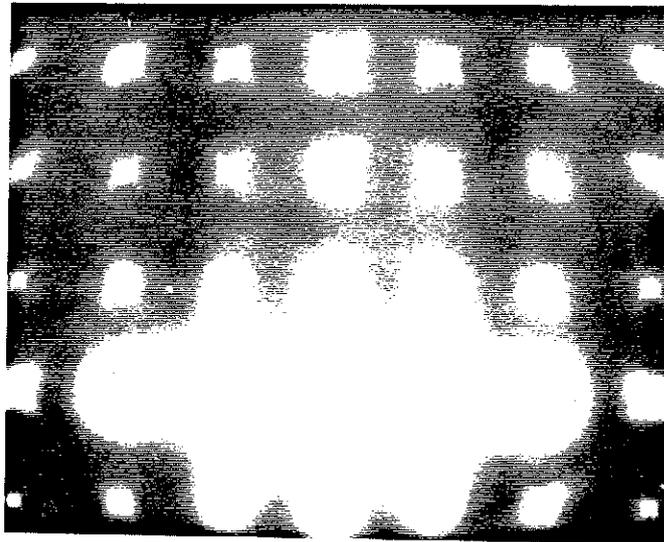


Fig. 4.

Clichés de diffraction électronique de la zone $[11\bar{2}]$, (a) composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_{6+x}$, (b) composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})\text{O}_{6+x}$. L'intensité de diffusion est modulée en satellites diffus dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. La période de la modulation diminue en fonction du taux de substitution.



(a)



(b)

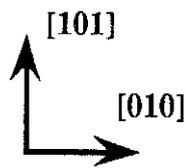


Fig. 5.

Clichés de diffraction électronique de la zone $[\bar{1}01]$, (a) composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,97}\text{Co}_{0,03})\text{O}_{6+x}$, (b) composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})\text{O}_{6+x}$.

Remarquons sur la figure 4 que dans la direction $[00I]$ quatre satellites bien détachés et centrés sur la position $101/2$ (ou les positions équivalentes) sont clairement discernables. Cette position $101/2$ est matérialisée sur le cliché par une tache de faible intensité conséquence du relâchement des conditions de Bragg de la raie principale dans la direction de l'axe de zone. Les intensités des réflexions de Bragg et de la diffusion dans le plan $(00I)$ sont affectées dans des proportions semblables par l'erreur d'excitation. La diffusion est présente autour de ce point

d'une part et, d'autre part les intensités des réflexions de Bragg et de la diffusion ne varient pas dans les mêmes proportions. Ceci montre que la diffusion est plus étendue dans la direction [001] que ne le sont les raies de Bragg. Aux erreurs d'appréciations près il semble que l'intensité de la diffusion dans la direction [001] soit renforcée en $hk\ l+1/2$.

En résumé les caractéristiques de la diffusion sont les suivantes :

- (a) Dans un plan (00z) la diffusion apparaît sous la forme de satellites dans les directions [110] et [$\bar{1}\bar{1}0$], centrés sur les réflexions de Bragg. **La diffusion observée résulte de la superposition de deux modulations dans les directions $\langle 110 \rangle$.** Les expériences de microscopie électronique et notamment les images à deux faisceaux ont également montré ce résultat (partie VI).
- (b) Aucune diffusion n'est observable autour de l'origine.
- (c) Les satellites obéissent aux règles d'extinction suivantes : ils n'existent pas dans la direction [110] si $g=hh0$, ainsi que dans la direction [$\bar{1}\bar{1}0$] si $g=h\bar{h}0$. (g est un vecteur du réseau réciproque).
- (d) La période de la modulation dans l'espace direct diminue continûment en fonction du taux de substitution.
- (e) La diffusion est étendue dans la direction [001].
- (f) L'intensité de la diffusion disparaît lorsque l'on réduit l'échantillon.

VII.4. DIFFUSION POUR LES FORTS TAUX DE SUBSTITUTION $y > 0,10$.

Contrairement aux striations sur l'image, qui ne sont plus visibles pour $y \geq 0,1$, les satellites de diffusion ne disparaissent pas quand le taux de substitution augmente. En passant des faibles aux fortes concentrations d'atomes de cobalt, la géométrie de la diffusion n'est pas fondamentalement modifiée, **des satellites diffus sont toujours observés dans les directions [110] et [$\bar{1}\bar{1}0$]** et les règles d'extinction de l'intensité restent **inchangées**. Il semble toutefois que la diffusion soit moins intense que pour les faibles concentrations. En fonction du taux de substitution la périodicité de la modulation diminue jusqu'à une valeur minimum comprise entre $3/2$ et $2(a+b)$ (tableau 1). L'inflexion vers cette valeur limite commence à partir de $y \approx 0,15$. Nous montrons avec les figures 6 a, b et 7 la diffusion diffuse pour $y=0,24$ et $y=0,33$ observée dans les plans de zones [$\bar{1}01$] et [$\bar{1}\bar{1}2$]. Elle

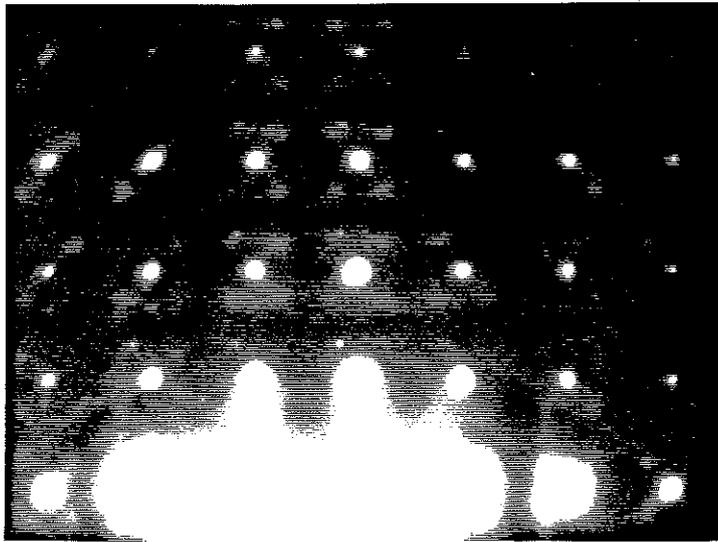
est essentiellement condensée dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ et forme des satellites diffus, mais nous pouvons également observer que **les satellites de diffusion sont étirés dans les directions $[100]$ et $[010]$ et forment chacun un accent circonflexe**. En fait les "branches" de diffusion issues des satellites s'étendent "assez loin" dans les directions $[100]$ et $[010]$ sans toutefois couper les axes, leur intensité s'affaiblit en s'éloignant des satellites. En résumé, pour les fortes concentrations ($y=0,24$ et $y=0,33$) la diffusion observée est comprise dans un carré centré sur les noeuds du réseau réciproque dont les cotés coupent les axes $[100]$ et $[010]$ à peu près en $1/3$ de la maille du réseau réciproque. L'intensité est très nettement renforcée dans les coins du carré. A l'extérieur du carré aucune diffusion n'est observable. Il faut donc noter que **les périodes des perturbations sont toujours supérieures ou égales à 3 selon les deux composantes a et b**.

Les règles d'extinction sont identiques à celles observées pour les faibles concentrations, ce qui suggère que les perturbations de la structure à l'origine de la diffusion sont semblables quel que soit le taux de substitution. Pour les forts taux, lorsque la substitution atteint environ $2/3$ des sites Cu1, l'ordre à courte distance dans la direction $[110]$ n'est plus totalement indépendant de l'ordre dans la direction $[1\bar{1}0]$. Notons enfin que pour les composés réduits, la diffusion n'est quasiment plus observable.

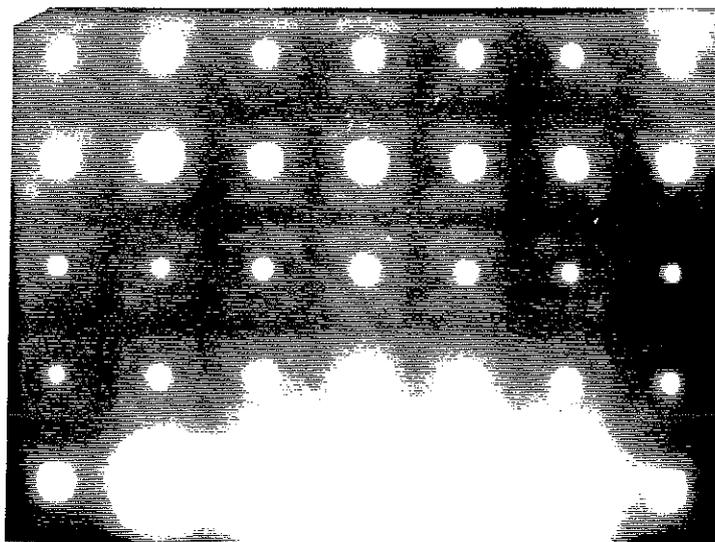
Tableau 1

Occupation en cobalt du site Cu1 et période de la modulation en fonction de y nominal

y_{nominal}	3%	7%	13%	22%	27%	33%
Occupation site Cu1	9%	22%	37%	54%	83%	83%
Période de la "modulation"	$5(a+b)$	$4(a+b)$	$2(a+b)$	$2(a+b)$	$3/2(a+b)$	$3/2(a+b)$



(a)



(b)

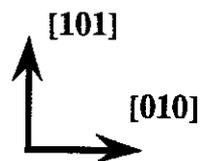


Fig. 6.

Clichés de diffraction électronique de la zone $\bar{1}01$, (a) composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,76}\text{Co}_{0,24})\text{O}_{6+x}$, (b) composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,66}\text{Co}_{0,33})\text{O}_{6+x}$. La période de la modulation diminue en fonction du taux de substitution.

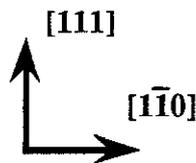
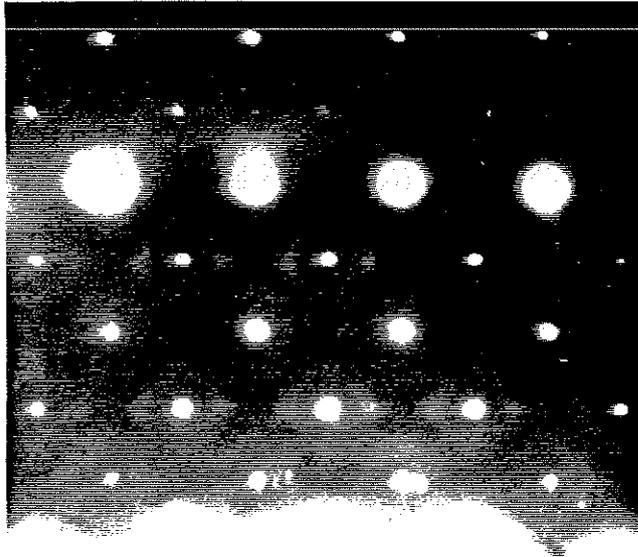


Fig. 7.

Clichés de diffraction électronique de la zone $[112]$, composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,66}\text{Co}_{0,33})\text{O}_{6+x}$.
L'intensité de diffusion est modulée en satellites diffus dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$.

VII.5. INTERPRETATION QUALITATIVE DE LA DIFFUSION.

VII.5.1. QUEL QUE SOIT LE TAUX DE SUBSTITUTION.

Dans les § VII.3 et VII.4 nous révélons la présence de larges satellites de diffusion dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ du réseau réciproque. L'intensité de la diffusion présente des extinctions caractéristiques :

- (a) Il n'existe pas de diffusion autour de l'origine. ($\mathbf{g}=\mathbf{0}$)
- (b) Les satellites sont éteints dans la direction $[110]$ si $\mathbf{g}=\mathbf{hh}0$, ainsi que dans la direction $[1\bar{1}0]$ si $\mathbf{g}=\mathbf{h\bar{h}0}$.

Les images à deux faisceaux réalisées avec les mêmes échantillons montrent clairement que la structure est perturbée par la superposition de deux champs de déplacements orientés

respectivement dans les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ (cf. chap. VI). Pour comprendre quelles perturbations de la structure sont à l'origine de la diffusion observée rappelons l'expression générale de l'intensité diffusée.

Considérons une structure cristalline imparfaite caractérisée par un champ de déplacement, $\Delta\mathbf{R}_{s\gamma}$. $\Delta\mathbf{R}_{s\gamma}$ représente l'écart à la position moyenne de l'atome γ de la $s^{\text{ième}}$ maille. Notons $f_{s\gamma}$ le facteur de diffusion atomique de l'atome $s\gamma$ du sous réseau γ . A condition que les déplacements soient assez petits par rapport aux distances interatomiques, c'est à dire que le développement $\exp(i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}_{s\gamma})=1+i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}_{s\gamma}$ soit justifié, l'intensité de la diffusion diffuse I_d s'écrit (cf. annexe I) :

$$I_d(\mathbf{q}) = N^2 \left| \sum_{\gamma=1}^v \exp(2\pi i \mathbf{g}\cdot\mathbf{R}_{\gamma}) [f_{\gamma} \mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{q\gamma} - \Delta f_{q\gamma}] \right|^2 \quad (1)$$

où N est le nombre de mailles du cristal.

v le nombre d'atomes par maille.

$\mathbf{k}=2\pi\mathbf{g}+\mathbf{q}$ où \mathbf{g} est un vecteur du réseau réciproque "moyen", le plus proche de $\mathbf{k}/2\pi$. \mathbf{R}_{γ} repère l'atome γ dans la maille.

f_{γ} est le facteur de diffusion moyen d'un noeud du sous réseau γ .

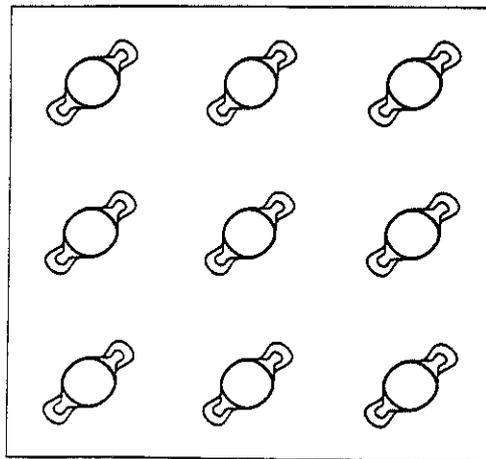
$\mathbf{R}_{q\gamma}$ est l'amplitude (vecteur) de la $q^{\text{ième}}$ onde du développement en série de Fourier du champ de déplacement sur le sous réseau γ .

$f_{\gamma q}$ est l'amplitude de la $q^{\text{ième}}$ onde du développement en série de Fourier des fluctuations du facteur de diffusion atomique sur le sous réseau γ .

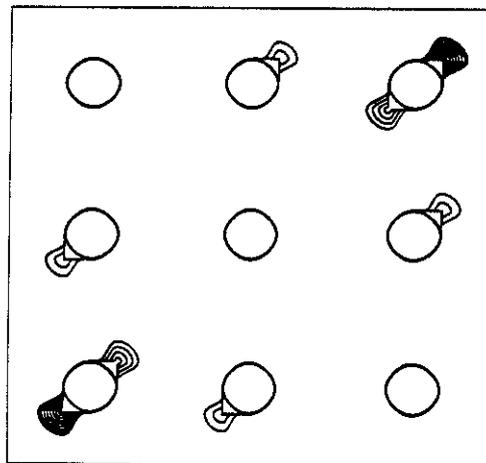
Le second terme de (1) est indépendant de la réflexion de Bragg, tandis que le premier qui contient les déplacements, est proportionnel à $\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}_{q\gamma}$ et peut conduire à l'existence de règles d'extinction dans certaines directions du réseau réciproque ainsi qu'à l'absence de diffusion autour de l'origine. Des modulations du facteur de forme ne peuvent en aucun cas être à l'origine de la diffusion observée. **Pour satisfaire les conditions d'extinction (a) et (b) il suffit que les déplacements soient transverses**, c'est à dire que la polarisation du déplacement soit orthogonale à la direction de propagation de l'onde de déplacement.

Pour à la fois illustrer et confirmer notre interprétation nous avons simulé des modulations d'amplitudes, de phases longitudinales et transverses et calculé numériquement les intensités diffractées. Les modèles sont construits à partir d'un réseau bidimensionnel de symétrie carrée avec un seul atome par maille. Les noeuds sont soit occupés, dans ce cas

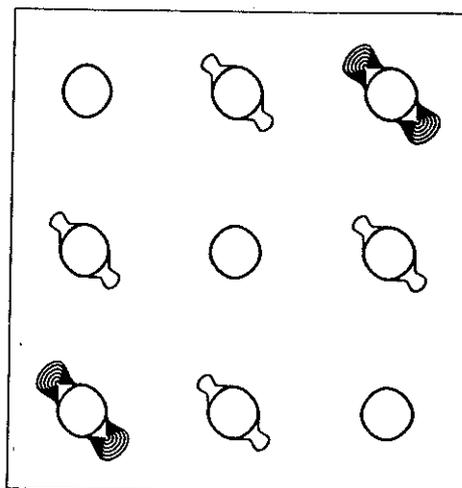
l'amplitude de diffusion est égale à 1, soit vides (l'amplitude de diffusion est nulle). Les modulations de déplacement sont des fonctions "zigzag" de période moyenne $3(a+b)$. Chaque noeud du réseau est repéré par ses coordonnées x et y . L'intensité diffusée par l'arrangement atomique est proportionnel au carré du module de la transformée de Fourier de ce modèle. Les figures 8 a b et c représentent les cartes d'iso-intensité pour une modulation d'amplitude, de phase longitudinale et transverse respectivement. Pour une modulation de déplacement longitudinale l'intensité des satellites liés aux noeuds de la strate 0 perpendiculaire à la direction de propagation de la modulation est nulle. On observe également une assymétrie de l'intensité des satellites. Pour une modulation transverse [10] l'intensité des satellites dans la strate 0 parallèle à la direction de propagation de la modulation est nulle. Dans les deux cas l'intensité des satellites croit avec l'ordre de la réflexion. La diffusion observée pour les composés $123(\text{Co})$ oxydés correspond à une modulation de déplacement transverse.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8.

Courbes d'iso-intensité des satellites créés dans le cas d'une modulation d'amplitude (a), modulation de déplacement longitudinale (b), modulation de déplacement transverse (c).

VII.5.2. FORTES CONCENTRATIONS EN COBALT.

Pour $y > 15\%$, la quantité de la substitution est importante et la composante d'amplitude dans la modulation ne doit plus être négligeable. Toutefois le plus probable est qu'il existe même pour ces fortes concentrations des plans carrés CuO_4 qui créent localement des distorsions orthorhombiques avec une périodicité de l'ordre de $3/2$ à $2(a+b)$ dans la direction $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. Cette affirmation est confortée par la diminution de la diffusion lorsque l'on réduit les composés. Vu les périodes et la concentration en cobalt, nous ne pouvons plus parler de "micro-chaînes" $-\text{O}-\text{Cu}-\text{O}-$. Entre chaque groupe de cobalt, nous avons plutôt des plans carrés CuO_4 relativement isolés qui créent avec les atomes de cobalt une périodicité de $1,5-2(a+b)$ et génèrent une déformation locale ayant la même périodicité. Nous pouvons donc imaginer que les modulations de déplacement reflètent des modulations de composition dans le plan $\text{Cu}/\text{Co}1$.

Dans le cas d'une modulation d'amplitude pure il est possible d'interpréter plus facilement la géométrie de cette diffusion. Nous faisons ci-après l'hypothèse que la diffusion est créée par un seul désordre de substitution dans le plan $\text{Cu}/\text{Co}1$. Dans ce cas l'intensité de la diffusion (I_2) est périodique dans le réseau réciproque, elle peut être développée en série de Fourier sur la base des ondes planes périodiques dans le réseau réciproque. Les coefficients de la décomposition sont identifiables aux paramètres $\alpha(r)$ d'ordre à courte distance de Cowley [11]. Ces paramètres sont donnés par l'expression :

$$\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_m^*} \int_{V_m^*} dV(\mathbf{g}) I_2(\mathbf{g}) \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r})$$

où V_m^* est le volume de la maille du réseau réciproque. L'intensité I_2 de diffusion est normalisée de façon à ce que $\alpha(0)=1$. Les coefficients $\alpha(\mathbf{r})$ sont reliés aux probabilités conditionnelles P_{mn}^{AB} de trouver un atome B sur le site n sachant que sur le site m il y a un atome A, par l'expression :

$$\alpha(\mathbf{r}_{mn}) = 1 - \frac{P_{mn}^{AB}}{c_B}$$

où c_B est la concentration d'atome B.

Si les atomes A et B sont répartis aléatoirement $P_{mn}^{AB}=c_B$ et $\alpha(\mathbf{r})=0$. Si les atomes A ont tendance à se regrouper, alors sur les sites proches de A, P_{mn}^{AB} reste supérieur à c_B et $\alpha(\mathbf{r})>0$ (amas), si au contraire un ordre à courte distance entre les atomes A et B s'installe les valeurs de $\alpha(\mathbf{r})$ oscillent entre des valeurs positives et négatives.

Pour avoir une idée des valeurs de $\alpha(\mathbf{r})$ nous avons effectué une transformée de Fourier analytique en modélisant la surface de diffusion et en considérant que l'intensité diffusée dans la maille du réseau réciproque est égale à 1 à l'intérieur du contour qui délimite la surface et 0 partout ailleurs. Dans le modèle présenté nous avons considéré que les deux paires de satellites résultent de la contribution de deux types de domaines indépendants. La surface de diffusion est limitée par le coin du carré et par un arc de cercle de rayon R (fig. 9). La taille du carré est donnée par la valeur de a. Les paramètres d'ordre sont donnés par :

$\alpha(\mathbf{r})=F_1(\mathbf{r})+F_2(\mathbf{r})=F_1(\mathbf{r})+F_1^*(\mathbf{r})=2\text{Re}(F_1(\mathbf{r}))$, où $F_1(\mathbf{r})$ et $F_2(\mathbf{r})$ sont les intégrales sur les surfaces S_1 et S_2 respectivement.

$$F_1(\mathbf{r}) = e^{2\pi i(h_1x+k_1y)} \int_0^R \int_{k_2}^R e^{2\pi i(h_2x+k_2y)} dh_2 dk_2$$

où x et y sont les coordonnées du vecteur \mathbf{r} , $k_2 = \sqrt{R^2 - h_2^2}$ et $h_1=k_1=a-R$. Après quelques simplifications les paramètres d'ordre à courte distance sont obtenus numériquement en calculant l'intégrale :

$$\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi y} \int_0^R dh_2 \cos 2\pi \left\{ (h_2+a-R)x + \left[\frac{R}{2}(k_2-1) + a \right] y \right\} \sin \pi R (1-k_2)y$$

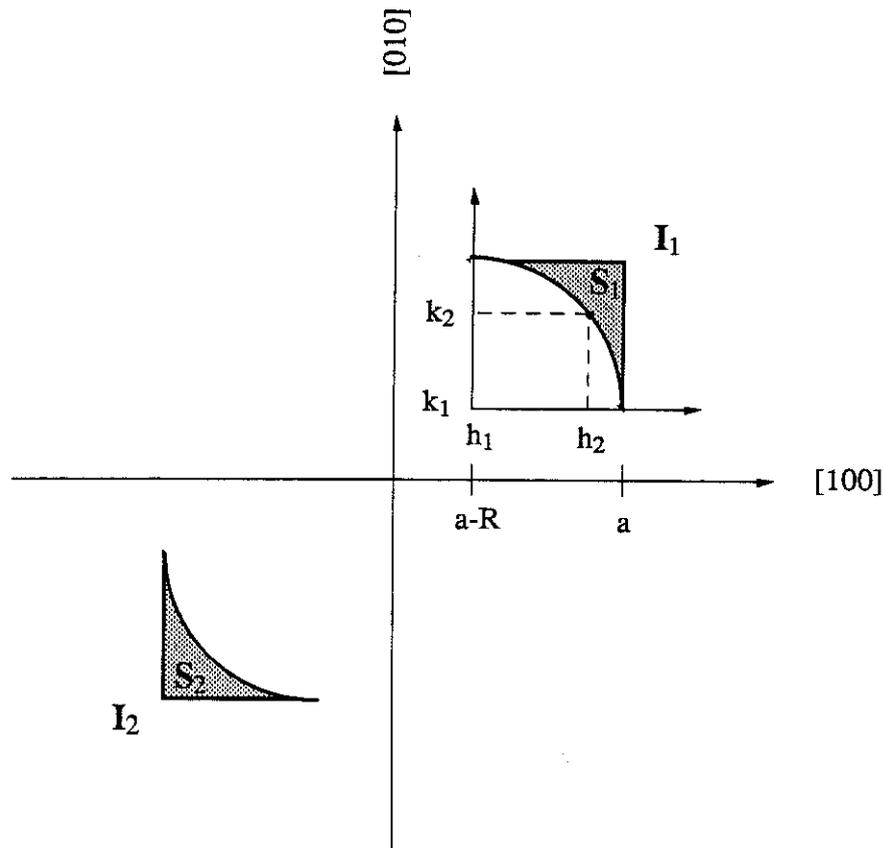


Fig. 9.

Schématisation de la diffusion observée pour les forts taux de substitution dans la direction $[hh0]$. Pour $y=0,24$ et $0,33$, a est de l'ordre de $1/3$.

Les figures 10 a, b montrent les résultats de l'intégration numérique sur les surfaces (S_1+S_2) dans les deux directions $[110]$, $[1\bar{1}0]$ pour $R=1/12$, $R=1/6$ et $R=1/3$. Dans tous les cas $a=1/3$, ce qui correspond à la valeur limite observée pour les fortes concentrations y en Co. Dans le cas d'un réseau cristallin les valeurs des fonctions qui décrivent l'évolution des paramètres d'ordre n'ont un sens que pour x et y entiers. On observe sur la figure 10a que dans la direction $[110]$ les paramètres d'ordre oscillent comme attendu avec une période de l'ordre de $3/2(a+b)$. Cette période est d'autant plus proche de $3/2(a+b)$ que le centre de gravité de la diffusion est proche de $1/3$, c'est à dire en passant de $R=1/3$ à $R=1/12$. L'étendue de la diffusion reflète le degré d'ordre à grande distance. Dans la direction perpendiculaire $[1\bar{1}0]$ les paramètres d'ordre diminuent en fonction de la distance mais restent positifs ce qui indique que les atomes sont immédiatement entourés dans cette direction d'atomes identiques. L'étendue de l'amas est fonction de la valeur de R , plus R est petit plus l'amas est étendu. Pour les forts taux de substitution tels que $y=0,24$ la surface de diffusion S_i comparée à celle du carré est convenablement appréciée avec $R=1/6$. Dans ce cas les amas dans la direction $[1\bar{1}0]$ s'étendent sur plusieurs mailles.

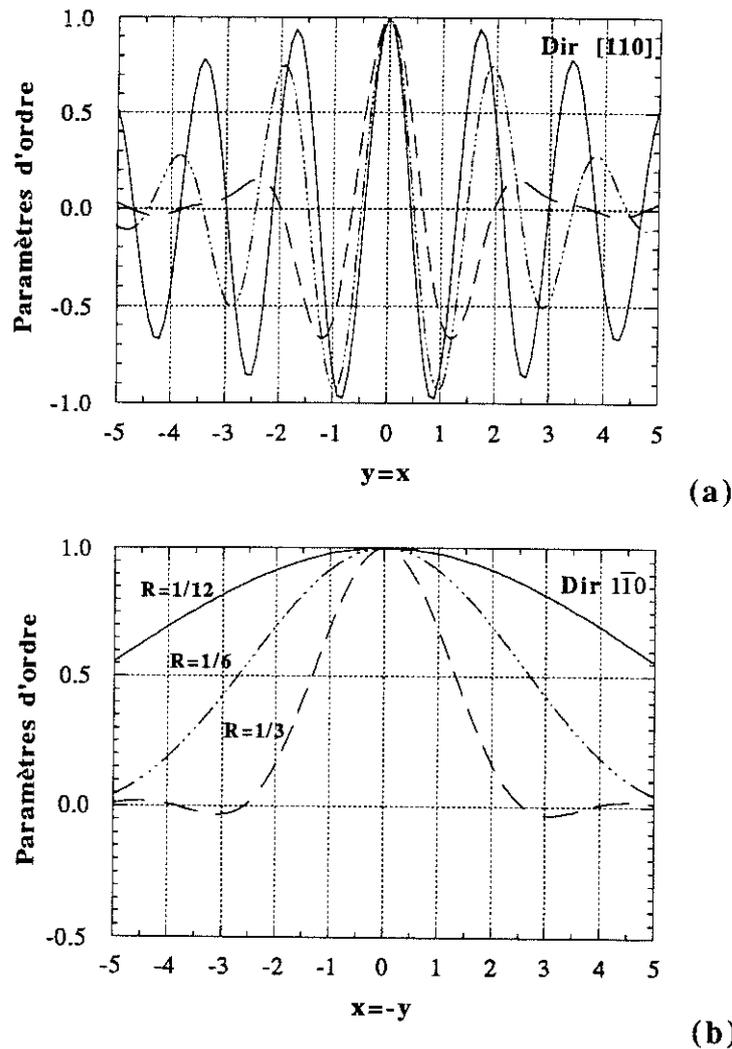


Fig. 10.

Paramètres d'ordre dans les directions $[110]$ (a) et $[1\bar{1}0]$ (b) pour différente valeur de R . Ils résultent de l'intégration numérique sur les surfaces (S_1+S_2) avec $R=1/12$ (trait continu), $R=1/6$ (trait continu interrompu) et $R=1/3$ (trait pointillé). Dans tous les cas $a=1/3$.

En prenant en compte les idées suggérées par les calculs ci-dessus et toujours sur la base de modulations d'amplitudes des facteurs de structure, nous avons dans un deuxième temps simulé divers modèles pour obtenir la diffraction observée. Le principe de la simulation est exposé dans le § précédent. Les simulations sont conduites sur la base d'un réseau carré de 24×24 noeuds. Nous présentons sur la figure 11 un des modèles d'arrangement atomique qui rend compte de la diffusion observée. La figure 12 représente la carte des courbes d'égale intensité diffusée dans le réseau réciproque. Le modèle consiste en une juxtaposition de domaines à l'intérieur desquels on a créé une modulation de période $3/2$ dans les directions $\langle 110 \rangle$. Ces modulations créent une diffusion intense en $1/3$ dans les directions $\langle 110 \rangle$ du réseau réciproque. Tandis que les interfaces entre les blocs sont à l'origine de la diffusion dans les directions $\langle 100 \rangle$. L'arrangement des blocs entre eux est tel qu'aucune modulation de

période inférieure à 3 n'existe, c'est à dire qu'il n'y a pas d'ordre local -Cu-Co-Cu-Co-. Nous pouvons très bien imaginer que les sites blancs représentent des atomes de cobalt dans le plan Cu/Co1 (nous avons alors une composition $y = 0,22$). Lorsque le plan est oxydé les atomes d'oxygène liés aux atomes cuivre forment des mini "micro-chaînes" de un ou 2 plans carrés. Entre les rangées de Co ces plans carrés CuO_4 induisent localement une déformation orthorhombique.

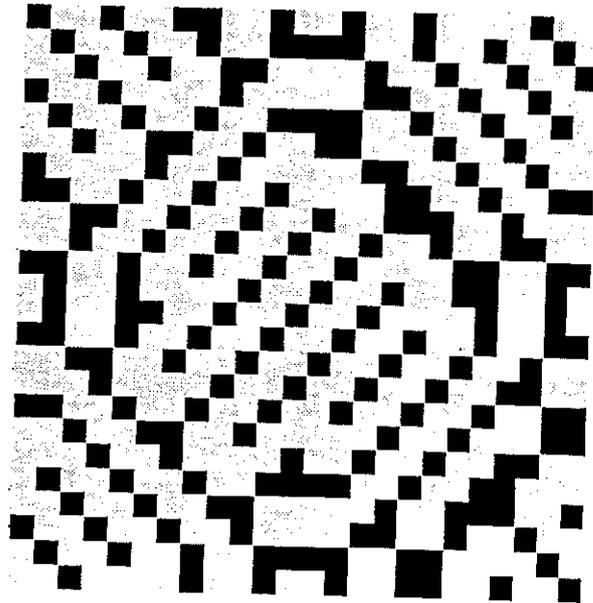


Fig. 11.

Modèle d'arrangement atomique pour les forts taux de substitution. A l'intérieur des blocs la période de modulation dans les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ est égale à 3. Le modèle est construit de telle façon que les périodes de modulation, notamment aux niveaux des interfaces entre blocs, ne soient pas inférieures à 3.

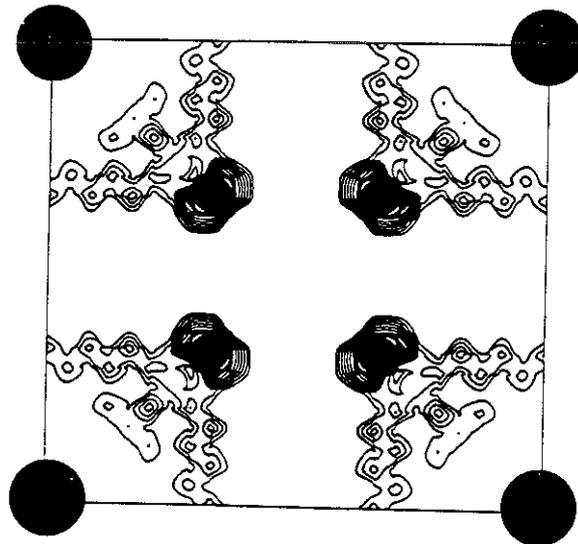


Fig. 12.

Carte d'iso-intensité diffusée par le modèle d'arrangement atomique présenté sur la figure 11.

La propagation d'une succession de domaines orthorhombiques introduit une déformation transverse qui est à l'origine de la diffusion observée pour tous les taux de substitution. Il aurait été très instructif d'introduire dans notre modèle des déformations locales induites par l'ordre Cu/Co, tout en conservant les mêmes périodicités, et de simuler l'intensité diffusée. Malheureusement les temps de calculs deviennent très longs, d'autre part nous ne pouvons pas exclure qu'il existe d'autres modèles et il eut été très difficile de les départager. Même si ce modèle ne correspond qu'à un ordre d'occupation alors que la diffusion comporte une forte composante de déplacement, nous l'avons toutefois présenté pour aider à la compréhension du type d'ordre possible pour les fortes concentrations en cobalt.

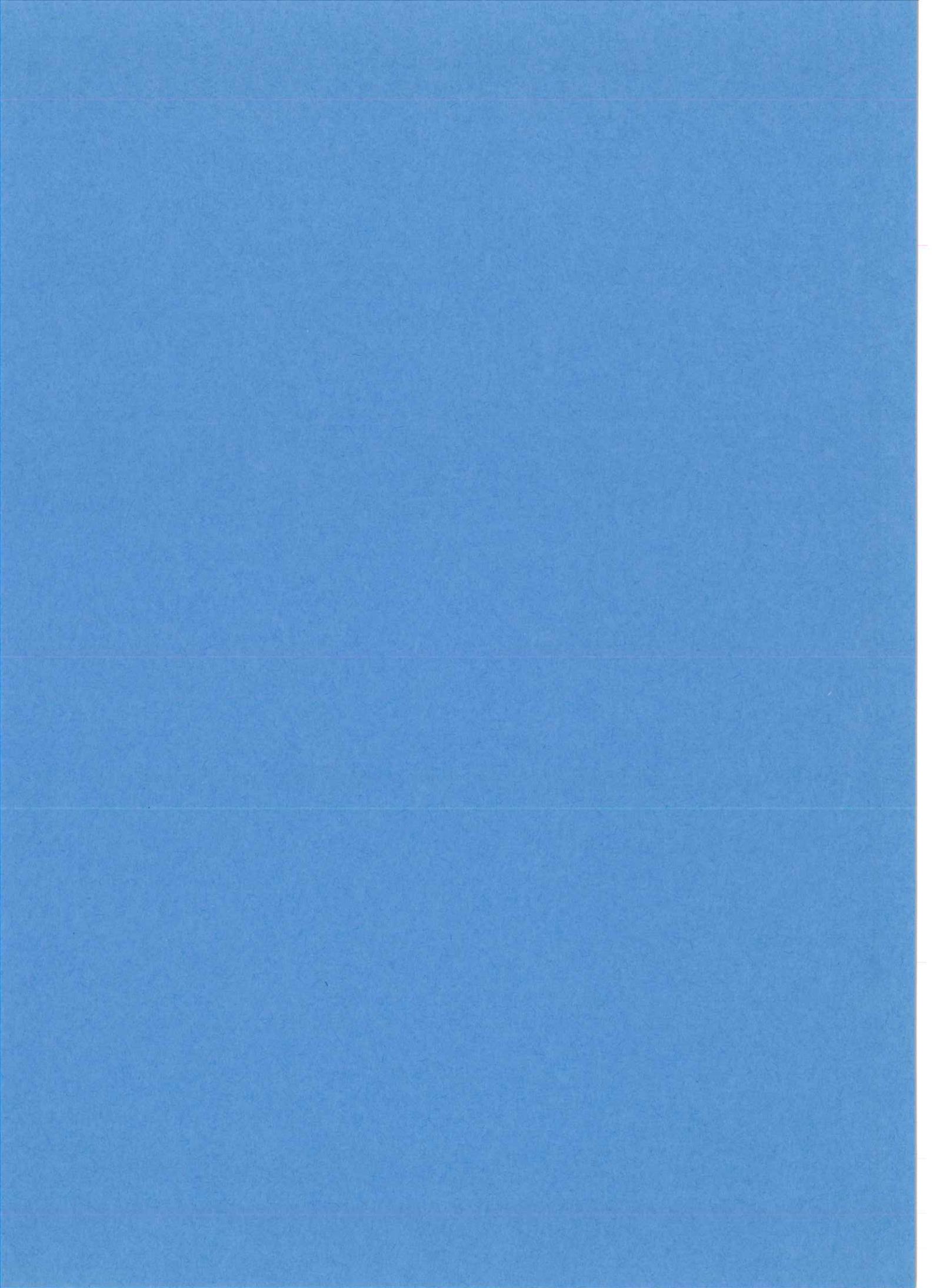
VII.5. CONCLUSION.

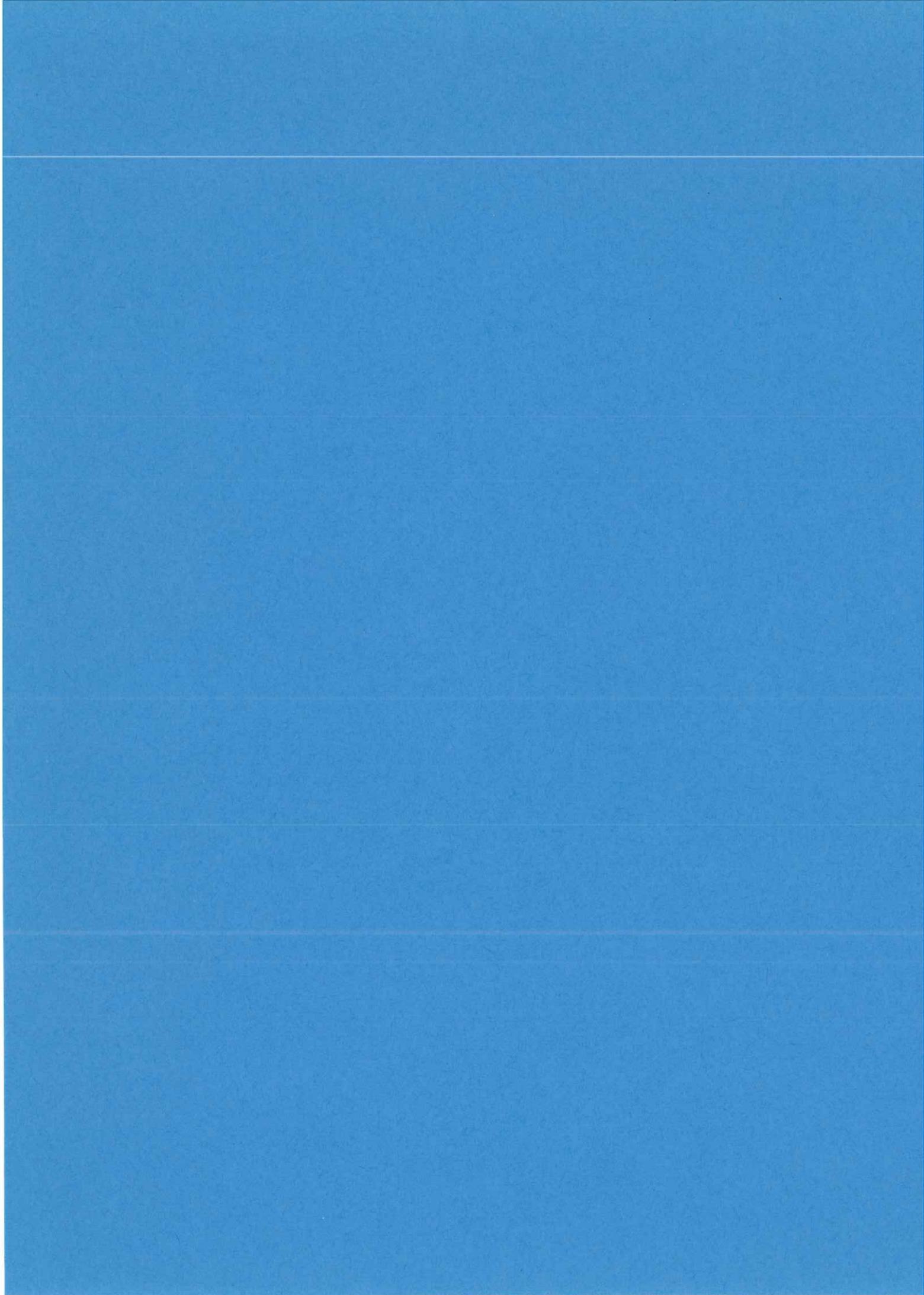
Nous avons décrit dans les paragraphes précédents et dans la partie VI les caractéristiques du contraste de l'image et de la diffusion diffuse. Nos observations sont en accord avec celles de plusieurs études comparables réalisées simultanément [1-7] avec des composés 123(Fe) faiblement substitués. Toutefois l'étude des composés fortement substitués nous apporte une information nouvelle: des satellites diffus existent et révèlent des modulations de courte longueur d'onde ($3/2$ à $2(\mathbf{a}+\mathbf{b})$).

Nous concluons pour les faibles concentrations, à l'existence de deux champs de déplacements transverses superposés, orientés dans les directions $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ respectivement, et "grossièrement" modulés. Pour les fortes concentrations, le phénomène de déformation et d'ordre est plus complexe et a un caractère plus bidimensionnel, toutefois il indique que la distribution Cu/Co respecte certaines contraintes.

-
- [1] Y. Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R.L. Sabatini, A.R. Moodenbaugh, P. Zolliker, Phys. Rev. B39 (1989) 6667.
 - [2] S. Ijima, T. Ichihashi, Y. Kubo and J. Tabuchi, Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1988), L 580
 - [3] G. Roth, G. Heger, B. Renker, J. Pannetier, V. Caignaert, M. Hervieu, B. Raveau, preprint.
 - [4] T. Krekels, G. van Tendeloo, D. Broddin, S. Amelinckx, L. Tanner, M. Mehbod, E. Vanlathem, R. Deltour, "preprint"
 - [5] Y. Zhu, M. Suenaga et A.R. Moodenbaugh, Phil. Mag. Lett. 62, (1990), 51
 - [6] Z. Hiroi, M. Takano, Y. Takeda, R. Kanno, Y. Bando, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1987), L 1790
 - [7] J.L. Hodeau, P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, M. Godinho, E.A. Hewat, A.W. Hewat, H. Renevier, A.M. Spieser, P. Strobel, J.L. Tholence, M. Marezio, Progress in High Temp. Superconductivity, World Scientific, Vol 12, (1989), 91.

-
- [8] H. Renevier, J.L. Hodeau, T. Fournier, P. Strobel, M. Marezio, J.C. Martinez, J.J. Préjean, *Journal of Less-Common Metals*, **164 & 165**, (1990), 907.
- [9] H. Renevier, J.L. Hodeau, P. Bordet, J.J. Capponi, M. Marezio, F. Baudelet, H. Tolentino, G. Tourillon, E. Dartige, A. Fontaine, J.C. Martinez, J.J. Préjean, *Physica C* **162-164** (1989) 51.
- [10] H. Shultz, *Acta Crystallogr.* **B30**, (1974), 1318.
- [11] J.M. Cowley, *J. Appl. Phys.* **21**, (1950), 24.
P.C. Clapp, S.C. Moss, *Phys. Rev.* **142**, (1966), 418.





PARTIE VIII

ETUDE DE LA DIFFUSION DIFFUSE SUR MONOCRISTAL

VIII.1. INTRODUCTION

Pour les composés $123(\text{Co})$ oxydés [O], nous avons vu en diffraction électronique (partie VII) que chaque réflexion de Bragg est entourée de trainées de diffusion orientées dans les directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. Les règles d'extinction de cette diffusion nous ont permis de conclure à l'existence de la superposition de deux champs de déplacements transverses qui perturbent la structure. Nous avons en outre observé directement par microscopie électronique les déplacements (Partie VI). Toutefois les conclusions de ces expériences restent qualitatives car nous n'avons aucun moyen d'apprécier l'intensité de la diffusion électronique, la diffusion multiple ayant pour effet de "redistribuer" l'intensité diffractée ou diffusée dans tout le réseau réciproque. Pour préciser et confirmer le caractère transverse de la diffusion, pour déterminer quels sous réseaux sont affectés par les ondes du champ de déplacement, nous avons entrepris des expériences de diffraction X sur monocristaux de la phase $123(\text{Co})$. Dans un premier temps les études ont été conduites avec une source de rayons X classique sur une chambre de précession, et dans un deuxième temps nous avons utilisé le rayonnement synchrotron pour déterminer les profils de l'intensité diffusée autour des réflexions de Bragg.

VIII.2. LOCALISATION DE LA DIFFUSION DANS LE RESEAU RECIPROQUE : CHAMBRE DE PRECESSION.

Les monocristaux destinés à être étudiés sont collés sur une tige de quartz et montés sur la tête goniométrique d'une chambre de précession. Rappelons que cette technique de diffraction permet de sélectionner et d'obtenir en une seule pose une strate non déformée du réseau réciproque. Le principe est d'amener successivement sur la sphère d'Ewald, par un mouvement de précession de l'axe de zone, les points d'une strate donnée tandis que le film est maintenu constamment parallèle au plan de la strate [1]. L'image de la strate est alors construite sans déformation. Les clichés de chambre de précession sont réalisés avec une source classique de rayons X qui délivre la radiation $\text{MoK}\alpha$. Nous avons pu immédiatement constater que dans

ces conditions l'intensité de la diffusion diffuse est très faible. Avec un monocristal de quelque $0,5 \times 0,5 \times 0,2 \text{ mm}^3$, les temps de pose sont de l'ordre 7 à 10 jours.

La figure 1 montre le cliché de diffraction de la zone [001] d'un monocristal oxydé. Les conditions de synthèse et d'oxydation des monocristaux substitués sont données dans la partie III. Le taux de substitution déterminé par micro-analyse X sur le même cristal est égal à 4%. Après 7 jours de temps de pose il apparaît des trainées diffuses à la base des réflexions de Bragg. Comme prévu, compte tenu du taux de substitution la symétrie du cristal est quadratique. Les domaines de diffusion forment des "cigares" orientés dans les directions $\langle 110 \rangle$. Remarquons que la distribution de l'intensité de diffusion présente une analogie avec la position des réflexions de Bragg d'un monocristal orthorhombique maclé (fig. 2). Nous verrons que la diffusion observée n'est pas indépendante de la symétrie orthorhombique.

Pour les rayons X le problème de la diffusion multiple ne se pose pas car la longueur d'extinction est généralement comprise entre 10 et 100 μm tandis que pour les électrons ξ_g est comprise entre 150 et 500 Å [2]. Nous constatons immédiatement sur la figure 1 que l'intensité de la diffusion présente des règles d'extinctions, qui sont identiques à celles observées en diffraction électronique. Ce cliché peut s'interpréter comme la superposition de deux clichés présentant respectivement la diffusion dans la direction [110] et $[1\bar{1}0]$. Nous avons vu dans la partie VII que seules des modulations de déplacements peuvent engendrer ces extinctions. De plus il a été montré que **les extinctions observées sont caractéristiques de modulations de déplacements transverses**. C'est à dire que la direction du déplacement est perpendiculaire à la direction de propagation de la modulation. La distribution de l'intensité diffusée dans le réseau réciproque ("cigares" dans les directions $\langle 110 \rangle$) montre que les vecteurs q des ondes de déplacements sont orientés dans ces directions $\langle 110 \rangle$ (cf. partie VII). Si les domaines de diffusion forment des "cigares" autour des réflexions de Bragg plutôt que des satellites, pour les faibles concentrations, c'est que dans le réseau réciproque le vecteur de modulation est petit et que probablement il existe une distribution de longueurs d'ondes des modulations s'étendant continûment d'une valeur minimum jusqu'à des valeurs "infinies".

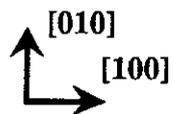
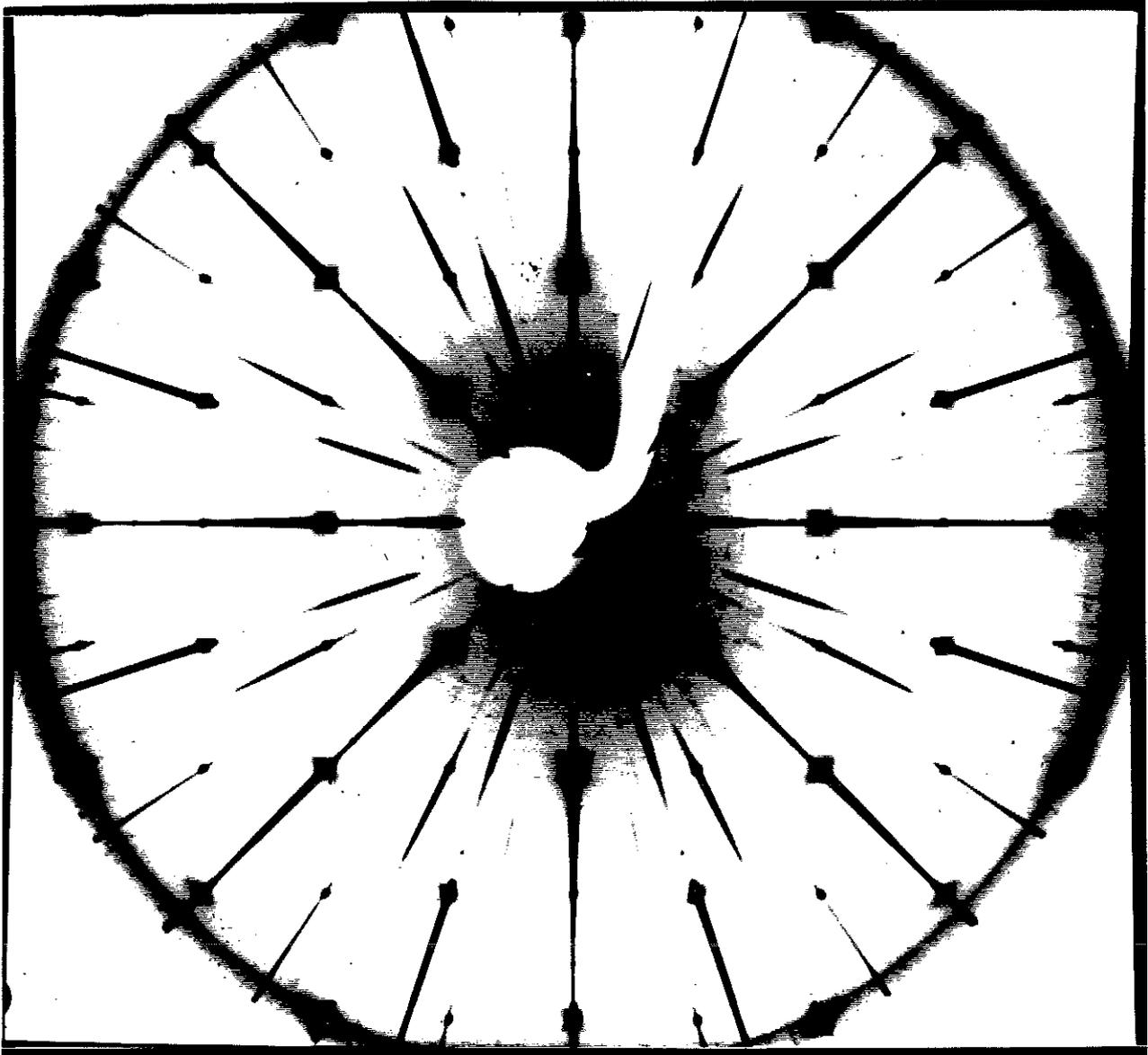


Fig. 1.

Cliché de diffraction de la zone [001] d'un monocristal de la phase 123(Co) oxydé et faiblement substitué ($\gamma \approx 0,04$). On observe des domaines de diffusion en forme de "cigares" orientés dans les directions $\langle 110 \rangle$, au pied de chacune des réflexions de Bragg. Un seul type de diffusion existe dans les rangées $\langle hh0 \rangle$, ces extinctions caractéristiques montrent que les modulations du champ de déplacements sont transverses.

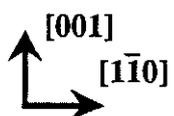
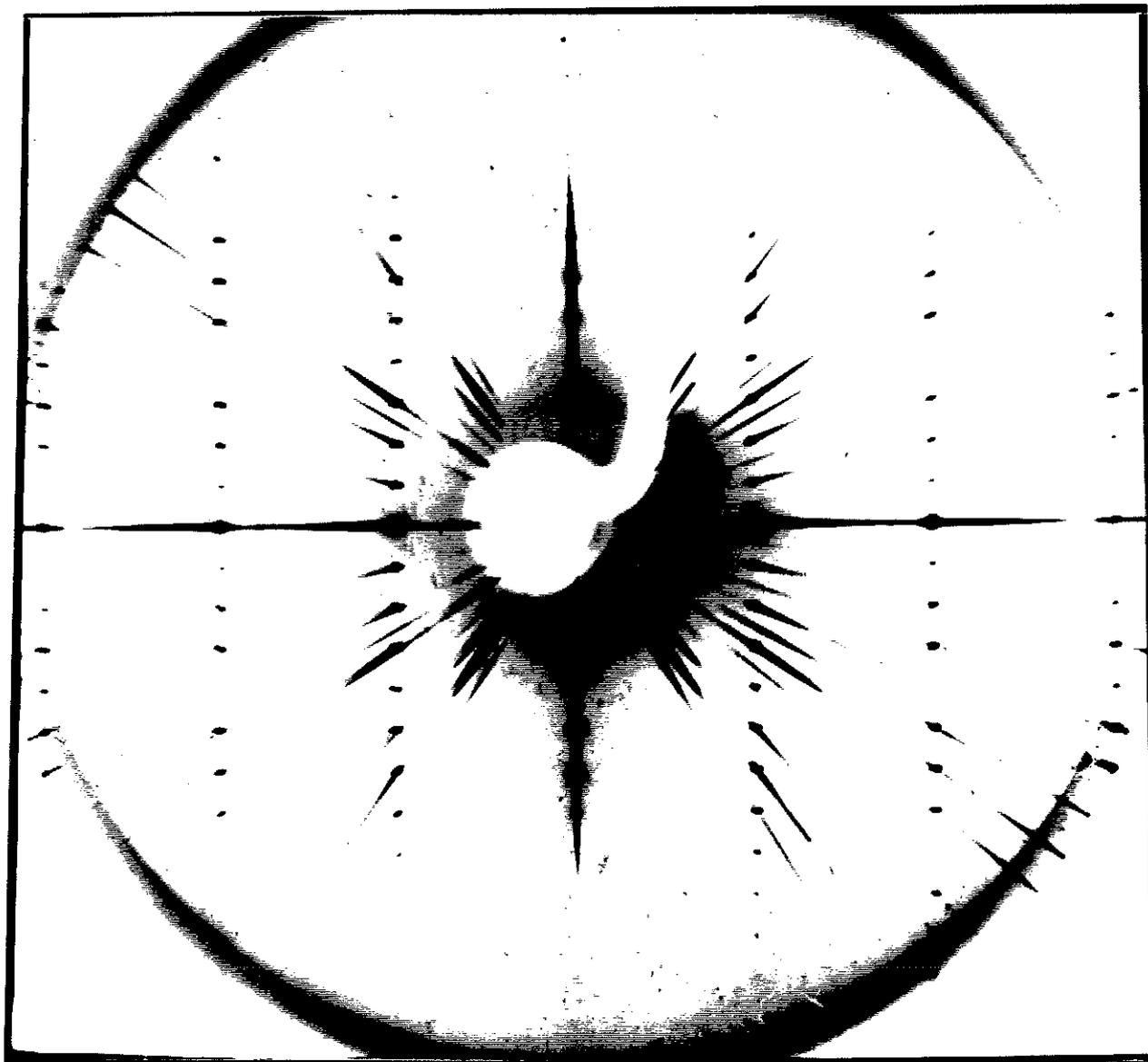


Fig. 3.

Cliché de diffraction de la zone $[110]$, du même monocristal de la phase $123(\text{Co})$ oxydé et faiblement substitué ($y \approx 0,04$).

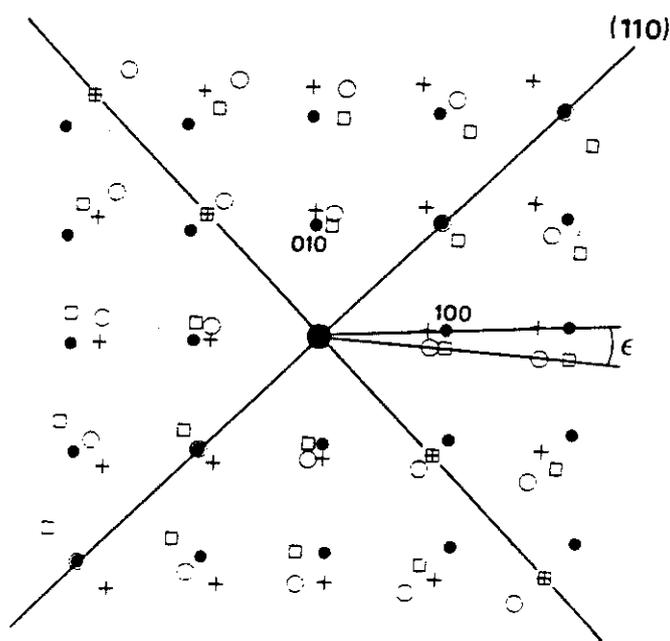


Fig. 2.

Schéma du plan (001) dans le réseau réciproque d'un monocristal de la phase 123 maclé. Les quatre symboles représentent les quatre individus de la macle. La diffusion observée sur le cliché de diffraction de la figure 1 présente une analogie avec la position des réflexions de Bragg.

La figure 1 montre également que l'intensité de la diffusion au pied des réflexions de Bragg, varie avec l'intensité des réflexions de Bragg. Il n'est pas possible d'affirmer que cette variation est proportionnelle, mais il est clair que la diffusion est d'autant plus intense que l'est la réflexion considérée. Ce résultat nous permet déjà d'exclure que la diffusion provienne uniquement d'un ordre à courte distance des atomes de cobalt sur les sites Cu1, car dans ce cas l'intensité de la diffusion serait quasi indépendante de la réflexion hkl (les atomes de cobalt sont en position proche de 000). La figure 3 montre le plan de diffraction (110) (axe de zone [110]), du monocristal étudié. Ce plan contient l'origine et les directions $[1\bar{1}0]$ et $[001]$. Conformément à la règle d'extinction nous n'observons aucune diffusion dans la direction $[1\bar{1}0]$. Autour des réflexions de forte intensité un halo de diffusion est à peine perceptible sur le cliché original, il indique que le "cigare" de diffusion (perpendiculaire au plan de diffraction) est présent. Notons que Balestrino *et al.* [3] ont étudié en diffraction électronique un monocristal de la phase 123 pollué par des atomes d'aluminium et présentant une transition supraconductrice à 92 K. Ils rapportent que la substitution induit une surstructure dans la direction $[001]$ qui conduit à doubler la maille. Avec tous les monocristaux étudiés par diffraction X nous n'avons jamais décelé de surstructure dans cette direction.

Nos observations montrent que tous les sous réseaux sont perturbés par le champ de déplacement, et par conséquent que tous les atomes de la maille contribuent à l'intensité de la diffusion observée. Pour démontrer ce résultat

repreons l'expression de l'intensité diffusée I_d en fonction des composantes de Fourier du champ de déplacement et des fluctuations de concentration (cf. annexe 1) :

$$I_d(\mathbf{q}) = N^2 \left| \sum_{\gamma=1}^{\nu} \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{\gamma}) [f_{\gamma} \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{q}\gamma} - \Delta f_{\mathbf{q}\gamma}] \right|^2 \quad (1)$$

Le carré du premier terme de (1) représente la contribution à l'amplitude de la diffusion diffuse provenant exclusivement des déplacements atomiques par rapport à leur position moyenne. Nous appellerons ce terme : **diffusion de Huang [4] généralisée [5]**. Le carré du second terme vient du désordre entre des atomes de facteur de diffusion différents. Enfin le terme croisé représente les interférences des ondes de diffusion, c'est aussi le terme d'effet de taille de Warren, Averbach et Roberts [6].

Si la contribution des fluctuations de concentrations à l'intensité diffusée est nulle ($f_{\gamma q}=0$) ou peut être négligée devant celle des déplacements et si d'autre part les composantes de Fourier du champ de déplacement sont indépendantes du sous réseau γ , c'est à dire que tous les atomes de la maille sont perturbés par les ondes de déplacements, alors l'intensité de la diffusion diffuse due aux déplacements seuls s'écrit :

$$I_d(\mathbf{q}) = N^2 |\bar{F}|^2 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{\mathbf{q}})^2 \quad (2)$$

où

$$\bar{F} = \sum_{\gamma=1}^{\nu} f_{\gamma} e^{i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}_{\gamma}}$$

est le facteur de structure moyen. L'équation (2) montre que lorsque tous les atomes de la maille sont soumis aux mêmes ondes de déplacements, l'intensité diffusée est proportionnelle au module carré du facteur de structure moyen.

Un examen attentif du cliché de diffraction (fig. 1) montre que les "cigares" de diffusion sont symétriques autour des réflexions $hh0$ conformément à l'expression (1) lorsque les déplacements sont transverses. En effet dans ce cas $|\mathbf{g} + \mathbf{q}| = |\mathbf{g} - \mathbf{q}|$, car les vecteurs \mathbf{g} et \mathbf{q} sont orthogonaux. Dans le cas où les déplacements sont longitudinaux, la diffusion n'existe autour des réflexions $hh0$ que si les vecteurs \mathbf{g} et \mathbf{q} sont parallèles et donc $|\mathbf{g} + \mathbf{q}| \neq |\mathbf{g} - \mathbf{q}|$. En conséquence l'intensité de la diffusion est asymétrique autour des réflexions. D'autre part nous pouvons également observer (du moins sur l'original de la fig. 1) que l'intensité et l'étendue des "cigares" de diffusion augmentent en fonction de l'ordre de la réflexion, conformément à

l'expression de l'intensité diffusée (1) qui contient le terme $g.R_{q\gamma}$. Dans le § suivant nous étudions plus précisément les profils de l'intensité de diffusion.

Notons enfin que d'autres expériences ont montré qu'aucune diffusion n'est observable avec des monocristaux issus du même "bain" que celui étudié mais qui n'ont pas été au préalable réoxydés. En conséquence nous pouvons affirmer que **les déplacements sont liés à la présence des atomes d'oxygène dans les plans Cu1**. Nous verrons dans la partie XII où nous donnons une interprétation générale de tous nos résultats, que ces déplacements peuvent être attribués à la formation de micro-domaines orthorhombiques et donc à l'ordre des atomes d'oxygène dans la structure. Cet ordre est fortement corrélé avec la position des atomes substituants.

VIII.3. UTILISATION DU RAYONNEMENT SYNCHROTRON POUR DETERMINER LE PROFIL DE L'INTENSITE DE LA DIFFUSION DIFFUSE AU PIED DES REFLEXIONS DE BRAGG.

Les mesures de l'intensité diffusée ont été réalisées au LURE (DCI) sur le poste de diffraction D23 en collaboration avec M. Bessière, E. Elkaim et S. Lefèbre. Les raisons qui ont motivé ces expériences sont l'analyse de la géométrie de la diffusion autour des réflexions de Bragg et l'étude des rapports I_{diff}/I_{Bragg} . Nous montrons notamment que la diffusion "près" des réflexions de Bragg varie en $1/q^2$, et que l'intensité de la diffusion augmente en fonction de l'ordre de la réflexion conformément à l'expression (1).

VIII.3.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'expérience consiste à mesurer dans le réseau réciproque l'intensité diffusée par le monocristal. Elle requiert l'utilisation d'un rayonnement monochromatique d'un diffractomètre quatre cercles, qui permet d'orienter l'échantillon, et enfin d'un système de détection. Les détails du dispositif expérimental construit par M. Bessière *et al.* [7] sont donnés dans la thèse de G. Bessenay [8]. La calibration en énergie est effectuée en mesurant le seuil d'absorption d'une feuille de cuivre. Le monochromateur à deux cristaux de Si (111) conduit à une résolution en énergie de quelques eV pour les longueurs d'onde utilisées comprises entre 1 et 2 Å.

Le goniomètre, dont le plan de diffraction $\omega-2\theta$ est vertical de façon à garder un facteur de polarisation constant et égal à 1, est équipé de deux systèmes de fentes. Le premier, en amont de l'échantillon permet de limiter la taille du faisceau. Le second en aval a pour but d'éliminer les diffusions parasites. De façon à limiter l'absorption et la diffusion par l'air, le trajet du rayonnement X est effectué dans un vide primaire.

L'intensité du rayonnement X diffusé est mesurée par un détecteur solide de silicium dopé au lithium. Un analyseur monocanal permet de sélectionner une fenêtre en énergie centrée sur l'énergie du rayonnement.

Nous avons mesuré divers profils de raies suivant les 3 directions $[110]$, $[\bar{1}\bar{1}0]$ et $[001]$. Les résultats présentés ici pour $\lambda=1,384 \text{ \AA}$ (8958 eV) portent sur les réflexions 110, 220, 330 et 006, qui sont un échantillon représentatif de nos observations.

VIII.3.2. RESULTATS

Les figures 3 a, b ; 4 a, b correspondant respectivement aux réflexions 220, 330 confirment que la diffusion est anisotrope dans le plan (001). Le pied des raies est nettement plus large dans la direction $[\bar{1}\bar{1}0]$ (balayage en ω , perpendiculairement au vecteur g de diffraction) que dans la direction $[110]$. (balayage en $\omega-2\theta$, parallèlement au vecteur g de diffraction). **Remarque** : sur ces figures l'intensité des raies n'est pas normalisée par le facteur de structure et par conséquent les intensités des réflexions d'indices différents ne sont pas comparables.

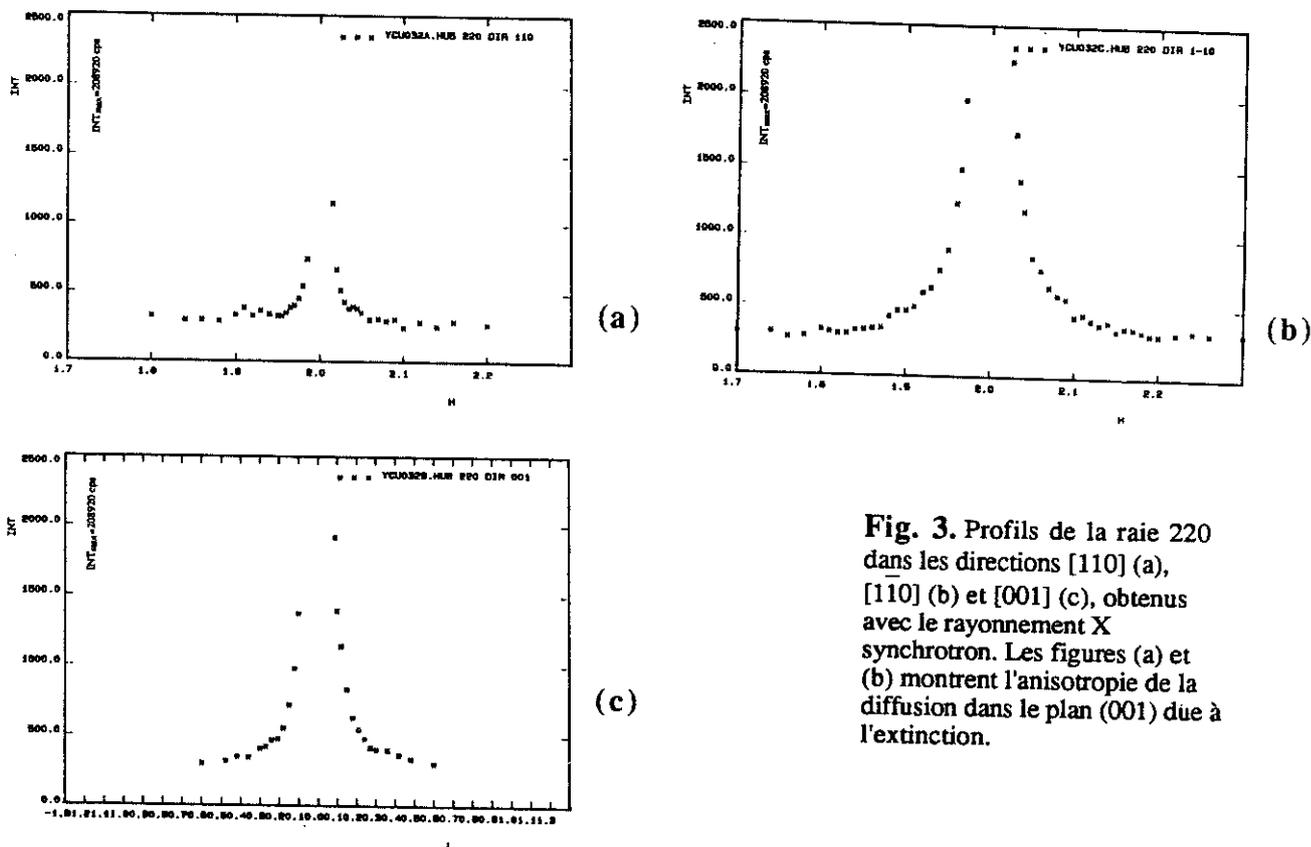
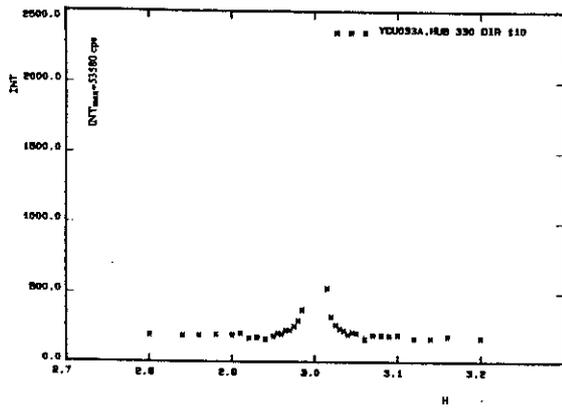
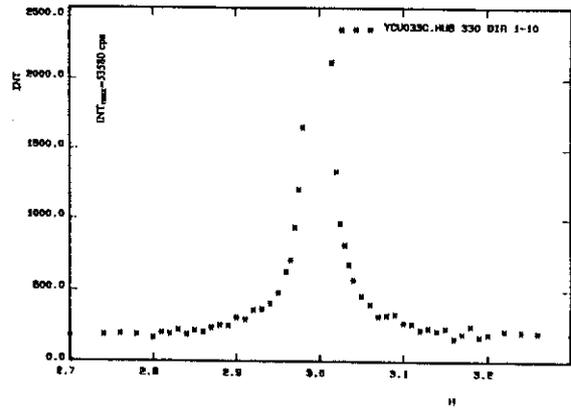


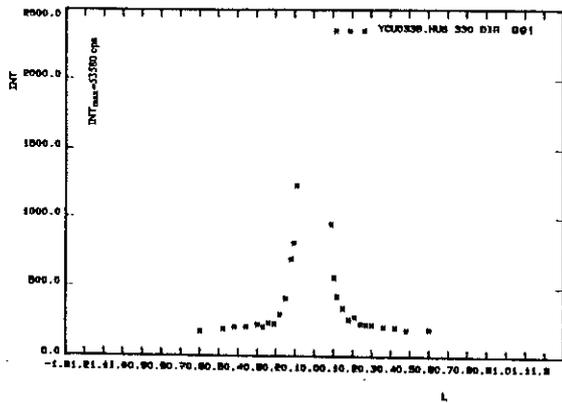
Fig. 3. Profils de la raie 220 dans les directions $[110]$ (a), $[\bar{1}\bar{1}0]$ (b) et $[001]$ (c), obtenus avec le rayonnement X synchrotron. Les figures (a) et (b) montrent l'anisotropie de la diffusion dans le plan (001) due à l'extinction.



(a)

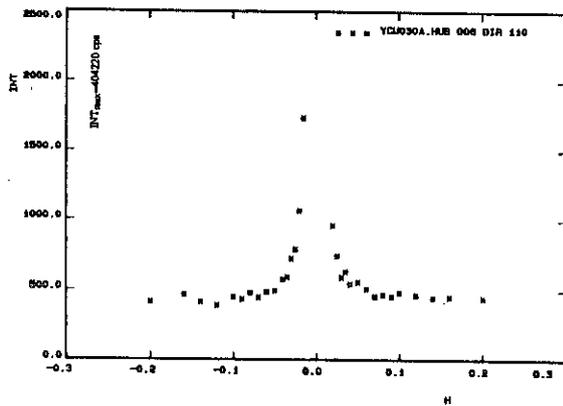


(b)

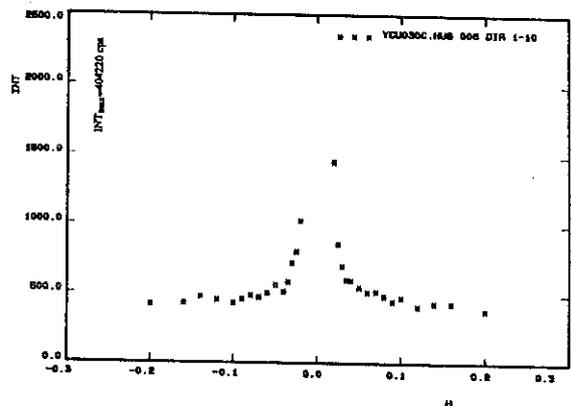


(c)

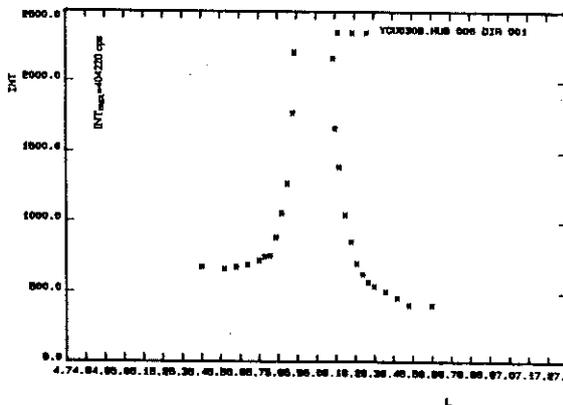
Fig. 4. Profils de la raie 330 dans les directions [110] (a), [110] (b) et [001] (c), obtenus avec le rayonnement X synchrotron. Les figures (a) et (b) montrent l'anisotropie de la diffusion dans le plan (001) due à l'extinction.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Profils de la raie 006 dans les directions [110] (a), [110] (b) et [001] (c), obtenus avec le rayonnement X synchrotron.

L'expression (2) montre que l'intensité diffusée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Pour comparer les profils de la diffusion en fonction de $|g|$ il est donc nécessaire de diviser les intensités par le module carré du facteur de structure correspondant. Ce facteur est estimé en calculant l'intensité intégrée. Notons que l'absorption de chaque réflexion et celle de la diffusion correspondante sont quasiment identiques, le rapport I_{diff}/I_{Bragg} n'est donc pas affecté par le terme d'absorption. D'autre part les intensités normalisées ont été corrigées du bruit de fond. Celui-ci est modélisé par une droite calculée à partir des valeurs de part et d'autre du profil. Dans le cas d'une modulation purement transverse de vecteur d'onde q , se propageant dans la direction $[110]$, l'intensité normalisée de la diffusion autour des réflexions $hh0$ est donnée par l'expression simplifiée :

$$I_d(q) \propto (g \cdot R_q)^2 \quad (3)$$

En conséquence I_d est directement proportionnelle aux carrés des modules de g et R_q . Historiquement, K. Huang [4] a démontré pour la première fois en 1947 dans le cas d'un milieu élastiquement isotrope, déformé par un centre de dilatation (un défaut qui modifie le volume de la maille, non pas la symétrie) que l'intensité diffusée près des réflexions de Bragg suit une loi en $1/q^2$. Parmi les centres de dilatation les plus courants nous trouvons les défauts ponctuels (atomes de substitution, inclusions cohérentes) et les déplacements qui accompagnent des fluctuations de composition. La diffusion de Huang, près des réflexions de Bragg, provient de la lente variation des déplacements loin des défauts. La théorie de l'élasticité qui peut être appliquée montre que l'intensité diffusée suit une loi en $1/q^2$. Plus généralement ce résultat est valable quel que soit le champ de déplacements **pourvu que la théorie de l'élasticité soit applicable, c'est à dire dans le cas de grandes périodes de modulation [9] ou encore dans le réseau réciproque, pour les petites valeurs du module de q** . Les défauts ne sont plus seulement des centres de dilatation (déplacements longitudinaux) mais par exemple des inclusions cohérentes dont la symétrie diffère de celle de la matrice et pouvant entraîner des déplacements à caractère transverse [10, 11]. Alors que les courbes d'iso-intensité diffusée peuvent être très différentes la dépendance en q est la même.

Nous montrons dans la suite de l'exposé pour le composé étudié que l'intensité de la diffusion aux pieds des réflexions 110 , 220 et 330 dans la direction $[1\bar{1}0]$ décroît en $1/|q|_{[1\bar{1}0]}^2$ et que l'intensité de la diffusion pour une même valeur de q est proportionnelle au carré du module de g .

L'origine des vecteurs q correspond au centre de gravité de la réflexion de Bragg considérée. Dans le cas général $q=q_1a^*+q_2b^*+q_3c^*$, ou a^* , b^* et c^* sont les vecteurs de base du réseau réciproque. Dans le plan de cote 0 le module de q dans la direction $[1\bar{1}0]$, $q_{[1\bar{1}0]}$, est

égal à $q_1\sqrt{2}a^*$. La figure 6 montre les profils normalisés des réflexions 110, 220 et 330 dans les directions $[1\bar{1}0]$ en fonction de $q_{[1\bar{1}0]}$. On peut observer que l'intensité de la diffusion augmente en fonction de l'ordre de la réflexion. Sur la figure 7 nous avons représenté l'évolution de l'intensité pour $q_{[1\bar{1}0]} < 0$ et $q_{[1\bar{1}0]} > 0$, en fonction de $1/q^2_{[1\bar{1}0]}$. Nous observons que cette évolution de part et d'autre des profils est une fonction linéaire de $1/q^2_{[1\bar{1}0]}$. Dans le cas de déplacements transverses l'intensité de la diffusion en passant de $q_{[1\bar{1}0]} < 0$ à $q_{[1\bar{1}0]} > 0$ est en toute rigueur symétrique. La figure 7 montre quelques écarts qui ne sont pas systématiques d'une réflexion à l'autre. Tenant compte de cette dernière remarque, l'interpolation linéaire pour une réflexion donnée est calculée à partir des valeurs de l'intensité obtenues pour $q_{[1\bar{1}0]} < 0$ et $q_{[1\bar{1}0]} > 0$. La figure 7 montre également que pour une même valeur de $q_{[1\bar{1}0]}$ l'intensité de la diffusion augmente en fonction de l'ordre de la réflexion. Théoriquement (expression (3)) l'intensité est proportionnelle au carré de $g_{[1\bar{1}0]}$. En conséquence, pour une valeur de $q_{[1\bar{1}0]}$ donnée, l'intensité de la diffusion est multipliée par 4 et 9 en passant de la réflexion 110 à 220 et de 110 à 330 respectivement. Nous pouvons vérifier sur la figure 7 que les ordres de grandeur des rapports obtenus sont corrects.

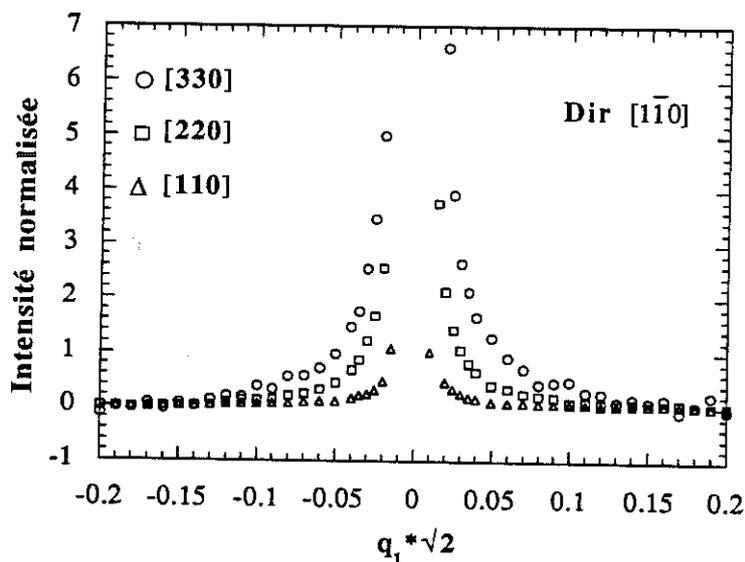


Fig. 6. Profils normalisés des réflexions 110, 220 et 330 dans la direction $[1\bar{1}0]$ en fonction $q_{[1\bar{1}0]}$. L'intensité de la diffusion augmente en fonction de l'ordre de la réflexion.

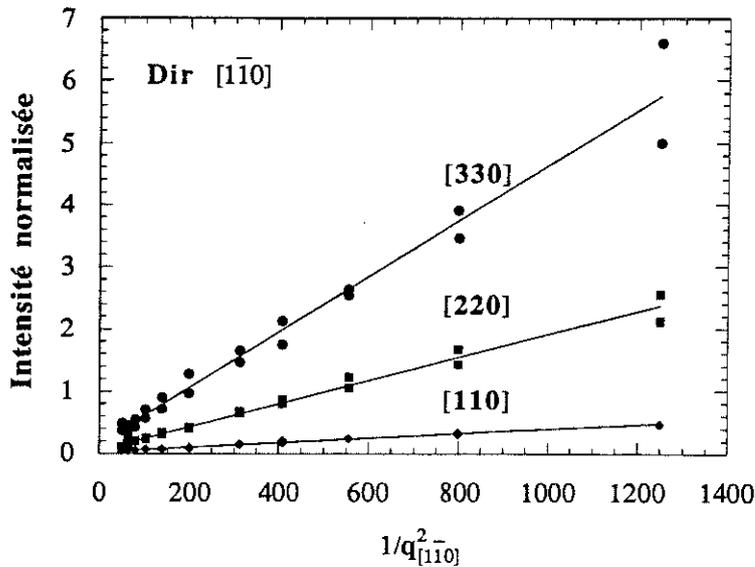


Fig. 7. Profils normalisés des réflexions 110, 220 et 330 dans la direction $[1\bar{1}0]$ en fonction $1/q^2_{[110]}$.

VIII.4. CONCLUSION

Par des expériences de diffraction X sur des monocristaux de la phase 123(Co) faiblement substitués, nous avons mis en évidence des "cigares" de diffusion diffuse observables aux pieds des réflexions de Bragg. Nous avons montré quantitativement que la diffusion résulte d'un champ de déplacements transverses de tous les atomes de la maille. Nous avons également souligné que la géométrie de la diffusion présente une analogie avec la position des réflexions de Bragg pour un cristal maclé (4 individus). Dans le plan de cote 0 du réseau réciproque l'évolution des clichés est continue, en de la diffraction des 4 individus de la macle jusqu'à la diffusion observée lorsque la symétrie est macroscopiquement quadratique. Nous interprétons la diffusion comme résultant de l'existence de micro-domaines orthorhombiques. Ceux ci, de façon à minimiser l'énergie élastique du système s'ordonnent partiellement dans les directions $\langle 110 \rangle$. Dans leur arrangement mutuel, les orientations relatives des micro-domaines se déduisent "périodiquement" par la relation de macle. La diffusion traduit l'existence de la relation de macle qui gouverne l'orientation de micro-domaines orthorhombiques. Le "micro-maclage" peut s'exprimer dans ce cas comme la superposition d'ondes de déplacements transverses de tous les atomes de la maille (cf. partie XII).

[1] M.J. Buerger, "the precession method in x-ray crystallography", John Wiley and Sons, Inc, New York.

-
- [2] M.J. Whelan, "Dynamical theory of electron diffraction" dans "Diffraction and Imaging Techniques in Material Science" édité par S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt (1978), vol 1, p. 45.
- [3] G. Balestrino, S. Barbanera, A. Paoletti, P. Paroli, M. Vittori Antisari, Phys. Rev. B **38**, (1988), 6609.
- [4] K.H. Huang, Proc. Royal. Soc.A **190**, (1947), 102
- [5] Généralement dans la littérature la diffusion de Huang est restreinte aux régions proches des réflexions de Bragg. C'est à dire la diffusion qui est créée par des petits déplacements qui varient lentement (cas des ondes longues).
- [6] B.E. Warren, B.L. Averbach, B.W. Roberts, J. Appl. Phys. **22**, (1951), 1493
- [7] M. Bessière, G. Bessenay, J. Frouin, M. Jouvin, S. Lefebvre, Nucl. Inst. and Meth. A**261**, (1987), 591.
- [8] G. Bessenay, Thèse de docteur ingénieur, Université Pierre et Marie Curie (1986).
- [9] A.G. Khachaturyan, Soviet Physics Crystallography **10**, (1966), 383.
M.A. Krivoglaz, "Théorie de la diffusion des rayons X et des neutrons thermiques par les cristaux réels", (1969), Masson et Cie, Edts.
H. Trinkaus, Phys. Status. Solidi. (b) **51**, (1972), 307.
P.H. Dederichs, Phys. Rev. B **4**, 1971, 1041.
- [10] A.G. Khachaturyan, M.P. Usikov, Phys. Status. Solidi. **23**, (1967), 745.
- [11] I.M. Robertson, C.M. Wayman, Phil. Mag. A **48**, 1983, 629.

PARTIE IX
DETERMINATION DE L'ENVIRONNEMENT ATOMIQUE LOCAL DES
ATOMES DE COBALT DANS LES COMPOSES $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$.
EXAFS.

IX.1. INTRODUCTION

Nous avons entrepris des expériences d'absorption X au seuil K de l'atome de cobalt pour préciser localement les valeurs de certains paramètres structuraux tels que les nombres de coordination ou les distances métal-ligande, qu'il est impossible d'extraire des informations moyennées que donnent les techniques de diffraction. Le but ultime était de déterminer l'(es) espèce(s) chimique(s) de l'élément cobalt substitué aux atomes de cuivre dans les plans Cu1 des composés substitués ^{123}Co oxydés et réduits. **L'étude quantitative des oscillations du coefficient d'absorption atomique permet de déterminer la stéréochimie radiale de l'absorbeur.** Nous avons plus particulièrement étudié des échantillons faiblement substitués ($0 < y \leq 0,06$) pour lesquels les seuils d'absorption K du cobalt et les spectres EXAFS ont été enregistrés en mode fluorescence sur le poste EXAFS 4 au LURE. Les expériences d'absorption X ont été réalisées en collaboration avec F. Baudalet, E. Dartyge, A. Fontaine, H. Tolentino et G. Tourillon (LURE, Orsay).

IX.2. EXAFS (EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE).

IX.2.1. BREF HISTORIQUE ET DEFINITIONS.

Il est important, même pour un utilisateur, de ne pas négliger l'histoire des sciences. Le lecteur trouvera dans le premier chapitre de la thèse de A. Michalowicz [1] une brève revue des principales étapes de l'interprétation et de l'utilisation de l'EXAFS, ainsi qu'une abondante bibliographie. Les références [2], [3], [4] et [5] renvoient plus particulièrement à quelques publications pour une introduction à la théorie et à la pratique de l'EXAFS. Cette thèse étant une des premières du Laboratoire de Cristallographie contenant des études d'EXAFS, nous insisterons plus particulièrement sur la procédure d'analyse des spectres.

Rappelons que la découverte des structures fines du coefficient d'absorption au delà du seuil K du chrome et du phosphore par Fricke [6] remonte à l'année 1920. Entre 1931 et 1932 Krönig [7] donne deux interprétations. Une pour les cristaux, fondée sur la théorie des bandes dans les solides où les distorsions de la densité d'états finaux par un potentiel périodique sont supposées être à l'origine des modulations (théorie fondée sur l'existence d'un ordre à grande distance (LRO)). Une autre pour les molécules, qui tient compte des interférences de l'onde électronique primaire sortant de l'atome central excité avec les ondelettes rétrodiffusées par les atomes voisins. La théorie moléculaire qui fût ensuite développée par H. Petersen [8] est fondée sur l'idée que les processus physiques conduisant aux modulations de la section efficace d'absorption sont locaux (SRO). L'interprétation de Krönig pour les cristaux fût généralement admise par la communauté scientifique mais le débat entre les tenants de l'une (LRO) ou l'autre (SRO) conception dura quelques 40 années. En 1971 Lytle, Stern et Sayers [9, 2] fondent l'analyse moderne des structures fines au delà du seuil d'absorption, et donnent la formulation de la théorie dans le cadre de l'approximation des ondes planes et de la rétrodiffusion simple, rejetant définitivement la théorie fondée sur l'existence d'un ordre à grande distance. Il mettent en évidence l'importance de la transformée de Fourier du signal EXAFS **qui donne la distribution atomique radiale autour de l'absorbeur. L'EXAFS est en cela une sonde sélective de l'environnement atomique radial d'un élément choisi.**

Une expérience d'absorption X consiste à mesurer le coefficient d'absorption μ_0 dans un domaine d'énergie autour d'un seuil caractéristique de l'un des éléments du matériau étudié. L'existence d'un seuil est mis en évidence par une brutale remontée de la valeur du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie et correspond au transfert par effet photoélectrique d'un électron des couches profondes (K, L_{2,3}, M_{4,5}) dans l'état fondamental vers des états inoccupés dans l'état excité (préseuil, seuil) ou vers le continuum (XANES, EXAFS). Avant le seuil où l'énergie des photons X est inférieure à l'énergie d'ionisation de la couche considérée, l'absorption est due aux autres couches électroniques de l'atome et/ou aux autres éléments constitutifs du matériau. Loin des seuils, l'absorption est décrite par la loi empirique de Victoreen : $\mu_0(\lambda) = \alpha\lambda^4 + \beta\lambda^3$ [10] (où λ est la longueur d'onde du rayonnement). Dans la région du XANES l'énergie cinétique du photoélectron est faible et le libre parcours moyen est important ($>10\text{\AA}$), de fait la diffusion multiple n'est pas négligeable. Le domaine de l'EXAFS est celui où les contributions de la diffusion multiple à l'amplitude de l'onde du photoélectron peuvent être négligées. La limite (floue) entre la région du XANES et de l'EXAFS est située autour de 30 à 40 eV au delà du saut d'absorption. L'EXAFS peut s'étendre jusqu'à 1000 ou 2000 eV au delà du seuil. Un moyen expérimental de distinguer approximativement ces deux régions est de calculer la dérivée du spectre d'absorption. Le domaine où cette fonction est "presque nulle" est celui de l'EXAFS. **Dans le domaine de l'EXAFS le coefficient d'absorption présente des modulations d'amplitude qui sont caractéristiques de**

l'environnement atomique de l'absorbeur. Si l'échantillon étudié est sous forme gazeuse aucune modulation n'est visible, l'absorption est dite "atomique" car elle provient d'atomes isolés. Nous présentons dans le paragraphe suivant quelques éléments de la théorie de l'EXAFS.

IX.2.2. FORMULATION MATHÉMATIQUE DE L'EXAFS.

Le coefficient d'absorption linéaire $\mu(h\nu)$, d'un faisceau monochromatique d'énergie $h\nu$, par un matériau d'épaisseur x , est macroscopiquement défini lors d'une expérience d'absorption (X ou autres) en transmission, comme étant le coefficient de proportionnalité entre la variation infinitésimale de l'intensité du rayonnement $dI = I(x+dx) - I(x)$ et le produit de l'intensité $I(x)$ par dx (fig. 1). L'intensité transmise I_t en fonction de l'intensité I_0 du rayonnement incident de $\mu(h\nu)$ et de x est alors donnée par l'expression :

$$I_t = I_0 \exp(-\mu x)$$

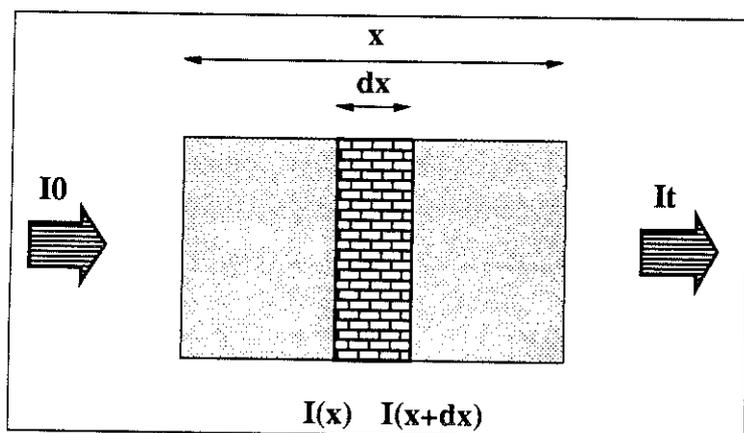


Fig. 1. Définition du coefficient d'absorption linéaire d'un rayonnement d'intensité I_0 , par un matériau d'épaisseur x . $dI = -I(x)\mu(h\nu)dx$. I_t est l'intensité du rayonnement transmis.

D'un point de vue atomique le coefficient $\mu(h\nu)$ est simplement relié aux sections efficaces d'absorption σ_a des atomes présents dans le matériau :

$$\mu(h\nu) = \sum_a c_a \rho \frac{N_{av}}{m_a} \sigma_a$$

où

c_a est la concentration d'atomes a dans le matériau (fraction de masse), ρ la masse volumique du matériau, N_{av} le nombre d'Avogadro et m_a la masse molaire de l'atome a . La

section efficace d'absorption atomique est donnée par la règle d'or de Fermi qui s'écrit dans le cadre de l'approximation dipolaire :

$$\sigma(h\nu) = 4\pi^2 \alpha h\nu \sum_f |\langle f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu)$$

où

$\alpha = 1/137$ est la constante de structure fine ; $|f\rangle$ est la fonction d'onde décrivant l'état final de l'électron éjecté de l'atome ; $|i\rangle$ est la fonction d'onde de l'électron dans l'état initial, très localisée dans le cas d'un niveau profond ; $\mathbf{e} \cdot \mathbf{r}$ est l'hamiltonien d'interaction dans l'approximation dipolaire ; \mathbf{e} est la polarisation électrique du rayonnement incident et $\delta(E_f - E_i - h\nu)$ est une fonction "delta" qui exprime la conservation de l'énergie. Le carré du module de l'élément de matrice qui intervient dans la règle d'or de Fermi mesure la probabilité de transition vers l'état final.

La fonction d'onde finale du photoélectron résulte de la superposition de l'onde émise par l'absorbeur et de toutes les ondelettes rétrodiffusées par les atomes proches voisins, les oscillations du coefficient d'absorption au delà du seuil en fonction de l'énergie du rayonnement incident, sont dues aux variations de l'état final du photoélectron dans la "région" de l'atome central (processus local). Si les interférences sont constructives le coefficient d'absorption est maximum, au contraire si les interférences sont destructives il est minimum (Fig2).

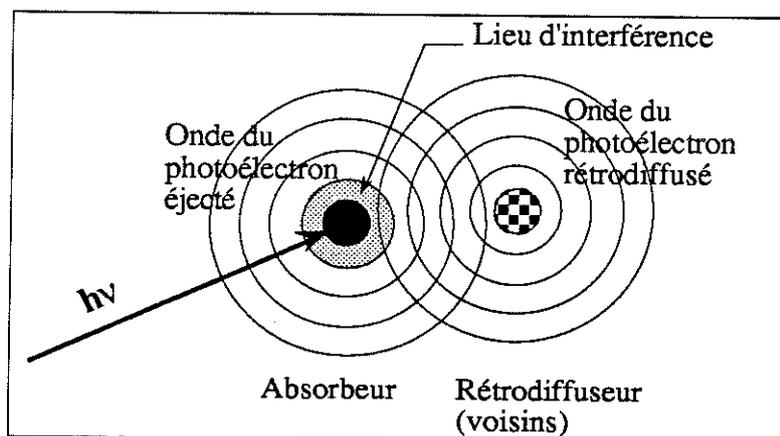


Fig. 2. Schéma des interférences entre l'onde du photoélectron émise par l'atome central (absorbeur) et les ondes rétrodiffusées par les atomes proches voisins. Les oscillations du coefficient d'absorption résultent des variations de la fonction d'onde finale du photoélectron au niveau de l'absorbeur.

Dans un modèle où seuls sont pris en compte les trajets "aller-retour directs" entre l'atome central et les rétrodiffuseurs (dans le domaine de l'EXAFS l'hypothèse de la diffusion simple est supposée satisfaite) la composante oscillante $\chi(k)$ du coefficient d'absorption $\mu(k)$ autour de la valeur atomique $\mu_1(k)$ est une somme de sinusoides amorties. Le produit $k\chi(k)$ est donné par l'expression [11] :

$$k\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{R_i^2} \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp\left(-\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right) |f_i(\pi, k)| \sin(2kR_i + 2\delta_1(k) + \varphi_i(k)) \quad (1)$$

où

∴ k est le nombre d'onde du photoélectron. Dans le domaine de l'EXAFS l'énergie cinétique du photoélectron est suffisante pour qu'il puisse être assimilé à un électron libre ($E_c > 25\text{eV}$). E_c est donc égale à la différence entre l'énergie du rayonnement incident et l'énergie de liaison E_0 (énergie d'ionisation) de la couche considérée :

$$E_c = h\nu - E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{8\pi^2 m_e} \text{ et } k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{\hbar^2} (h\nu - E_0)} = 0,512\sqrt{E - E_0} \text{ (eV)}$$

E_0 correspond au bas de la bande conduction, supposée parabolique. Le premier point d'inflexion sur la discontinuité d'absorption correspond à peu près au bas de la bande de conduction pour un isolant et au niveau de Fermi pour un métal mais les structures du seuil ne permettent pas de déterminer précisément la valeur de E_0 . Dans la pratique cette valeur est choisie un peu arbitrairement sur la discontinuité et E_0 est traitée comme un paramètre ajustable.

∴ S_0^2 est un terme de réduction dû aux effets multiélectroniques [12, 13].

∴ N_i est le nombre de rétrodiffuseurs de type i à la distance R_i .

∴ $|f_i(\pi, k)|$ est l'amplitude de rétrodiffusion des atomes à la distance R_i . (Cette notation suppose un seul type d'atomes dans la couche considérée).

∴ σ_i^2 est le facteur de Debye Waller, qui tient compte des fluctuations de distances (thermiques et/ou statiques) dans le cadre de l'approximation gaussienne.

∴ $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen de l'électron et rend compte des pertes inélastiques, il dépend des structures électroniques de l'absorbant et des voisins. Il est limité par les diffusions avec les autres électrons, les interactions avec les phonons et les impuretés. Ce terme est fondamental car dans le domaine de l'EXAFS il n'est que de quelques Angströms et il limite l'espace sondé par le photoélectron à une ou deux couches autour de l'absorbant. C'est pour cette raison que l'EXAFS est une sonde très locale de la structure autour de l'atome absorbant. $\lambda(k)$ dont la forme est "universelle" pour tous les matériaux [14], peut être décrit par l'expression :

$$\lambda(k) = \frac{1}{\Gamma} \left[\left(\frac{\eta}{k} \right)^4 + k \right]$$

où Γ et η sont le plus souvent pris égaux à 1 \AA^{-2} et $3,1 \text{ \AA}^{-5/4}$ respectivement [15]. Le paramètre η est introduit pour décrire la courbure du libre parcours moyen à bas k .

$\therefore \delta_1(k)$ est le déphasage de l'atome absorbeur. (Le facteur 2 dans l'expression (1) vient du fait que le photoélectron est d'abord éjecté puis rétrodiffusé au centre de l'atome absorbeur).

$\therefore \varphi_i(k)$ est le déphasage introduit au cours de la rétrodiffusion par les atomes voisins i (argument du facteur de diffusion).

Il est facile de constater que la transformée de Fourier de l'expression (1) donne pour chaque terme sinusoïdal, c'est à dire chaque couche d'atomes identiques à la distance R_i , un pic dont l'amplitude est proportionnelle au nombre d'atomes rétrodiffuseurs dans la couche. Ce pic est toutefois centré sur une distance interatomique inférieure de quelques dixièmes d'Angströms ($0,2$ à $0,5 \text{ \AA}$) à la vraie distance R_i , à cause du terme de déphasage $2\delta_1(k) + \varphi_i(k)$ qui est en première approximation une fonction linéaire de k .

Dans l'expression (1) interviennent trois types de paramètres, qu'il est pratique de diviser en deux groupes. Les paramètres atomiques ($|f_i(\pi, k)|$, $2\delta_1(k) + \varphi_i(k)$) et électroniques (S_0^2 , $\lambda(k)$) d'une part, et les paramètres structuraux (N_i , R_i et σ_i) d'autre part. La connaissance des premiers permet la détermination des seconds et réciproquement. L'utilisateur de l'EXAFS qui désire le plus souvent connaître les paramètres structuraux relatifs à une couche donnée dans un composé inconnu a deux possibilités : soit utiliser les termes de phase $2\delta_1(k) + \varphi_i(k)$ et d'amplitude $|f_i(\pi, k)|$ calculés pour le couple absorbeur-rétrodiffuseur considéré [16, 17], soit extraire ces termes d'une monocouche dont il connaît par ailleurs les paramètres N , R et σ . Nous exposerons plus en détail ces possibilités dans les § suivants.

IX.2.3. TRAITEMENT DU SIGNAL EXAFS.

L'analyse finale des données a été réalisée avec la chaîne de programme "EXAFS pour le Macintosh" (EXAFS/Mc) développée par A. Michalowicz au LURE [18]. Cet ensemble de programmes est dorénavant accessible sur les ordinateurs Macintosh du laboratoire de Cristallographie. Le traitement des données consiste en une succession d'étapes qui sont décrites très précisément dans le cours de l'école du CNRS à Garchy consacré à l'EXAFS [18] et dans la thèse de A. Michalowicz [1] où les difficultés du traitement sont clairement exposées. Une notice d'emploi est également disponible. En conséquence nous rappellerons assez brièvement le déroulement du travail d'analyse en notant les options que nous avons utilisées et en insistant sur les difficultés que nous avons pu rencontrer. La figure 3 représente schématiquement l'organigramme d'une analyse.

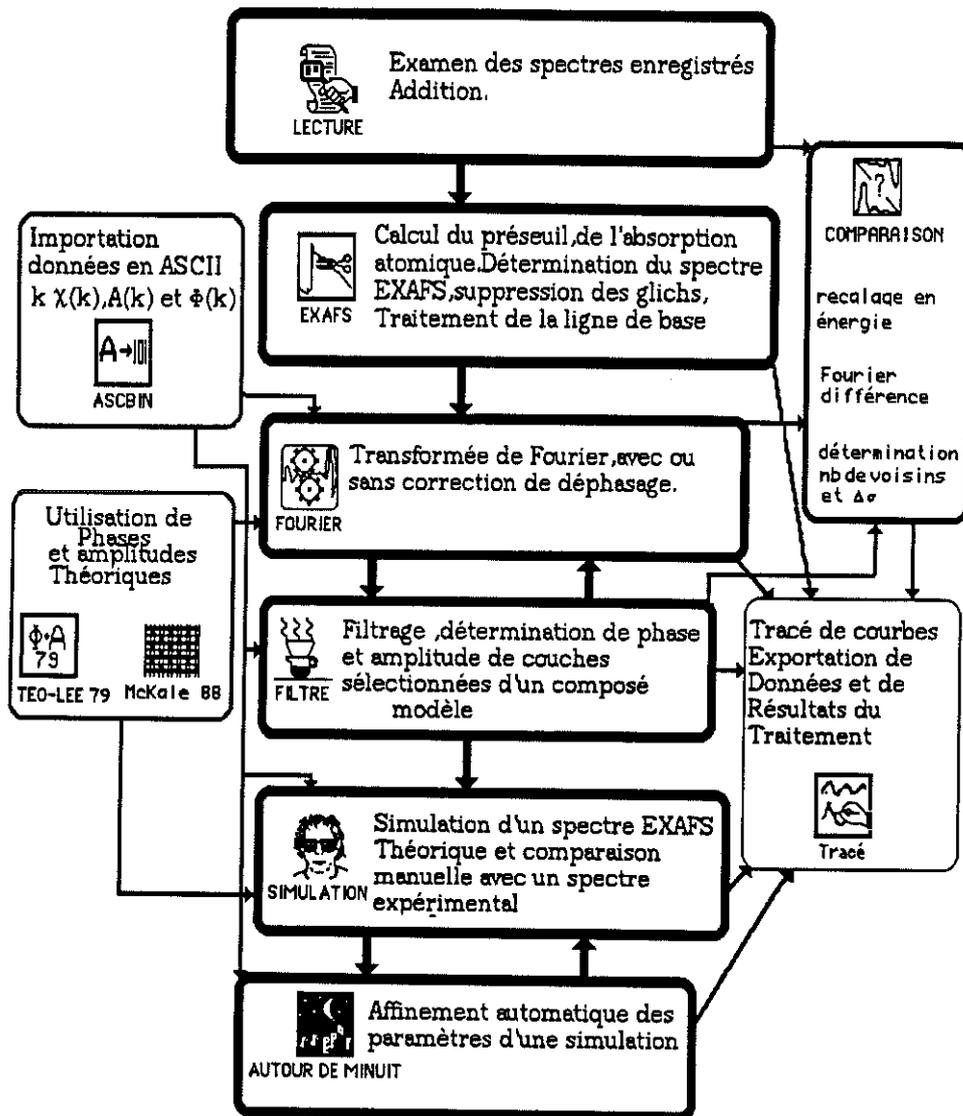


Fig. 3.

Organigramme des tâches à effectuer pour l'analyse des signaux EXAFS avec la chaîne de programme EXAFS/Mc [1]. (chacune des applications est représentée par son icône).

IX.2.3.1. LECTURE

Le plus souvent pour améliorer le rapport signal/bruit plusieurs acquisitions du même seuil sont réalisées (I, I_0). Le programme lecture permet de lire les différents enregistrements, de les examiner et de les comparer (possibilité de "zoomer" les spectres), de sélectionner pour les additionner ceux qui ne présentent pas d'évidentes anomalies et enfin de calculer l'absorption. Le coefficient d'absorption est donné par :

$$\mu(E) = \log \left(\frac{\sum I_0(E)}{\sum I(E)} \right) \text{ (cumul des spectres)}$$

dans le cas de spectres mesurés en **transmission** et par :

$$\mu(E) = \frac{\sum I_f(E)}{\sum I_0(E)}$$

dans le cas de spectres mesurés en **fluorescence**.

(Nous donnons dans le § IX.3. la justification du calcul du coefficient d'absorption dans le cas d'un enregistrement en mode fluorescence).

IX.2.3.2. EXTRACTION ET NORMALISATION DU SIGNAL EXAFS.

Cette deuxième étape de l'analyse avec le programme "EXAFS", consiste à extraire du spectre d'absorption le signal EXAFS défini par :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)} \quad (\text{fig. 4})$$

où $\mu(E)$ est le spectre d'absorption mesuré, $\mu_0(E)$ est une fonction qui représente le fond continu et qui est souvent une extrapolation à tout le domaine en énergie de l'absorption de l'échantillon avant seuil (préseuil), $\mu_1(E)$ est l'absorption atomique qui serait celle d'un gaz de l'élément absorbant (donc dépourvue d'oscillations). Seul $\mu(E)$ est connu expérimentalement il faut donc déterminer par le calcul $\mu_1(E)$ et $\mu_0(E)$. Dans un premier temps il est préférable de "nettoyer" le spectre d'absorption qui peut présenter des anomalies comme des "glichs" ou des points aberrants. Un "gliche" est identifiable comme tel par sa présence à la fois sur I et I_0 . Il résulte de réflexions de Bragg parasites se produisant sur le monochromateur au même angle que la réflexion utile.

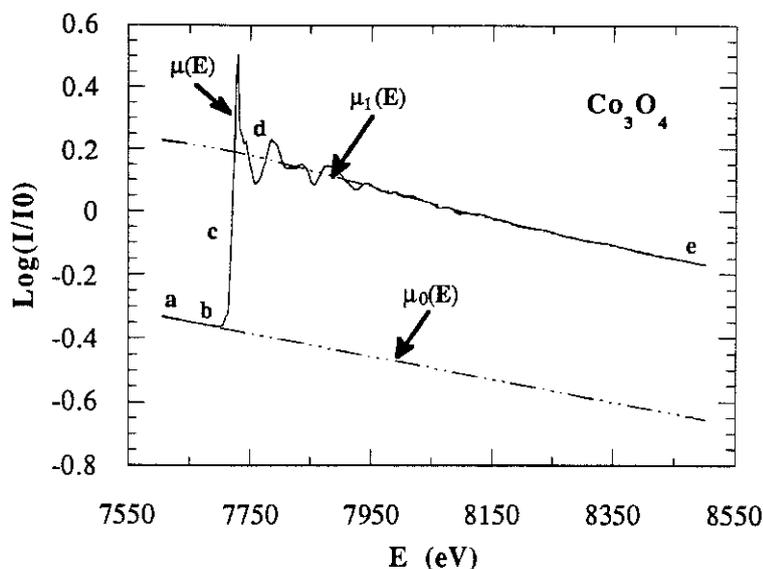


Fig. 4. Spectre d'absorption au seuil K de l'élément cobalt dans Co_3O_4 . Structure du seuil.

Détermination du fond continu : Dans tous les cas, que l'absorption ait été enregistrée en transmission ou en fluorescence, nous avons choisi de décrire $\mu_0(E)$ entre les points a et b (fig. 4) par une fonction linéaire où $\mu_0(E) = \alpha E + \beta$ (α et β sont déterminés par la méthode des moindres carrés). Une autre extrapolation proposée empiriquement par Victoreen consiste à décrire le fond continu avec une fonction du type $\mu_0(\lambda) = \gamma + \alpha\lambda^4 + \beta\lambda^3$ (où λ est la longueur d'onde du rayonnement ; α , β et γ sont déterminés par la méthode des moindres carrés). Cette deuxième méthode est plus appropriée dans le cas d'un enregistrement en transmission.

Détermination de $\mu_1(E)$: Au delà de 50 à 60eV après le seuil, l'absorption totale est la somme du signal EXAFS et de l'absorption atomique (composante de basse fréquence). Le travail **essentiel** à ce stade de l'analyse consiste à modéliser au mieux $\mu_1(E)$, à partir de l'absorption mesurée, $\mu(E)$. Parmi les diverses possibilités offertes, nous obtenons de bons résultats en modélisant $\mu_1(E)$ avec un polynôme le plus souvent de degré 5, parfois de degré 4, dont les coefficients sont déterminés par la méthode des moindres carrés dans un domaine d'énergie convenablement choisi (entre les points d et e, où le **choix de la position du point d est déterminant**). En fonction de l'énergie, l'amplitude des oscillations EXAFS décroît et $\mu(E)$ tend à "rejoindre" l'absorption atomique. En conséquence les courbes représentant $\mu_1(E)$ et sa modélisation doivent être très proches en fin de spectre. Au cours des enregistrements il faut donc veiller à étendre l'acquisition jusque dans un domaine en énergie où $\mu(E)$ ne présente plus d'oscillations. Un utilitaire permet ensuite de restreindre le domaine en k (par exemple pour éliminer le bruit en fin de spectre) et de filtrer d'éventuelles contributions basse fréquence de la ligne de base au signal EXAFS. Nous n'avons pas encore une trop

grande expérience des méthodes utilisant les polynômes de splines ou un processus de lissage itératif, mais il semble qu'elles doivent être employées avec beaucoup de précautions.

Normalisation : Pour décrire le saut d'absorption $\Delta \mu_{\text{exp}}(E) = \mu_{1\text{exp}}(E) - \mu_{0\text{exp}}(E)$ après le seuil en fonction de l'énergie, nous avons suivi la méthode de Lengeler-Eisenberger [19] qui utilise pour le calcul de $\Delta \mu_{\text{exp}}(E)$ une expression théorique du saut d'absorption, $\Delta \mu_{\text{th}}(E)$, indépendante du spectre expérimental.

$$\Delta \mu_{\text{exp}}(E) = \frac{\Delta \mu_{\text{exp}}(E_0) \Delta \mu_{\text{th}}(E)}{\Delta \mu_{\text{th}}(E_0)} \approx \Delta \mu_{\text{exp}}(E_0) \left(1 - \frac{8(E - E_0)}{3E_0} \right)$$

où l'amplitude expérimentale du saut d'absorption, $\Delta \mu_{\text{exp}}(E_0)$, est déterminée par extrapolation de $\mu_{1\text{exp}}(E)$ et $\mu_{0\text{exp}}(E)$ au point E_0 . Pour déterminer $\Delta \mu_{\text{th}}(E)$, il est également possible d'utiliser les tables de coefficients d'absorption de Mac Master [20] ou les valeurs tabulées des coefficients de Victoreen [10]. Le programme EXAFS/Mc propose ces différentes possibilités.

Calcul de $\chi(k)$: Pour calculer $\chi(k)$ l'utilisateur doit enfin préciser l'origine des énergies, E_0 , puisque $k = 2\pi \sqrt{2m_e(E - E_0)} / h^2$ ($k = 0.512 \sqrt{E - E_0}$ (eV)). La position de E_0 est choisie manuellement au premier point d'inflexion, dans la discontinuité d'absorption.

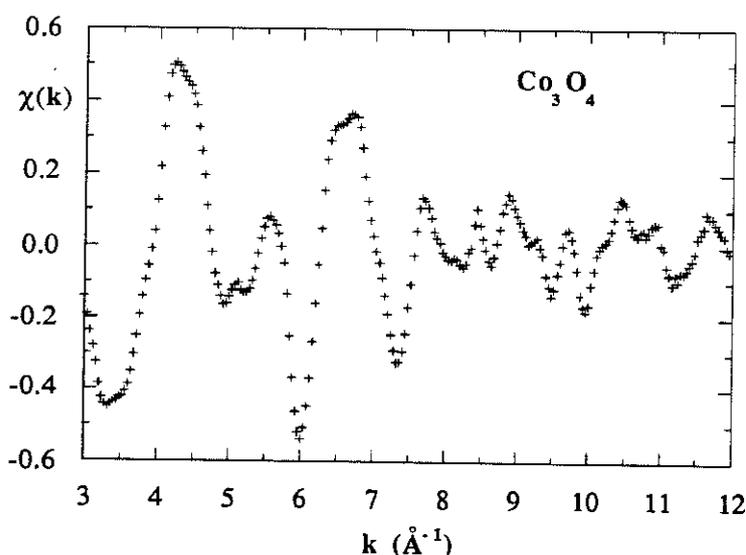


Fig. 5. Signal EXAFS au seuil K de l'élément Co pour le composé Co_3O_4 .

IX.2.3.3. TRANSFORMEE DE FOURIER DU SIGNAL EXAFS.

Le programme "FOURIER" permet de calculer la transformée de Fourier rapide, $F(r)$, du signal EXAFS (ou FFT pour "Fast Fourier Transform"), qui est dans l'espace des "distances" la fonction de distribution radiale des premiers atomes voisins autour de l'absorbeur. $F(r)$ est donnée dans son principe par :

$$F(r) = \text{cte} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} dk w(k) k^n \chi(k) e^{-ikr}$$

Comme le signal EXAFS est une somme de sinusoides amorties il est généralement pondéré par la fonction k^n ($0 \leq n \leq 3$), de façon à renforcer le poids des valeurs de $\chi(k)$ pour les grandes valeurs de k . L'augmentation de n améliore la résolution des couches de voisins et renforce l'intensité du pic correspondant aux premiers voisins [21]. Dans leur version définitive les FFT ont été calculées avec $n = 3$.

$w(k)$ est une fenêtre d'apodisation dont la forme détermine l'importance des pics secondaires produits lors de la transformée de Fourier. $F(r)$ est donc le produit de convolution des transformées de Fourier de $k^n \chi(k)$ et de $w(r)$. Nous avons opté pour les fenêtres de Kaiser décrites par la formule :

$$w(k) = \frac{I_0 \left(\tau \sqrt{1 - \left(\frac{2k - k_{\max} - k_{\min}}{k_{\max} - k_{\min}} \right)^2} \right)}{I_0(\tau)}$$

où I_0 est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0, τ est un paramètre qui conditionne les valeurs de $w(k_{\min})$ et $w(k_{\max})$ ainsi que "l'arrondi" de la fenêtre (pour $\tau = 0$ la fenêtre est rectangulaire) ; $w(k)$ est symétrique par rapport à la droite d'équation $k = 1/2(k_{\max} - k_{\min})$ et est égale à 1 pour $k = 1/2(k_{\max} - k_{\min})$. Les pics secondaires sont d'autant moins marqués que la fenêtre est "douce" (quand τ augmente) mais les pics principaux s'élargissent et la résolution est altérée. Il faut donc trouver le meilleur compromis entre un taux de lobes secondaires faible et des pics principaux bien séparés pour espérer obtenir dans la prochaine étape un filtre fiable. Nous avons pris pour τ la valeur de 2,5.

k_{\min} et k_{\max} sélectionnent le domaine en k de la transformée de Fourier. En dehors de ces limites les valeurs de la fonction à intégrer sont nulles ; k_{\max} est déterminé par la qualité des données à haut k ; k_{\min} peut être choisi dans la région limitrophe entre le XANES et l'EXAFS, c'est dire entre 3 ou 4 \AA^{-1} . Comme l'approximation de l'onde plane n'est pas vérifiée jusqu'à 3 \AA^{-1} il sera toujours possible au moment des simulations, de réévaluer la valeur de la borne

inférieure dans le cas où l'on utiliserait les phases et amplitudes de Teo et Lee. Enfin il est préférable dans la mesure du possible de situer les bornes du domaine en des points où le spectre EXAFS s'annule.

Le résultat de la transformée de Fourier est hautement sensible (a) au choix de l'exposant n pour la pondération des données expérimentales, (b) à la forme de la fenêtre d'apodisation et (c) aux positions de k_{\min} et k_{\max} . Il est par conséquent de règle de conserver des paramètres identiques lors du dépouillement d'une série de spectres, y compris ceux des références éventuelles. Toutefois il se peut qu'une fenêtre choisie pour un spectre ne convienne pas pour les autres, il faut alors trouver un compromis acceptable.

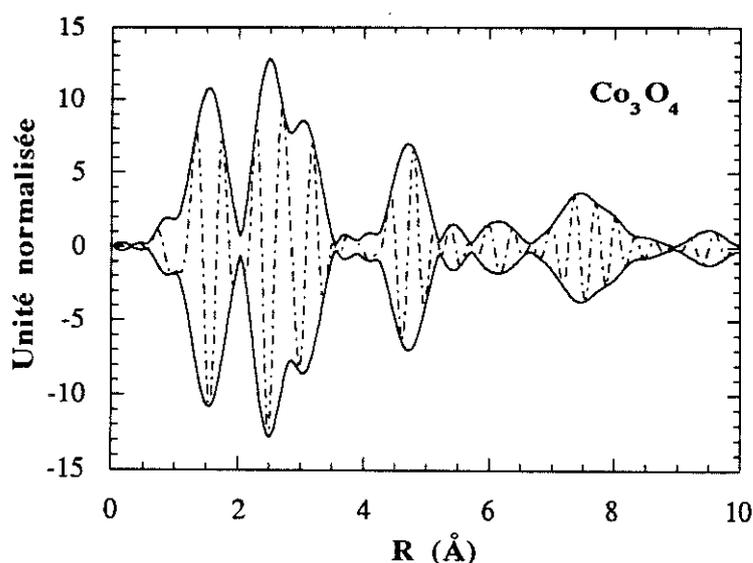


Fig. 6. Transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil de l'élément Co dans Co_3O_4 . ($k_{\min}=3 \text{ \AA}$, $k_{\max}=12 \text{ \AA}$, fenêtre de Kaiser avec $\tau=2,5$).

Le programme FOURIER permet également le calcul de la transformée de Fourier du produit $w(k)k^n\chi(k)e^{-i(2\delta_1(k) + \varphi(k))}$ où $2\delta_1(k) + \varphi(k)$ est le facteur de phase d'un couple absorbeur-rétrodiffuseur donné. Dans le cas d'une monocouche, cette possibilité permet de corriger la transformée de Fourier pour obtenir un pic centré sur la vraie distance absorbeur-rétrodiffuseur. Si les origines des énergies pour $\chi(k)$ et le terme de phase $2\delta_1(k) + \varphi_i(k)$ sont égales, les maximums du module et de la partie imaginaire coïncident (critère de Lee et Beni [22]). $2\delta_1(k) + \varphi_i(k)$ est extrait d'une référence proche du composé inconnu ou provient de calculs théoriques ([16, 17]). La figure 7 montre la transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil de l'élément Fe dans FePO_4 . Nous avons utilisé les déphasages de McKale calculés pour le couple Fe-O avec $d_{\text{Fe-O}} = 1,85 \text{ \AA}$. Le pic principal correspondant à la monocouche d'atomes

d'oxygène est centré sur la distance de 1,87 Å, $\Delta E_0 = 7,5$ eV. La cristallographie donne 4 atomes d'oxygène premiers voisins à 1,85 Å [23].

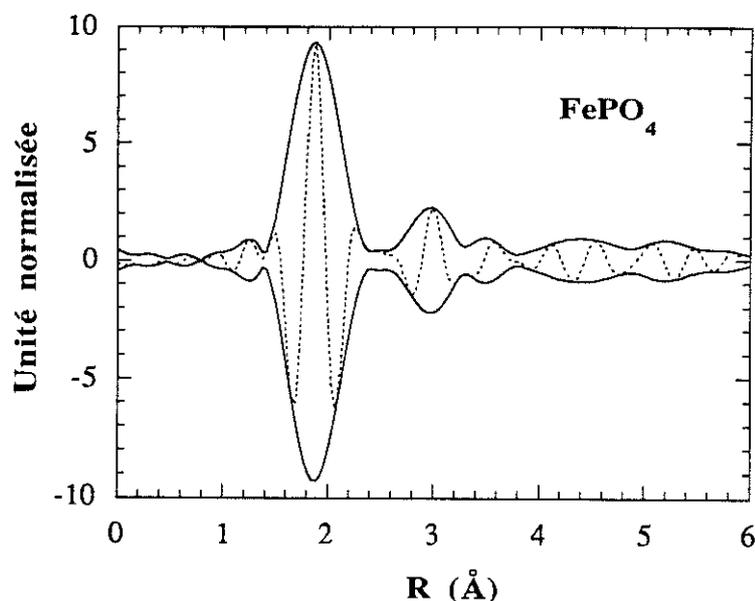


Fig. 7. Transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil K de l'atome de Fe pour FePO₄, corrigée du terme de phase (McKale avec $d_{\text{Fe-O}}=1,85$ Å), ($k_{\text{min}}=3$ Å, $k_{\text{max}}=12$ Å, fenêtre de Kaiser avec $\tau=2,5$). Les maximums du module et de la partie imaginaire sont en coïncidence à 1,87 Å.

IX.2.3.4. FILTRAGE.

Comme il serait difficile de simuler l'ensemble du spectre EXAFS et que l'utilisateur est souvent prioritairement intéressé par les paramètres d'une couche particulière, le programme **FILTRE** permet de calculer la transformée de Fourier inverse d'un pic afin de filtrer sa contribution au signal EXAFS. Dans le cas où le pic reflète une monocouche (une seule distance et un seul type d'atome) dont on connaît par ailleurs les paramètres structuraux N , R et σ , on pourra déterminer les termes de phase $2\delta_1(k) + \varphi(k)$ et d'amplitude

$$A(k) = S_0^2(k) \exp\left(-\frac{2R}{\lambda(k)}\right) |f(\pi, k)| \text{ pour le couple absorbeur-rétrodiffuseur considéré.}$$

Si les conditions de transférabilité sont justifiées, ces termes pourront être utilisés pour affiner les paramètres structuraux d'une couche semblable (même couple absorbeur-rétrodiffuseur) dans un composé inconnu.

Nous avons utilisé cette possibilité du programme pour extraire les termes de phase $2\delta_1(k) + \varphi(k)$ et d'amplitudes $|f(\pi, k)|$ pour le couple Fe-O dans FePO₄ (le pic de plus forte intensité sur la figure 7) que nous emploierons pour affiner les paramètres structuraux des premières couches d'atomes d'oxygène autour de l'élément Cobalt dans les composés

premières couches d'atomes d'oxygène autour de l'élément Cobalt dans les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$. La première couche autour de l'élément Fe dans FePO_4 contient 4 atomes d'oxygène à $1,85 \text{ \AA}$ ($N = 4$), les valeurs des paramètres σ , S_0^2 (facteur d'échelle), Γ et η (Γ et η interviennent dans le libre parcours moyen $\lambda(k) = 1/\Gamma[(\eta/k)^4 + k]$) n'étant pas connues précisément, nous avons pris des valeurs arbitraires mais "raisonnables" ou recommandées, soit : $\sigma=0,02 \text{ \AA}$, $S_0^2=1$, $\Gamma=1 \text{ \AA}^{-2}$ et $\eta=3,1 \text{ \AA}^{-5/4}$. La figure 8a montre le signal EXAFS correspondant à la première couche d'atomes d'oxygène autour de l'élément Fe dans FePO_4 . Les termes de phase et amplitude expérimentaux représentés sur les figures 8b et 8c respectivement sont comparés aux résultats des calculs théoriques de McKale. Pour être comparée avec la phase expérimentale, la phase calculée a été décalée de 4π . L'écart entre les deux courbes pour $k < 8 \text{ \AA}^{-1}$ est dû au décalage en énergie $\Delta E_0 = 7,5 \text{ eV}$ déterminé dans le § précédent. Sur la figure 8c on peut constater que l'amplitude de McKale est toujours supérieure à l'amplitude expérimentale. Ce décalage n'est pas, à priori, surprenant, car dans la réalité $S_0^2(k)$ est inférieur à 1, aussi nous avons sous estimé $|f(\pi, k)|$. En effet le paramètre $S_0^2(k)$ rend compte du recouvrement imparfait des fonctions d'ondes entre l'état initial et l'état final dû à la relaxation des orbitales de coeur en présence du trou profond [24]. S_0^2 ne dépend que de l'atome absorbeur, il est égal à 1 au seuil et décroît en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron et atteint une valeur approximativement constante comprise entre 0,6 et 0,9 [25] pour des énergies supérieures à 300eV. Par exemple $S_0^2 = 0,7$ (resp. 0,69) pour le couple CoCl (resp. FeCl) dans la molécule CoCl_2 (resp. FeCl_2) [13]. Notons que les valeurs du paramètre S_0^2 pour les éléments Fe et Co sont très proches.

Dans le cas où l'on est amené à utiliser les amplitudes théoriques (McKale, Teo et Lee) il ne faut pas oublier que S_0^2 est inférieur à 1, sinon les nombres de coordination seront sous-évalués.

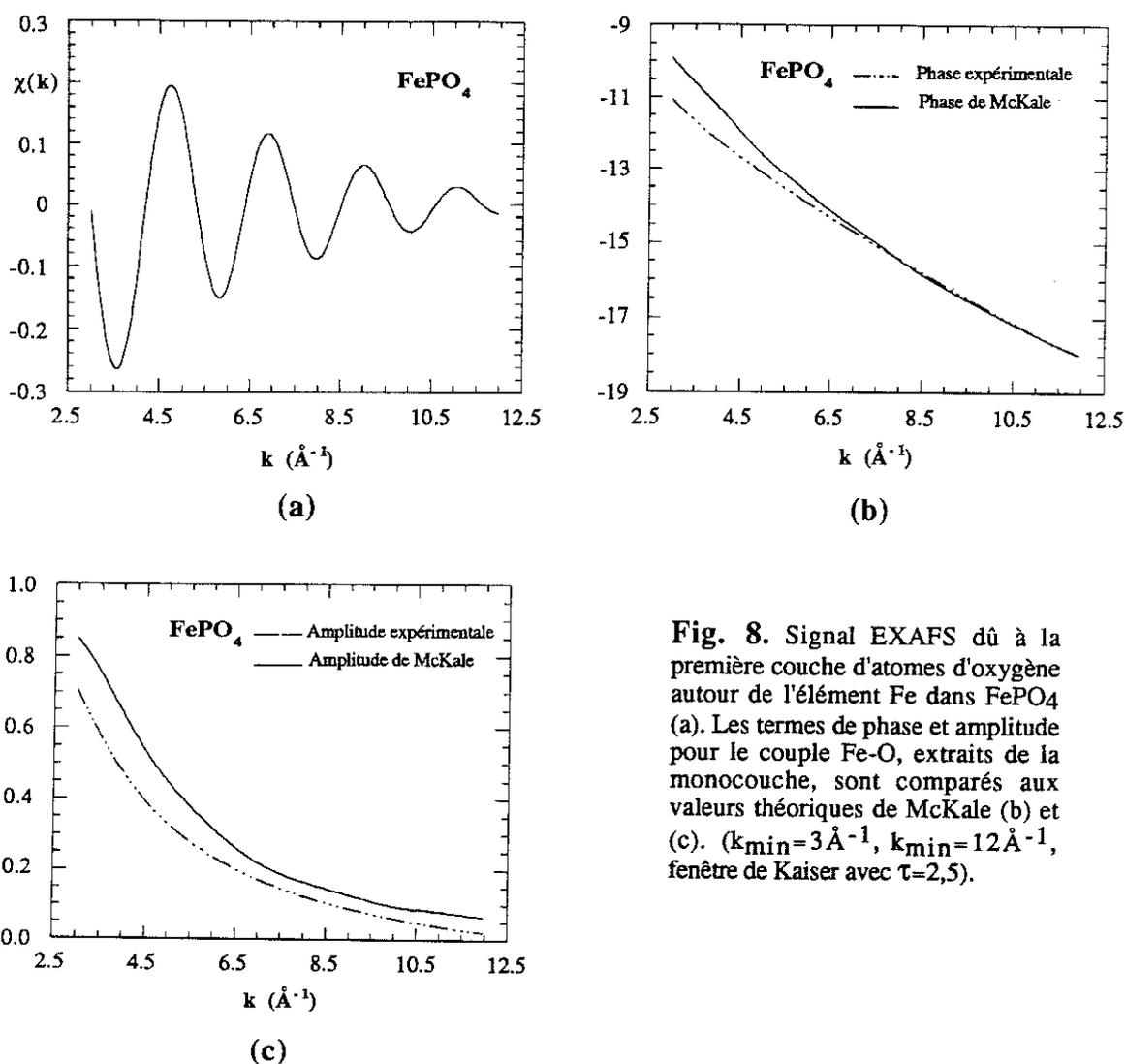


Fig. 8. Signal EXAFS dû à la première couche d'atomes d'oxygène autour de l'élément Fe dans FePO₄ (a). Les termes de phase et amplitude pour le couple Fe-O, extraits de la monocouche, sont comparés aux valeurs théoriques de McKale (b) et (c). ($k_{\min} = 3 \text{ \AA}^{-1}$, $k_{\max} = 12 \text{ \AA}^{-1}$, fenêtre de Kaiser avec $\tau = 2,5$).

IX.2.3.5. SIMULATIONS, AFFINEMENTS.

Les programmes SIMULATION et AUTOUR DE MINUIT ont pour but de reconstruire numériquement le signal EXAFS, filtré lors de l'étape précédente. D'abord "à la main" avec SIMULATION puis automatiquement avec AUTOUR DE MINUIT par ajustement au sens des moindres carrés des courbes expérimentale et théorique. Le modèle théorique est une somme de sinusoides amorties (expression (1)). Chacune représente une couche d'atomes dont on cherche à déterminer les différents paramètres.

La procédure automatique minimise la fonction :

$$F(P_i) = \sum_k w(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{th}}(k, P_i)]^2$$

où les P_i sont les paramètres à affiner et $w(k)$ une fonction de pondération. La somme est effectuée sur tous les points du spectre. Un facteur d'accord ρ est défini par l'expression :

$$\rho = \frac{\sum_k w(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{th}}(k, P_i)]^2}{\sum_k w(k) [\chi_{\text{exp}}(k)]^2}$$

Avec une pondération $w(k) = 1$, un facteur d'accord de l'ordre de quelques 10^{-3} est une valeur correcte. Il est d'usage pour montrer l'accord entre expérience et théorie de donner les spectres correspondant au meilleur résultat des affinements ou "best fit". Avant de lancer la procédure d'affinement il est très important de connaître le nombre de paramètres expérimentaux indépendants dans l'espace des k , car il est une mesure du nombre total de paramètres physiquement ajustables. Connaissant les largeurs Δk et ΔR respectives des domaines en k et en R sélectionnés par les fenêtres, le nombre de paramètres indépendants est donné par l'expression :

$$N_{\text{ind}} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi}$$

Le nombre total de paramètres physiquement ajustables par la méthode des moindres carrés ne peut pas être supérieur au nombre de points expérimentaux indépendants dans l'espace des k moins 1.

L'étendue d'un pic dans l'espace des R n'excède généralement pas 1 à 1,5Å et le nombre de paramètres ajustables est sévèrement restreint. Dans notre étude l'étendue du domaine en k n'est jamais supérieure à 9 Å⁻¹ (le rétrodiffuseur est un élément léger, limitation par le bruit aux grandes valeurs de k), ce qui donne un nombre de paramètres ajustables de l'ordre de 5 ou 6. Comme pour 2 couches il y a déjà 6 paramètres structuraux à ajuster (sans compter les ΔE_0) nous avons été contraints de faire des choix pour affiner tels paramètres plutôt que d'autres (par exemple fixer les valeurs des σ). De plus, des jeux de paramètres différents peuvent donner des solutions numériques identiquement satisfaisantes. Notons que le programme MINUIT permet de lier certains paramètres entre eux au cours de l'affinement, comme par exemple les décalages en énergies, les libres parcours moyens ; il est possible également d'imposer une valeur fixe pour la somme des nombres de coordination. **Le plus souvent l'EXAFS ne donne pas une solution absolue mais permet de vérifier des modèles ou de comparer plusieurs échantillons analysés dans les mêmes conditions.**

IX.2.3.6. CONSIDERATIONS SUR LA DETERMINATION DES PARAMETRES DE PHASE DE L'EXAFS. QUELLE(S) STRATEGIE(S) ?

Trois paramètres interviennent dans la phase de l'EXAFS : R , ΔE_0 , et le terme de phase $\phi(k) = 2\delta_1(k) + \varphi(k)$. Pour déterminer les valeurs de R et ΔE_0 il faut introduire dans le calcul les valeurs de $\phi(k)$, qui peuvent être les résultats de calculs théoriques ou transférées d'une référence au composé étudié. **Le terme de phase $\phi(k)$ est en toute rigueur transférable à condition que les mêmes couples absorbeur-rétrodiffuseur soient concernés dans les composés de référence et étudié et que les distances soient assez proches [26].** Les paramètres R et ΔE_0 sont peu corrélés, car une variation de R modifie la fréquence du signal, l'effet est très marqué à haut k , tandis qu'une variation de ΔE_0 modifie l'échelle des nombres d'onde, k est changé en $k+dk$ où dk décroît en $1/k$, l'effet est donc plutôt marqué pour les faibles valeurs de k . Pour obtenir une bonne valeur de R il faut commencer par ajuster "à la main" les spectres expérimental et calculé à haut k avec $\Delta E_0=0$, puis modifier ΔE_0 pour ajuster les spectres à bas k (plusieurs fois si nécessaire). Ensuite il est possible d'affiner simultanément R et ΔE_0 . Si l'on utilise pour $\phi(k)$ des valeurs calculées il n'est pas étonnant que ΔE_0 soit très différent de 0 car il n'y a aucune raison pour que le théoricien et l'expérimentateur aient choisis exactement la même origine pour les énergies (cf. § ci-dessus). Par contre si l'on utilise des valeurs expérimentales ΔE_0 ne devrait pas être très différent de 0. Toutefois l'hypothèse de transférabilité n'est pas toujours très bien vérifiée en dessous de 4 à 5 Å⁻¹ et un ajustement de ΔE_0 est parfois nécessaire pour corriger ce défaut, de plus les valeurs de E_0 sont choisies avec une part d'arbitraire donc le transfert de l'énergie de seuil peut ne pas être correct. Pour un affinement à deux couches la démarche est la même mais il est préférable de lier les décalages en énergies et de s'aider de la matrice de corrélation.

IX.2.3.7. CONSIDERATIONS SUR LA DETERMINATION DES PARAMETRES D'AMPLITUDE DE L'EXAFS. QUELLE(S) STRATEGIE(S) ?

L'amplitude théorique du signal EXAFS pour une monocouche est donnée par le produit : $S_0^2 \frac{N}{R^2} B(k) |f(\pi,k)| \exp(-2\sigma^2 k^2)$. Pour affiner les paramètres structuraux N et σ il faut connaître les valeurs en fonction de k du terme d'amplitude $A(k)=S_0^2 B(k) |f(\pi,k)|$. Il est courant d'extraire ce terme d'une couche référence pour un couple absorbeur-rétrodiffuseur identique au couple considéré dans le composé étudié. Cette opération permet d'inclure correctement S_0^2 qui ne dépend que de la nature de l'atome absorbeur. Par contre le transfert de $B(k)$ n'est pas toujours bien réalisé si les structures locales et électroniques des couches dans la référence et dans le composé inconnu, ne sont pas très proches [27]. Dans la formule (1) le

terme $B(k)$ est théoriquement décrit par le terme $\exp(-2R/\lambda(k))$ qui est un facteur de réduction de l'amplitude dû aux pertes inélastiques. Les valeurs du libre parcours moyen dans le composé inconnu et dans le composé modèle peuvent ne pas être égales, dans ce cas il faut affiner N et σ puis seulement après, ajuster, seul, par l'intermédiaire de Γ , la valeur du libre parcours moyen. Souvent dans la pratique la valeur de σ_{ref} n'est pas connue et le terme extrait de la référence est égal à $A_{\text{ref}}(k) \exp(-2\sigma_{\text{ref}}^2 k^2)$. L'amplitude du signal $k\chi(k)$ correspondant à la couche étudiée dans le composé inconnu est donné par l'expression :

$$A_{\text{inc}}(k) = A_{\text{ref}}(k) \frac{N}{R^2} \exp(-2 \Delta\sigma^2 k^2)$$

où $\Delta\sigma^2 = \sigma_{\text{inconnu}}^2 - \sigma_{\text{ref}}^2$. L'utilisateur affine N , $\Delta\sigma^2$ et éventuellement Γ . Si l'on utilise les termes calculés de $f(\pi, k)$, une procédure est de fixer S_0^2 à sa valeur tabulée (ou à défaut à 1) pour l'absorbant concerné et déterminer Γ_{ref} et σ_{ref} sur un composé modèle. Ensuite les valeurs de N et $\Delta\sigma^2$ pour la couche étudiée sont ajustées tandis que les valeurs de S_0^2 et Γ restent fixées à celles déterminées dans l'étape précédente avec le composé modèle. Finalement Γ pourra éventuellement être réajusté, seul, lors d'un ultime affinement.

Remarque : Le résultat des variations simultanées des paramètres σ et Γ est très corrélé à celui d'une variation des facteurs d'échelles N ou S_0^2 . En conséquence lorsque le but des affinements est de déterminer N et σ , il faut être prudent lors de l'ajustement de Γ .

IX.3. CONDITIONS EXPERIMENTALES, CORRECTIONS DES DONNEES BRUTES.

Les spectres d'absorption X au seuil d'absorption K du cobalt dans les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$ ($0 < y \leq 0,06$) ont été enregistrés en mode fluorescence sur le poste EXAFS 4, en collaboration avec F.Baudelet, D. Guay et G.Tourillon (LURE., Orsay). Pour les échantillons faiblement substitués ($0 < y \leq 0,06$) le nombre de diffuseurs dans la matrice ne permettait pas d'obtenir en transmission un contraste satisfaisant (fig. 9) car dans ce cas c'est l'absorption de la matrice qui domine, tandis que le rayonnement de fluorescence n'existe que si l'atome est excité (il faut toutefois pouvoir éliminer la diffusion élastique et inélastique (Compton)). Sur la figure 9 sont comparés les spectres d'absorption au seuil K de l'élément Fe dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{6+x}$ ($y=0,10$) enregistré en transmission sur le poste d'EXAFS dispersif (fig 9a) et de l'élément Co dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_{6+x}$ ($y=0,06$) enregistré en mode fluorescence (fig.9b). Dans le cas de l'enregistrement en transmission, le signal utile est très perturbé par le bruit .

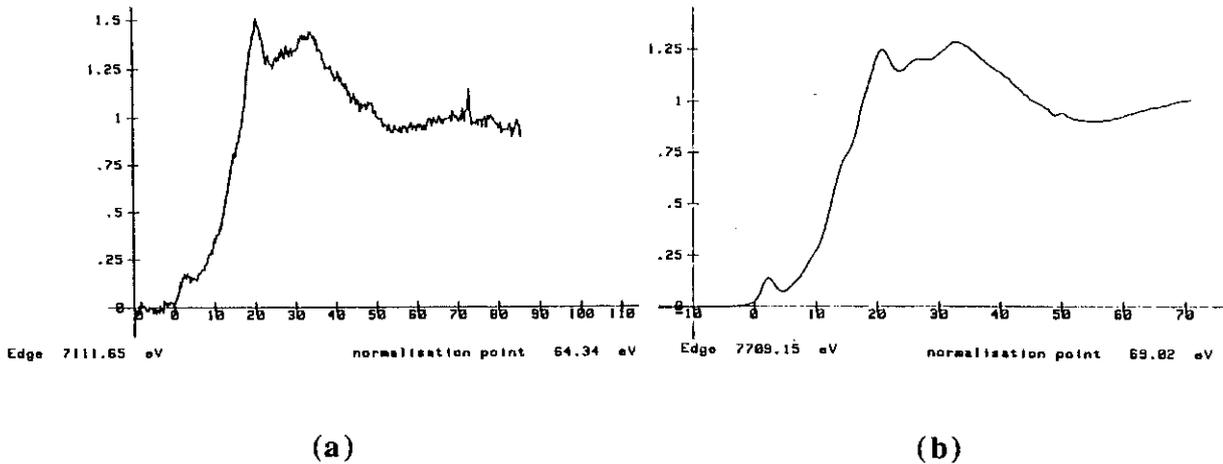


Fig. 9

Spectres d'absorption au seuil K de l'élément Fe dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{6+x}$ ($y=0,06$) enregistré en transmission sur le poste d'EXAFS dispersif (fig 9a) et de l'élément Co dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_{6+x}$ ($y=0,06$) enregistré en mode fluorescence (fig.9b).

Le rayonnement de fluorescence résulte de la désexcitation spontanée, dite radiative, de l'atome ionisé par le rayonnement X [28]. Dans ce cas le transfert sur la couche K d'un électron des couches de numéro atomique supérieur (L, M, ...) pour combler le trou laissé par le photoélectron, est accompagné de l'émission d'un rayonnement caractéristique dont la longueur d'onde correspond à l'énergie perdue par l'électron. **L'intensité du rayonnement de fluorescence est proportionnelle à la probabilité de création du trou, donc au coefficient d'absorption.** En pratique dans un cas assez simple où le plan de l'échantillon est placé à 45° par rapport à l'axe du faisceau incident, l'intensité de fluorescence I_f est donnée par [29] :

$$I_f(h\nu) = I_0(h\nu) \frac{\omega \frac{\Omega}{4\pi} \mu_0^a (1 + \chi^a(h\nu))}{\mu_{\text{tot}}(h\nu) + \mu_{\text{tot}}(E_f)} [1 - e^{-(\mu_{\text{tot}}(h\nu) + \mu_{\text{tot}}(E_f))d}]$$

où

ω est le taux de fluorescence, Ω l'angle solide du détecteur, $\mu^a = \mu_0^a (1 + \chi^a)$ est le coefficient d'absorption de l'atome a considéré, μ_{tot} le coefficient d'absorption total de l'échantillon, d l'épaisseur de l'échantillon et E_f l'énergie du rayonnement de fluorescence.

Si l'échantillon est épais et dilué alors μ^a est directement proportionnel au rapport I/I_0 (en effet si d est au moins supérieure à quelques dizaines de micromètres alors $(\mu_{\text{tot}}(h\nu) + \mu_{\text{tot}}(E_f))d \gg 1$, et si l'échantillon est très dilué on peut considérer que $\mu_{\text{tot}}(h\nu) = \mu_{\text{tot}}(E_f)$). La préparation de l'échantillon pour l'expérience consistait à répartir uniformément le composé finement broyé, sur une bande adhésive "double faces" collée sur

une lamelle de verre. Notons que μ^a est également proportionnel à I/I_0 dans le cas d'un échantillon concentré si l'épaisseur de la préparation est assez faible pour que $\mu_{\text{tot}}(h\nu) + \mu_{\text{tot}}(E_f)$ soit très inférieur à 1.

Au LURE-DCI le rayonnement synchrotron est issu d'un anneau de stockage. Les positrons d'énergie 1,85 GeV ont une période de révolution τ_r égale à 316 ns, pour notre expérience l'intensité du courant dans l'anneau est égale à 250 mA. Le faisceau monochromatique de rayons X est obtenu par une double réflexion sur le plan (311) d'un cristal de Si. L'intensité du rayonnement de fluorescence est mesurée par un détecteur solide, développé au LURE par G. Tourillon *et al* [30], dont le principe est la scintillation d'un matériau plastique. L'angle solide de détection couvre 47% de 2π stéradian. Une feuille de Fer est placée devant la fenêtre de protection du détecteur pour absorber le rayonnement diffusé élastiquement et inélastiquement (Compton).

Comme le rayonnement synchrotron, le rayonnement de fluorescence est émis à la fréquence de 3,16 MHz (1/316 ns). Or le détecteur utilisé ne peut pas discriminer le nombre de photons tombant sur le scintillateur plastique, à l'intérieur d'une impulsion. En conséquence pour les forts taux de comptage le nombre N_m de photons mesuré par seconde est inférieur au nombre N_t de photons qui sont réellement arrivés par seconde jusqu'au détecteur. G. Tourillon *et al.* [30] montrent, après un calcul qui consiste à déterminer la probabilité qu'au moins un photon soit détecté à chaque impulsion, que N_t en fonction de N_m est donné par l'expression :

$$N_t = -\frac{1}{\tau_r} \ln(1 - N_m \tau_r)$$

N_t est une fonction linéaire de N_m tant que $N_m \tau_r$ reste très inférieur à 1. Nous avons corrigé en conséquence tous les spectres originaux [31]. Les taux de comptage ne dépassant pas quelques 10^4 coups/s (même pour les plus fortes concentrations, $y=0,06$) les corrections restaient inférieures à 1% (fig. 10). La figure 11 montre l'effet de la correction sur les transformées de Fourier d'un signal EXAFS au seuil de l'élément Co pour le composé substitué $123\text{Co}_{0,06}$.

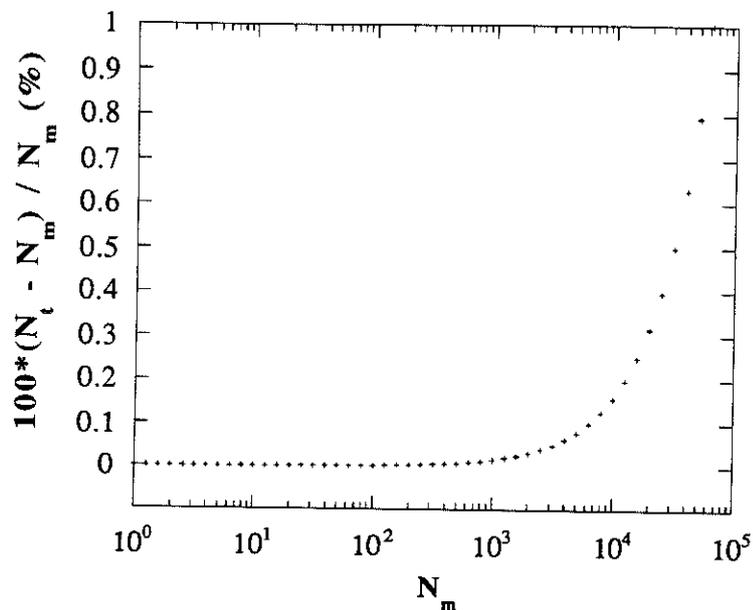


Fig. 10. Evolution de l'erreur commise sur le nombre de photons réellement parvenus jusqu'au détecteur solide en fonction du nombre de photons mesurés.

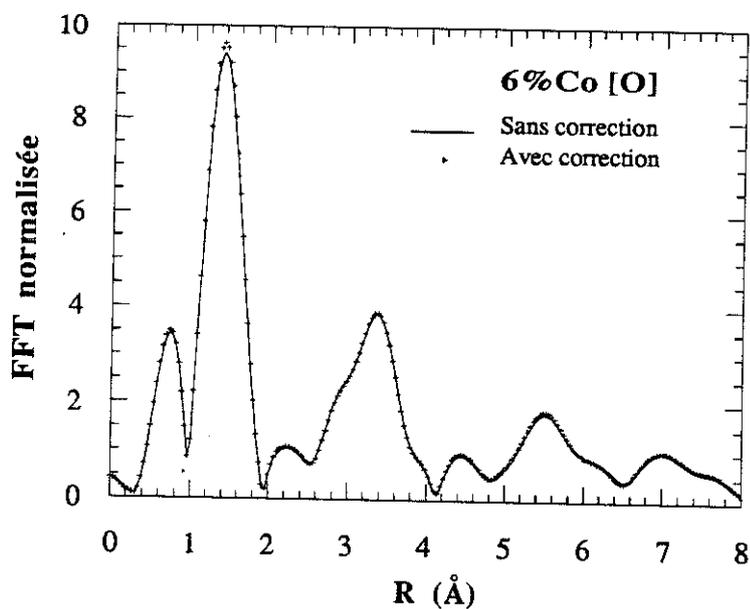


Fig. 11. Transformée de Fourier corrigée (croix) et non corrigée (trait continu) du signal EXAFS au seuil K de l'élément Co pour le composé 123 substitué ($y=0,06$).

IX.4. ANALYSES DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

IX.4.1. TEST DES PHASE ET AMPLITUDE EXPERIMENTALES SUR UN COMPOSE MODELE.

Pour déterminer les paramètres structuraux des couches Co-O dans les composés 123 substitués nous avons utilisé les phase et amplitude expérimentales extraites du composé FePO₄ pour le couple Fe-O. Mais auparavant nous avons testé, avec le composé modèle CO₃O₄, la transférabilité de chacun de ces termes.

Rappelons que la structure de CO₃O₄ est une spinelle normale A[B₂]O₄. Les cations Co²⁺ occupent les sites tétraédriques (A) tandis que les cations Co³⁺ occupent des sites octaédriques (B). Les distances $d_{\text{Co}^{2+}\text{-O}^{2-}}$ dans les tétraèdres et $d_{\text{Co}^{3+}\text{-O}^{2-}}$ dans les octaèdres sont respectivement égales à 1,99(2) Å et 1,89(2) Å [32]. Dans ce composé les deux tiers des atomes de cobalt sont en coordination 6 (Co³⁺), le tiers restant est constitué de cations en coordination 4 (Co²⁺). Par définition le signal EXAFS correspondant aux couches Co-O est normalisé par rapport au nombre total d'atomes absorbants. Il est donc la somme des contributions de $N_1=2/3*6=4$ et $N_2=1/3*4=1,33$ atomes d'oxygène à 1,89 Å et à 1,99 Å respectivement.

Les spectres d'absorption des composés CO₃O₄ et FePO₄ ont été enregistrés en transmission. Nous avons auparavant vérifié par diffraction X que le produit étiqueté CO₃O₄ ne présentait aucune phase parasite. CO₃O₄ est d'ailleurs la phase la plus stable des oxydes de cobalt. Les transformées de Fourier des signaux EXAFS sont calculées avec une fenêtre de Kaiser ($\tau=2,5$) entre $k_{\text{min}}=3$ Å et $k_{\text{max}}=12$ Å. La phase $\phi_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(k)$ et l'amplitude $|f_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(\pi,k)|$ ont été obtenues avec $R_{\text{ref}}=1,85$ Å, $N_{\text{ref}}=4$, $\sigma_{\text{ref}}=0,02$ Å, $S_0^2=1$, $\Gamma_{\text{ref}}=1$ Å⁻² et $\eta_{\text{ref}}=3,1$ Å^{-5/4}.

Les atomes absorbants n'étant pas identiques qu'en est il à priori de la transférabilité des termes de phase $\phi_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(k)$ et d'amplitude $|f_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(\pi,k)|$?. Sur la figure 12 (resp. fig. 13) sont comparés les deux termes $\phi^{\text{Co-O}}(k)$ et $\phi^{\text{Fe-O}}(k)$ (resp. $|f^{\text{Co-O}}(\pi,k)|$ et $|f^{\text{Fe-O}}(\pi,k)|$) calculés (McKale) pour les couples Co-O et Fe-O avec $d_{\text{Fe/Co-O}} = 1,85$ Å. La figure 12 montre que sur tout le domaine en k $\phi^{\text{Co-O}}(k)$ reste légèrement supérieure à $\phi^{\text{Fe-O}}(k)$. Il est d'usage de corriger la phase expérimentale de la différence entre les phases calculées pour les deux couples considérés. Dans ce cas la phase expérimentale corrigée est donnée par :

$$\phi_{\text{exp}}^{\text{Co-O}} = \phi_{\text{expcorr}}^{\text{Fe-O}} = \phi_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}} + \phi_{\text{cal}}^{\text{Co-O}} - \phi_{\text{cal}}^{\text{Fe-O}} \quad [33]$$

Pour connaître l'importance de cette correction les distances Co-O dans CO₃O₄ ont été affinées en utilisant la phase expérimentale non corrigée (fig. 14) puis la phase expérimentale corrigée (fig. 15). Les nombres de coordination $N_1=4$ et $N_2=1,3$ sont imposés et maintenus fixes tandis que R_1 et R_2 sont ajustés. Les résultats numériques sont donnés dans les tableaux 14 et 15. Les

différences pour R_1 et R_2 sont égales à $0,005\text{\AA}$ et 0\AA respectivement, elles sont inférieures à l'erreur expérimentale qui est dans le meilleur des cas de l'ordre de $0,01\text{\AA}$. La variation de ΔE_0 n'est pas significative car elle reste inférieure à 1eV .

Les résultats montrent d'autre part que l'utilisation de la phase expérimentale extraite du composé FePO_4 (corrigée ou non) donne de très bons résultats pour les distances Co-O dans Co_3O_4 , la valeur de ΔE_0 restant proche de 0. Les distances ainsi calculées ne sont pas différentes de plus de $0,005\text{\AA}$ de celles données par la cristallographie.

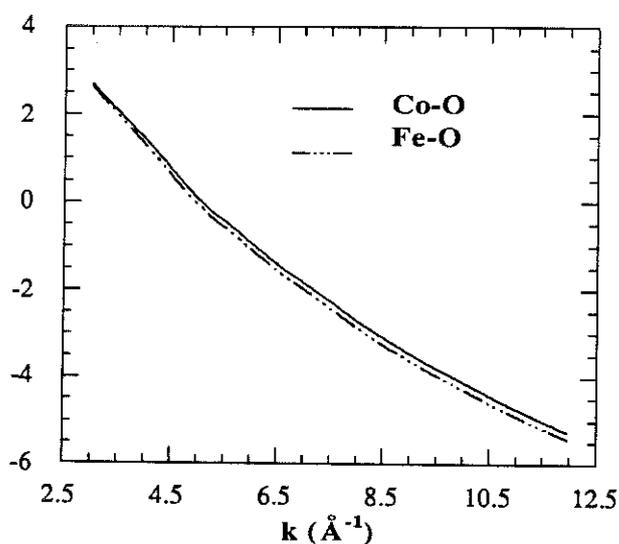


Fig. 12. Termes de phases $\phi(k)$ calculés (McKale) pour les couples Fe-O et Co-O avec $d_{\text{Fe/Co-O}} = 1,85\text{\AA}$.

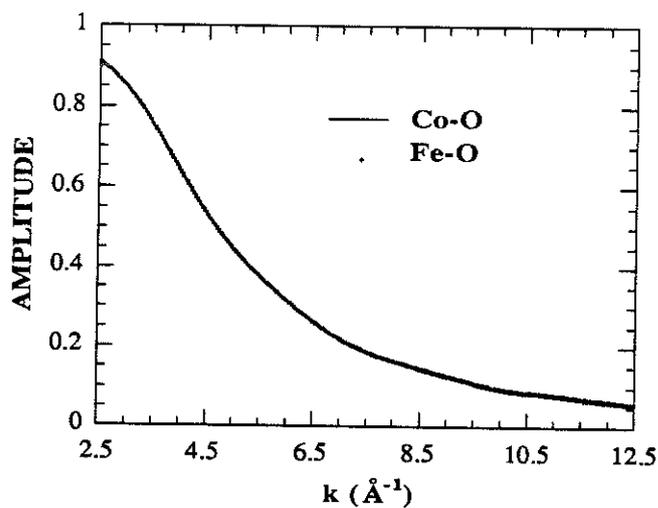


Fig. 13. Termes d'amplitude $|f(\pi, k)|$ calculés (McKale) pour les couples Fe-O et Co-O avec $d_{\text{Fe/Co-O}} = 1,85\text{\AA}$.

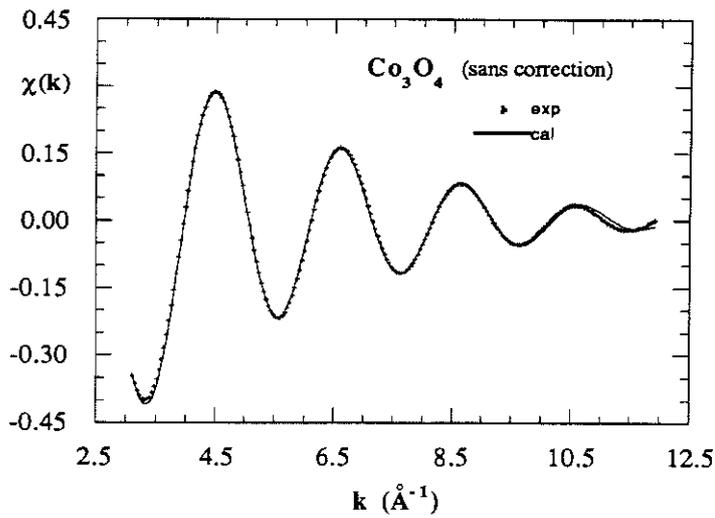


Fig. 14. Co_3O_4 . Meilleur ajustement à 2 couches du filtre Co-O, avec $\phi_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}$ (phase expérimentale non corrigée) et $|\hat{f}_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(\pi, k)|$. Sont affinés, les paramètres R1, R2, DE1=DE2, E, et $\Delta\sigma_1=\Delta\sigma_2$.

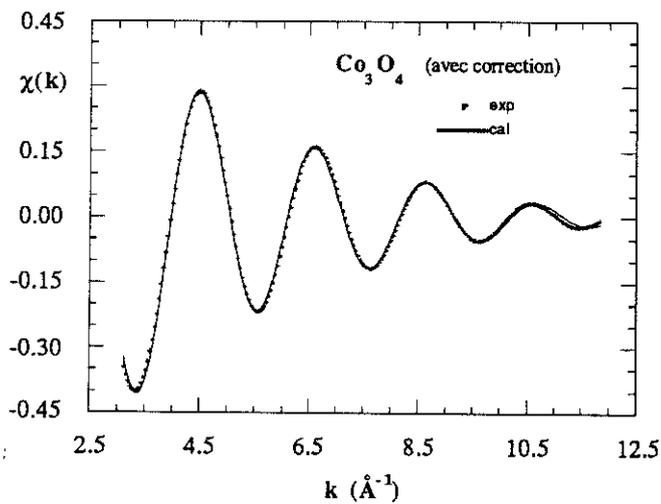


Fig. 15. Co_3O_4 . Meilleur ajustement à 2 couches du filtre Co-O, avec $\phi_{\text{exp corr}}^{\text{Fe-O}}$ (phase expérimentale corrigée) et $|\hat{f}_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(\pi, k)|$. Ont été affinés, les paramètres : R1, R2, DE1=DE2, E, et $\Delta\sigma_1=\Delta\sigma_2$.

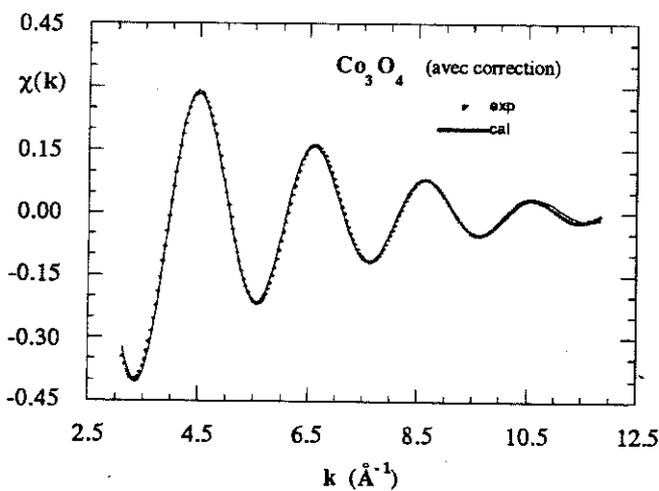


Fig. 16. Co_3O_4 . Meilleur ajustement à 2 couches du filtre Co-O avec $\phi_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}$ et $|\hat{f}_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(\pi, k)|$. Ont été affinés, les paramètres R1, R2, DE1=DE2, $\Gamma_1=\Gamma_2$, et $\Delta\sigma_1=\Delta\sigma_2$.

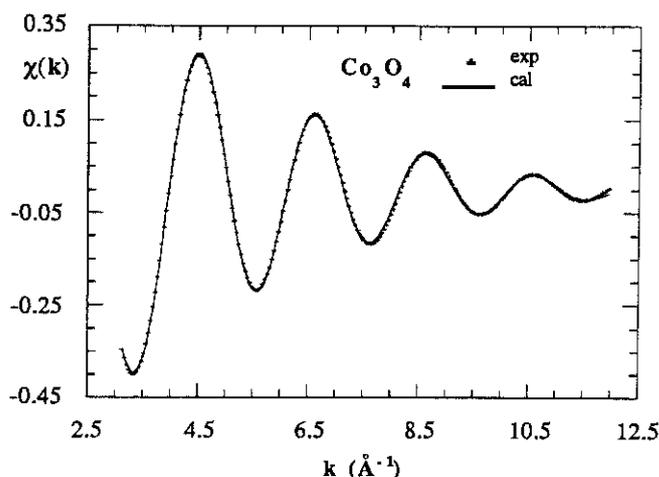


Fig. 17. Co_3O_4 . Meilleur ajustement à 1 couche du filtre Co-O avec $\phi_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}$ et $|f_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(\pi, k)|$. Ont été affinés, les paramètres N , R , ΔE_0 et $\Delta\sigma$.

Qu'en est-il de la transférabilité de l'amplitude $A_{\text{ref}}(k)$? Dans le cas où l'on utilise une phase expérimentale la transférabilité de $S_0^2(k)$ devrait être assez bien assurée lorsque les deux absorbeurs sont aussi proches que les atomes de fer et cobalt (cf. § IX.2.3.7.) [34]. D'autre part la figure 13 montre que les amplitudes $|f^{\text{Co-O}}(\pi, k)|$ et $|f^{\text{Fe-O}}(\pi, k)|$ calculées sont absolument identiques, donc a priori il n'y pas de raison pour que $|f_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(\pi, k)|$ soit différent de $|f_{\text{exp}}^{\text{Co-O}}(\pi, k)|$. En conséquence, si les amplitudes expérimentale et simulée ne coïncident pas à bas k c'est que très probablement les valeurs du libre parcours moyen dans la référence (FePO_4) et dans le composé inconnu (Co_3O_4) sont différentes. Ces remarques justifient que l'on choisisse d'ajuster les valeurs de Γ et $\Delta\sigma$, et même simultanément car ces paramètres ne sont pas vraiment corrélés. En fait dans la pratique on peut également choisir d'ajuster le couple (S_0^2 , $\Delta\sigma$) et obtenir un facteur d'accord aussi bon car les variations des couples de paramètres (Γ , $\Delta\sigma$) et (S_0^2 , $\Delta\sigma$) sont totalement corrélées. Nous donnons avec la figure 16 le meilleur affinement obtenu quand les valeurs de Γ et $\Delta\sigma$ sont ajustées. **Que les paramètres S_0^2 et $\Delta\sigma$ ou Γ et $\Delta\sigma$ soient affinés, les facteurs d'accord sont comparables et très satisfaisants.** Si nous nous en tenons à ces résultats nous pouvons dire que l'amplitude $A_{\text{ref}}(k)$ n'est pas strictement transférable au composé Co_3O_4 . L'erreur est de l'ordre de 20%, ce qui est encore dans la barre d'incertitude des amplitudes déterminées au moyen de L'EXAFS.

Nous avons supposé que les couches Co-O dans le composé Co_3O_4 pouvaient être considérées comme des modèles acceptables pour déterminer les paramètres structuraux des couches Co-O dans les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$. Aussi pour ajuster les nombres de coordination et les facteurs de Debye-Waller $\Delta\sigma$, nous avons imposé pour S_0^2 et Γ les valeurs obtenues pour Co_3O_4 soit : $S_0^2 = \text{Ech} = 1,2$ et $\Gamma = 1$.

Limites de l'analyse EXAFS. Pour finir ce § imaginons que le problème ait été de déterminer les paramètres structuraux des couches Co-O dans le composé Co_3O_4 avec les phase et amplitude expérimentales extraites du composé FePO_4 . Sans aucune information concernant la structure il eut été très difficile de discerner deux couches d'oxygènes. En effet la figure 17 montre qu'il est possible d'obtenir un très bon affinement avec une seule couche, le facteur d'accord est meilleur dans ce cas qu'avec deux couches. Seul le décalage en énergie est suspect. Il est toutefois intéressant de remarquer que si la valeur de l'échelle est fixée à 1,2 (fig. 17) alors $N=5,2$ et $R=1,92 \text{ \AA}$. Ces valeurs sont respectivement très proches du nombre de coordination moyen ($N_m=5,33$) et de la moyenne des distances Co-O pondérées par les nombres de coordination ($d_m^{\text{Co-O}}=(4*1,89+1,99*1,33)/5,33=1,915 \text{ \AA}$), dans Co_3O_4 .

Pour mettre en évidence la présence de deux couches non résolues, nous avons également utilisé la méthode de Martens et Rabe [35] qui consiste à extraire la phase (et /ou l'amplitude) du pic considéré. Le premier battement, s'il existe, correspond au second point d'inflexion sur le terme de phase extrait, il est situé en $k_1 = \pi/2\Delta R$ où ΔR est la différence entre les distances. Il est possible grâce à cette méthode de calculer ΔR avec une précision de $0,001 \text{ \AA}$. Dans notre cas $\Delta R=0,1 \text{ \AA}$ donc $k_1=15,7 \text{ \AA}^{-1}$. Bien que notre spectre ne s'étende pas plus loin que 12 \AA^{-1} , k_1 n'est pas si éloigné pour que l'on ne distingue un début de distorsion de la phase pour des valeurs inférieures à 12 \AA^{-1} , d'autant plus que le contraste de cette distorsion peut être augmenté en variant la valeur de la distance lors de l'extraction. Or aucun battement n'est détectable. Conclusion ? : Il ne fait pas de doute que le battement doit exister mais le contraste est très faible car les amplitudes des deux couches sont trop différentes (4 et 1,33). Un tel cas atteint les limites d'investigations de l'EXAFS.

Tableau 14.

Ech= 1.2
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 2
 N1 : 4.0
 SIG1 : 1.9200E-02
 GAM1 : 1.0
 R1 : 1.893
 DE1 : -.8
 N2 : 1.3
 SIG2 : 1.9E-02
 GAM2 : 1.0
 R2 : 1.995
 DE2 : -.8

Fitting factor = 1.4742E-03
 Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$
 A value: 1.000 n value: .0000
 Number of independent points : 5
 Number of fitted parameters : 3
 Degree of freedom : 2
 Confidence interval : 1.000
 χ^{**2} : 1.5203E-04
 Quality factor : 7.6015E-05

Tableau 15.

Ech= 1.2
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 2
 N1 : 4.0
 SIG1 : 1.8998E-02
 GAM1 : 1.0
 R1 : 1.888
 DE1 : -.2
 N2 : 1.3
 SIG2 : 1.9E-02
 GAM2 : 1.0
 R2 : 1.995
 DE2 : -.2

Fitting factor = 3.0097E-03
 Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$
 A value: 1.000 n value: .0000
 Number of independent points : 5
 Number of fitted parameters : 2
 Degree of freedom : 3
 Confidence interval : 1.000
 χ^{**2} : 3.1321E-04
 Quality factor : 1.0440E-04

Tableau 16.

Ech= 1.0
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 2
 N1 : 4.0
 SIG1 : 1.8618E-04
 GAM1 : .8
 R1 : 1.892
 DE1 : -.9
 N2 : 1.3
 SIG2 : 1.8618E-04
 GAM2 : .8
 R2 : 1.987
 DE2 : -.9140

Fitting factor = 1.5635E-03
 Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$
 A value: 1.000 n value: .0000
 Number of independent points : 5
 Number of fitted parameters : 2
 Degree of freedom : 3
 Confidence interval : 1.000
 χ^{**2} : 1.6124E-04
 Quality factor : 5.3747E-05

Tableau 17.

Ech= 1.2
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 1
 N1 : 5.2
 SIG1 : 4.9847E-02
 GAM1 : 1.0
 R1 : 1.919
 DE1 : -1.7

Fitting factor = 0596E-04
 Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$
 A value: 1.000 n value: .0000
 Number of independent points : 5
 Number of fitted parameters : 2
 Degree of freedom : 3
 Confidence interval : 1.000
 χ^{**2} : 3011E-05
 Quality factor : 3.1004E-05

IX.4.2. ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT STRUCTURAL IMMEDIAT DE L'ELEMENT COBALT DANS LES COMPOSES 123 FAIBLEMENT SUBSTITUES.

IX.4.2.1. PRESENTATION DES DONNEES.

Dans le but de déterminer les paramètres structuraux des couches Co-O nous avons analysé les signaux EXAFS au seuil K de l'élément cobalt, pour les quatre composés $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$ suivants :

- $YBa_2(Cu_{0,99}Co_{0,01})_3O_{6+x}$ et $YBa_2(Cu_{0,94}Co_{0,06})_3O_{6+x}$ [O].
- $YBa_2(Cu_{0,94}Co_{0,06})_3O_{6+x}$ [N].
- $YBa_2(Cu_{0,94}Co_{0,06})_3O_{6+x}$ [NN].

Les détails des traitements [O] [N] et [NN] sont exposés dans les parties III et XI. Rappelons que la notation [O] signifie que le composé est oxydé, [N] que le composé [O] a été recuit 1h à 700°C dans un atmosphère inerte et [NN] que le composé [O] a été recuit 20h à 800-830°C dans une atmosphère inerte.

Les concentrations d'atomes de cobalt étant très faibles (230 ppm pour $y=0,01$) nous avons mesuré au LURE sur le poste EXAFS 4, les coefficients d'absorption en fonction de l'énergie par l'intermédiaire du rayonnement de fluorescence. Nous donnons dans le tableau A le nombre d'enregistrements pour chaque composé, l'échantillonnage est égal à 2 eV entre 7600 eV et 8400eV, la durée du comptage est de 2s par point.

Tableau A

y=0,01 [O]	y=0,06 [O]	y=0,06 [N]	y=0,06 [NN]
6	3	3	5

Les spectres d'absorption calculés avec les meilleurs enregistrements (ceux qui ne présentaient pas d'évidentes anomalies), "nettoyés" des glichs et autres points aberrants sont présentés sur la figure 18.

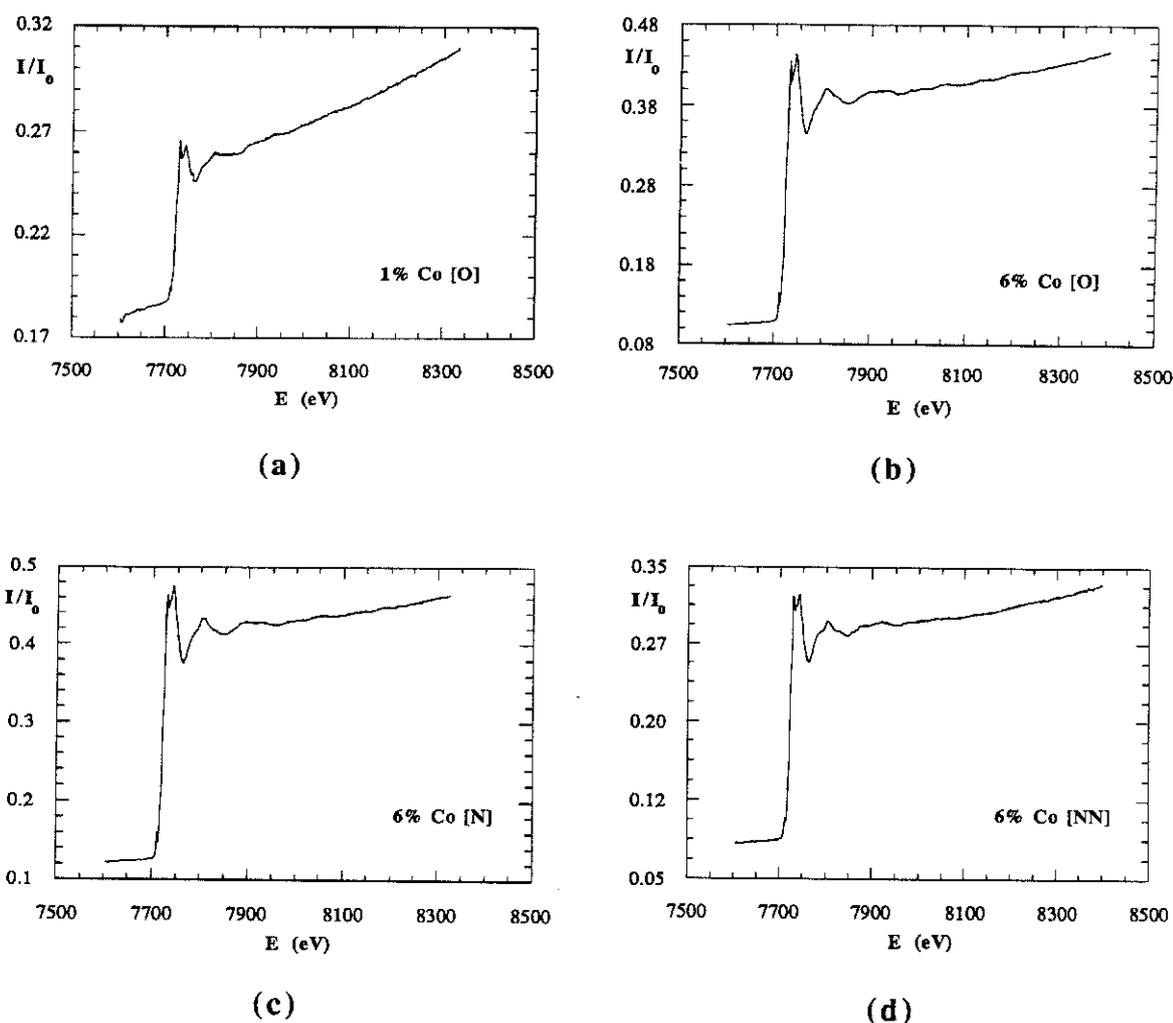


Fig. 18.

Spectres d'absorption pour quatre composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$ obtenus par l'intermédiaire du rayonnement de fluorescence au seuil K de l'atome de cobalt. (a) $y=0,01$ [O], (b) $y=0,06$ [O], (c) $y=0,06$ [N], (d) $y=0,06$ [NN] (cf. texte).

Dans la partie IX.2.3, nous avons exposé et décrit les options choisies pour l'analyse des spectres. Les figures 19 a, b, c, d et 20 a, b, c, d rassemblent respectivement les signaux EXAFS et les transformées de Fourier des quatre composés 123 étudiés. Les fonctions mathématiques employées pour modéliser l'absorption atomique après le seuil sont des polynômes de degré 4 ou 5 calculés par la méthode des moindres carrés. Pour le composé $\text{Co}_{0,06}$ [N], l'utilisation de polynômes du troisième degré ajustés par la méthode de SPLINE à l'intérieur de 5 domaines adjacents, a permis d'améliorer le modèle [36]. Le préseuil est dans tous les cas décrit par une droite. Dans la transformée de Fourier les pics éventuels correspondant aux oscillations basses fréquences de la ligne de base n'ont pas été éliminés car ils ne sont pas nettement détachés du pic Co-O. Le signal EXAFS est normalisé en utilisant la méthode de Lengeler-Eisenberger. Nous avons estimé, considérant le niveau du

bruit, que les spectres EXAFS pour les composés $\text{Co}_{0,01}[\text{O}]$, $\text{Co}_{0,06}[\text{N}]$ et $\text{Co}_{0,06}[\text{NN}]$ ne sont pas correctement exploitables au delà de 11 \AA^{-1} . En conséquence les transformées de Fourier présentées sur les figures 20, pour être comparables, ont été calculées avec une pondération en k^3 et une fenêtre d'apodisation de Kaiser ($\tau=2,5$) délimitant l'espace des k compris entre $k_{\min}=3 \text{ \AA}^{-1}$ et $k_{\max}=11 \text{ \AA}^{-1}$.

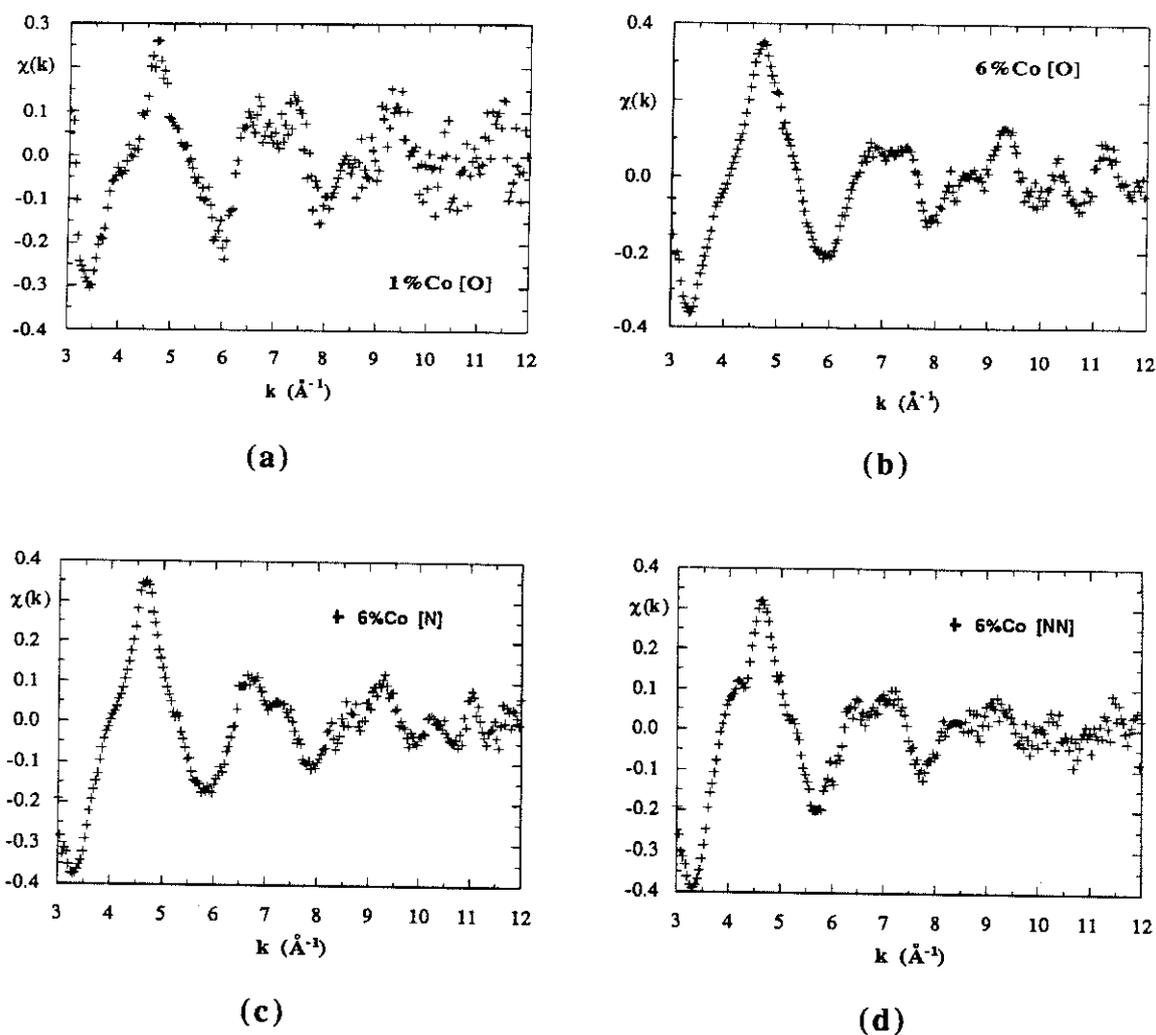


Fig. 19.

Signaux EXAFS au seuil K de l'atome de cobalt pour quatre composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$ (a) $y=0,01$ [O], (b) $y=0,06$ [O], (c) $y=0,06$ [N], (d) $y=0,06$ [NN].

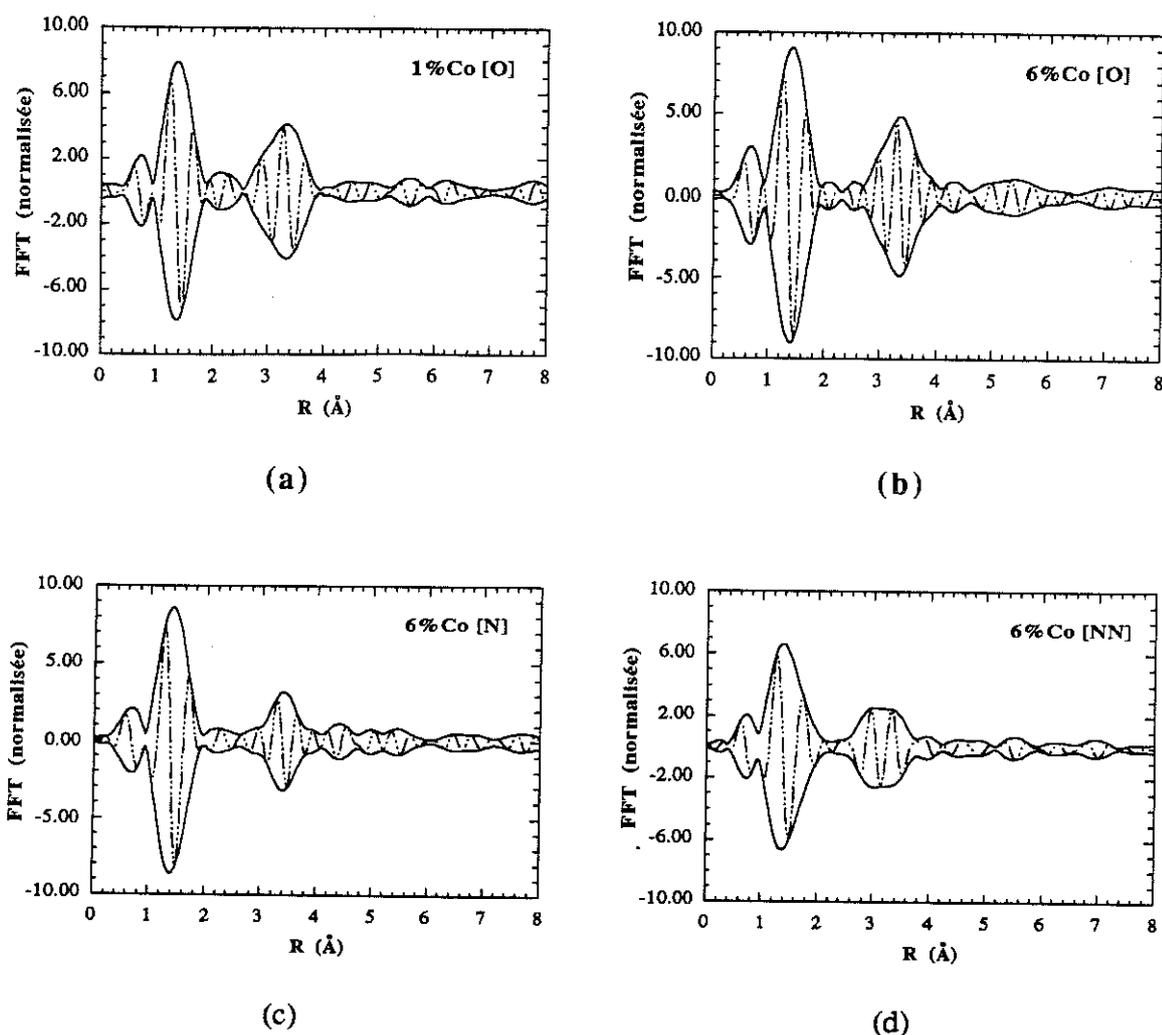


Fig. 20.

Distribution radiale atomique (transformée de Fourier du signal EXAFS) autour de l'élément cobalt pour quatre composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$, (a) $y=0,01$ [O], (b) $y=0,06$ [O], (c) $y=0,06$ [N], (d) $y=0,06$ [NN]. Le calcul est effectué entre 3 et 11 \AA^{-1} avec une fenêtre de Kaiser.

IX.4.2.2. PREMIERE SPHERE DE COORDINATION DE L'ATOME DE COBALT DANS LES COMPOSES OXYDES.

IX.4.2.2.1. $y=0,06$ [O].

La figure 19b montre que pour le composé $\text{Co}_{0,06}$ [O], le rapport signal/bruit du spectre EXAFS reste très satisfaisant jusqu'à 12 \AA^{-1} . Pour déterminer avec le plus de précision possible les paramètres structuraux des couches Co-O nous avons profité de la qualité du spectre pour étendre la transformée de Fourier jusqu'à $k_{\text{max}}=12 \text{ \AA}^{-1}$ et simulé le signal EXAFS correspondant au pic Co-O. La transformée de Fourier est qualitativement identique à celle présentée sur la figure 20b. La couche Co-O est unique et bien résolue, l'épaule du côté

des bas k n'est pas trop gênant. Le filtrage ne pose pas de problème particulier, il est obtenu entre 1,00 et 1,85 Å, le nombre de paramètres indépendants est égal à 5. Notons que sur la phase extraite du pic Co-O, il n'y a aucune évidence de la présence de plusieurs couches non résolues.

La figure 21 montre le meilleur ajustement obtenu à 1 couche en utilisant les phase et amplitude expérimentales, $\phi_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}$ et $|f_{\text{exp}}^{\text{Fe-O}}(\pi, k)|$. Rappelons que les valeurs du paramètre d'échelle (Ech ou S_0^2) et de Γ sont fixes et égales à 1,2 et 1 respectivement. N1, R1, $\Delta E1$ et $\Delta\sigma1$ sont affinés. Les résultats complets de l'affinement sont rapportés dans le tableau 21. Le facteur d'accord est satisfaisant ($\rho=6E-3$). Le décalage en énergie $\Delta E1=-2eV$ n'est pas anormalement élevé mais on peut se demander si cette valeur ne pourrait pas être plus proche de 0 si l'affinement est effectué avec 2 couches. Nous avons vu au § précédent avec le composé modèle Co_3O_4 que c'est une possibilité qui conduit d'ailleurs au bon résultat. D'autre part il est probable que la coordination de l'atome de cobalt soit supérieure à 4 car si il en est autrement comment expliquer que la stœchiométrie en oxygène déterminée par diffraction neutronique soit supérieure à 7 (cf. partie V). La figure 22a montre le meilleur ajustement obtenu avec 2 couches. Les résultats numériques sont donnés dans le tableau 22a. Comme le nombre de paramètres indépendants est égal à 5 il n'est pas question d'ajuster l'ensemble des paramètres structuraux des 2 couches, aussi nous avons cherché à vérifier des modèles. Après différents essais où N1 et N2, R1 et R2 étaient affinés, nous présentons l'ajustement final pour lequel les valeurs de N1 et N2 avec $N1+N2=5$, $\Delta\sigma1=\Delta\sigma2$, R1 et R2 ont été affinées. Le facteur d'accord est très satisfaisant ($\rho=6,3e-4$) et il est 10 fois plus petit que le facteur d'accord obtenu avec 1 couche. Nous pouvons logiquement considérer que la seconde solution est la bonne.

La figure 22b montre le meilleur ajustement obtenu à deux couches dans le cas où le domaine de la transformée de Fourier s'étend de 3 à 11 Å⁻¹. Les résultats de l'affinement des paramètres N1, N2 avec $N1+N2=5$, $\Delta\sigma1=\Delta\sigma2$, R1 et R2 sont donnés dans le tableau 22b. Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec une fenêtre d'apodisation s'étendant de 3 à 12 Å⁻¹. Dans les deux cas nous avons utilisé les mêmes termes de phase et amplitude expérimentales. Les spectres EXAFS filtrés ne sont pas sensibles à un déplacement de 1 Å⁻¹ de la borne supérieure de la fenêtre, compte tenu de tous les autres paramètres de l'analyse, la réciprocity de la transformée de Fourier est bien assurée. Toutefois il reste impératif d'employer des fenêtres identiques pour comparer entre elles plusieurs transformées de Fourier.

En conclusion de ce §, il apparaît que l'élément cobalt dans le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})\text{O}_{6+x}$ [O] est entouré, en moyenne, de 5 atomes d'oxygène dont 4 à 1,82 Å et 1 à 2,02 Å. Il faut noter dès à présent que la moyenne des distances est égale à 1,86 Å valeur qui est relativement courte et notamment inférieure au paramètre de la maille $a/2=1,9334$ Å du composé. La question est de savoir comment le paramètre de maille

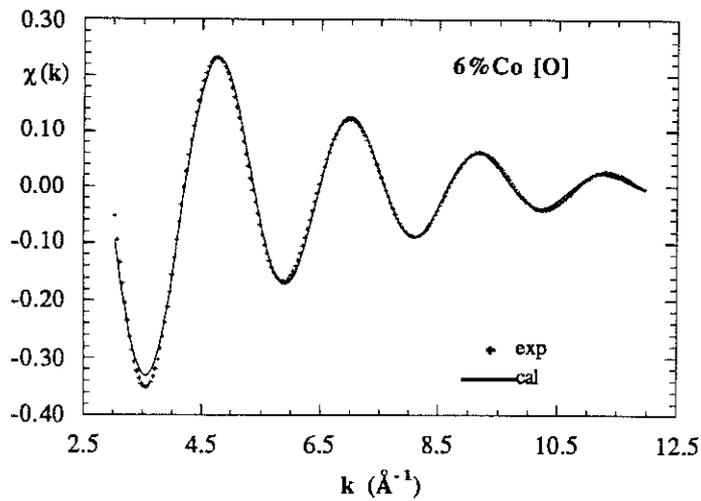


Fig. 21. $y=0,06$ [O].
Meilleur ajustement à 1
couche du filtre Co-O. Les
paramètres N , R , ΔE_0 et $\Delta \sigma$
sont affinés.

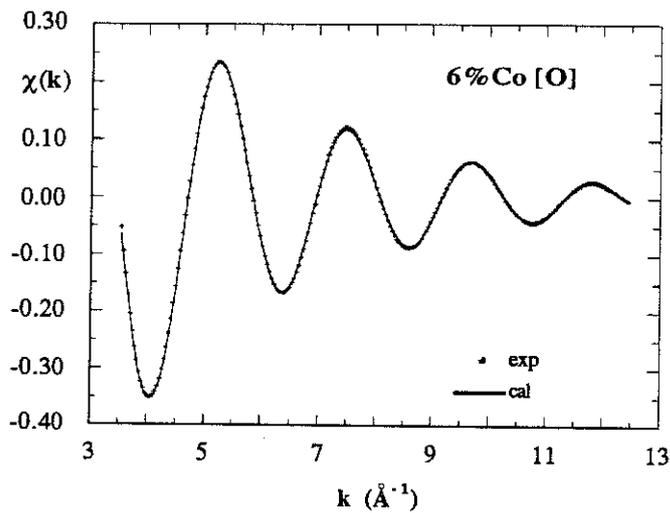


Fig. 22a. $y=0,06$ [O].
Meilleur ajustement à 2 cou-
ches du filtre Co-O. Les bornes
de la transformées de Fourier
sont égales à $k_{\min}=3 \text{ \AA}^{-1}$ et
 $k_{\max}=12 \text{ \AA}^{-1}$. Les paramètres
 N_1 , N_2 avec $N_1+N_2=5$, R_1 , R_2
et $\Delta \sigma_1=\Delta \sigma_2$ sont affinés.

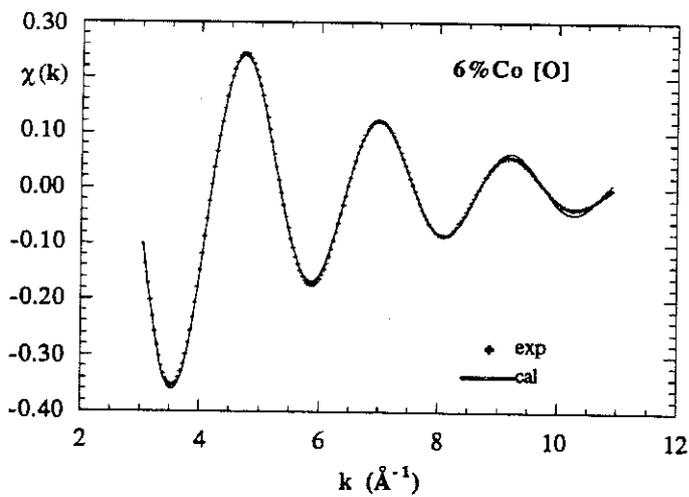


Fig. 22b. $y=0,06$ [O].
Meilleur ajustement à 2 cou-
ches du filtre Co-O. Les bornes
de la transformées de Fourier
sont égales à $k_{\min}=3 \text{ \AA}^{-1}$ et
 $k_{\max}=11 \text{ \AA}^{-1}$. Les paramètres
 N_1 , N_2 avec $N_1+N_2=5$, R_1 , R_2
et $\Delta \sigma_1=\Delta \sigma_2$ sont affinés.

dans le plan (001) peut augmenter en fonction du taux de substitution (cf. partie III). Avant de répondre à cette question examinons quels sont les résultats pour $y=0,01$ [O].

Tableau 21.

Ech= 1.2
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 1
 N1 : 3.9
 SIG1 : 4.3E-02
 GAM1 : 1.0
 R1 : 1.819
 DE1 : -1.9

Fitting factor = 5.3826E-03
 Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$
 A value: 1.000
 n value: .0000
 Number of independent points : 4
 Number of fitted parameters : 2
 Degree of freedom : 2
 Confidence interval : 1.000
 χ^{**2} : 3.2721E-04
 Quality factor : 1.6360E-04

Tableau 22a.

Ech= 1.2
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

N1+N2=5
 Number of shells : 2
 N1 : 3.9
 SIG1 : 2.1E-02
 GAM1 : 1.0
 R1 : 1.824
 DE1 : .0
 N2 : 1.1
 SIG2 : 2.1E-02
 GAM2 : 1.0
 R2 : 2.024
 DE2 : .0

Fitting factor = 6.3555E-04
 Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$
 A value: 1.000
 n value: .0000
 Number of independent points : 5
 Number of fitted parameters : 3
 Degree of freedom : 2
 Confidence interval : 1.000
 χ^{**2} : 4.8294E-05
 Quality factor : 2.4147E-05

Tableau 22b.

Ech= 1.2
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

N1+N2=5
 Number of shells : 2
 N1 : 4.0
 SIG1 : 2.3E-02
 GAM1 : 1.0
 R1 : 1.821
 DE1 : .0
 N2 : 1.0
 SIG2 : 2.3E-2
 GAM2 : 1.0
 R2 : 2.022
 DE2 : .0

Fitting factor = 1.1474E-03
 Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$
 A value: 1.000
 n value: .0000
 Number of independent points : 5
 Number of fitted parameters : 4
 Degree of freedom : 1
 Confidence interval : 1.000
 χ^{**2} : 1.0376E-04
 Quality factor : 1.0376E-04

IX.4.2.2.2. $y=0,01$ [O].

Comme le montre la figure 19a le signal EXAFS pour ce composé est relativement bruyant car la concentration d'atomes de cobalt est si faible que l'on atteint ici la limite de détection. Néanmoins nous avons tenté d'analyser ce signal afin d'en obtenir d'éventuelles informations. La figure 20a montre que le pic de plus forte intensité, qui correspond aux couches Co-O, est parfaitement isolé. Le filtrage est effectué entre 0,89 et 1,85 Å et le nombre de paramètres indépendants est égal à 5. La phase du signal résultant est tout à fait comparable à celle du filtre pour $y=0,06$ [O]. Sont également semblables les amplitudes à haut k , par contre elles sont très différentes à bas k . Comme il est loisible de penser que les libres parcours moyens sont identiques pour les deux matériaux il existe plus sûrement une différence entre les nombres de coordination. Nous avons essayé un ajustement à deux couches, les valeurs de départ pour R_1 et R_2 étant logiquement celles trouvées pour $y=0,06$ [O]. Nous n'avons a priori aucune idée des nombres de coordination. Toutefois leur somme ne devrait pas être inférieure à 4. Après plusieurs simulations il est acquis que les valeurs de N_1 et N_2 sont de l'ordre 3 et 1 respectivement, finalement les paramètres N_1 , N_2 , R_1 , R_2 sont affinés. Les décalages en énergie ΔE_1 et ΔE_2 sont fixés à $-0,7\text{eV}$, valeur qui correspond à la différence entre E_0 (7720.42eV) pour $y=0,06$ [O] et E_0 (7721.1) pour $y=0,01$ [O]. La figure 23 montre le meilleur ajustement à 2 couches, les résultats numériques sont donnés dans le tableau 23. Le facteur d'accord est très satisfaisant. Par rapport au composé $\text{Co}_{0,06}$ [O] le nombre de coordination sur la première couche est inférieur ($N_1=3,2$) tandis que N_2 n'est pas très différent, les distances étant pratiquement identiques. On peut noter que la qualité de l'ajustement n'est pas équivalente à celle obtenu pour le composé $\text{Co}_{0,06}$ [O]. A cela il peut y avoir plusieurs raisons : la qualité des données, leur analyse, et également les oscillations de coupure dont l'origine est fondamentalement liée au fait que la transformée de Fourier est effectuée sur un domaine en k d'étendue finie. Pour se rendre compte du problème il suffit d'effectuer la transformée de Fourier du signal numérique obtenu après ajustement (fig. 24). Le calcul est effectué de 3 à 11 \AA^{-1} avec une fenêtre de Kaiser ($\tau=2,5$). Il révèle un pic principal, attendu, mais également un pic secondaire de faible amplitude à plus haut k centré sur une distance de l'ordre de $2,4 \text{ \AA}$. Lorsque les amplitudes des deux couches se rapprochent, le contraste du battement augmente et l'intensité du pic secondaire croît (fig. 24). En conséquence, si au cours du filtrage le pic secondaire est oublié une partie de l'information est éliminée et la couche n'est pas complètement restituée. L'intensité du pic secondaire dépend également de la forme et des positions des bornes de la fenêtre "d'apodisation".

Nous voudrions discuter un problème rencontré lorsque la transformée de Fourier du signal EXAFS est effectué de 3 à 12 \AA^{-1} . La figure 25 (trait pointillé) montre que le pic de plus forte intensité, qui correspond à une ou plusieurs couches Co-O, n'est pas parfaitement isolé

mais est flanqué d'un second pic. Nous avons filtré à la fois l'ensemble des deux pics compris entre 0,89 et 2,38 Å et tenté un affinement à 3 couches. Comme le nombre de paramètres indépendants est égal à 8, les paramètres N1, N2, N3, R1, R2, R3 et $\Delta E_1 = \Delta E_2 = \Delta E_3$ sont affinés. Les valeurs de départ pour N1, N2, R1 et R2 étant celles trouvées lors des ajustements précédents à deux couches nous avons imposé au cours des premiers cycles d'affinements $N_1 + N_2 = 4$. La figure 26 montre le meilleur ajustement ; il est certes correct mais il faut bien s'interroger sur la signification physique de la distance de 2,4 Å. Cette distance pose un problème d'autant plus que Bridges *et al.* [37], qui ont également analysé le signal EXAFS au seuil de l'élément Co pour des composés 123 substitués oxydés, signalent l'existence d'une distance Co-O qui est justement égale 2,4 Å. Comme nous l'avons montré dans le § précédent, ce pic n'existe pas lorsque la transformée de Fourier est effectuée de 3 Å⁻¹ à 11 Å⁻¹. Cette absence est également vérifiée lorsque $k_{\min} = 3$ Å⁻¹ et $k_{\max} = 9,8$ Å⁻¹ (fig. 25). Dans ce dernier cas le filtrage du pic Co-O entre 0,85 et 1,92 Å conduit à obtenir seulement 4 paramètres indépendants. Nous avons néanmoins affiné les 4 paramètres N1, N2, R1, et R2 avec pour valeurs de départ celles obtenues dans le § précédent (tableau 23). La figure 27 montre le meilleur ajustement à deux couches. Les résultats numériques sont donnés dans le tableau 27. L'ajustement est satisfaisant et les résultats pour N1, N2, R1 et R2 sont très proches de ceux obtenus lorsque la transformée de Fourier est effectuée entre 3 Å⁻¹ et 11 Å⁻¹.

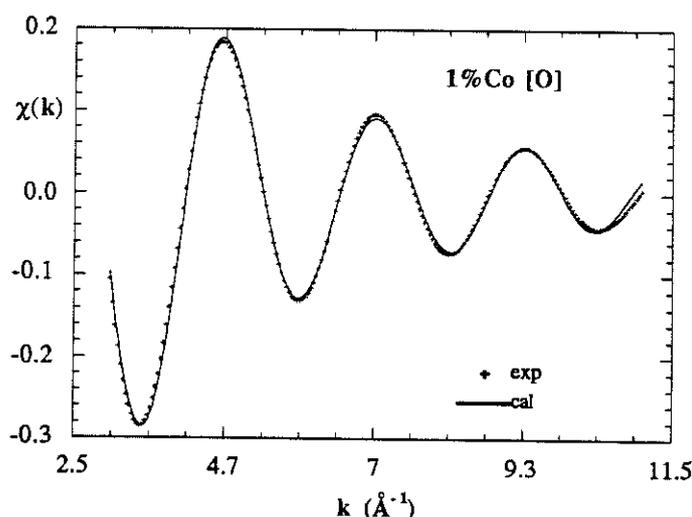


Fig. 23. $y=0,01$ [O].
Meilleur ajustement à 2 couches
du filtre Co-O. Les paramètres
N1, N2, R1 et R2 sont affinés.
 $k_{\min} = 3 \text{ \AA}^{-1}$, $k_{\max} = 11 \text{ \AA}^{-1}$.

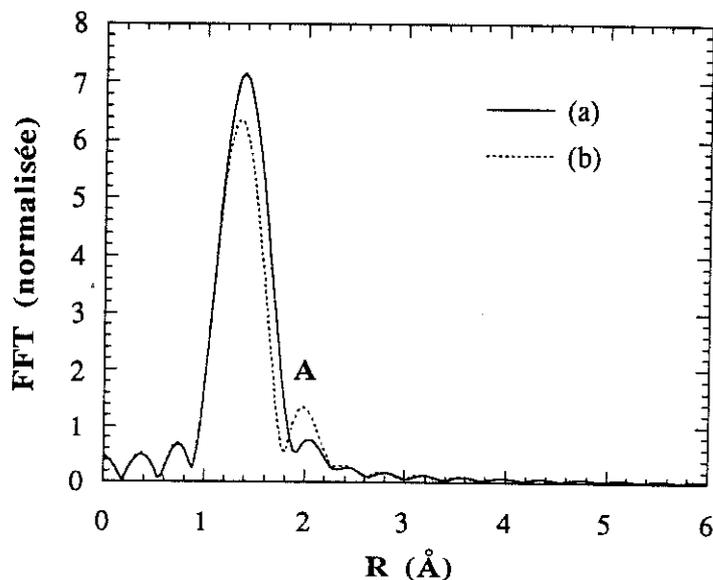


Fig. 24.

Transformée de Fourier de la simulation numérique à deux couches du filtre CoO obtenue pour $y=0,01$ et l'état [O] (cf. tableau 23) (a). Le calcul est effectué de 3 à 11 \AA^{-1} , avec une fenêtre de Kaiser ($\tau=2,5$). On remarque la présence d'un pic secondaire (A) de faible amplitude centré autour de 2 Å (compte tenu du terme de déphasage, le pic est en réalité centré autour de 2,4 Å). Lorsque les amplitudes des 2 couches se rapprochent l'intensité du pic secondaire augmente. Un exemple est donné où N2 est égal à 2, les autres paramètres de la simulation restant inchangés (b). Au cours du filtrage il faut nécessairement prendre en compte le pic secondaire pour restituer correctement le signal correspondant aux couches étudiées.

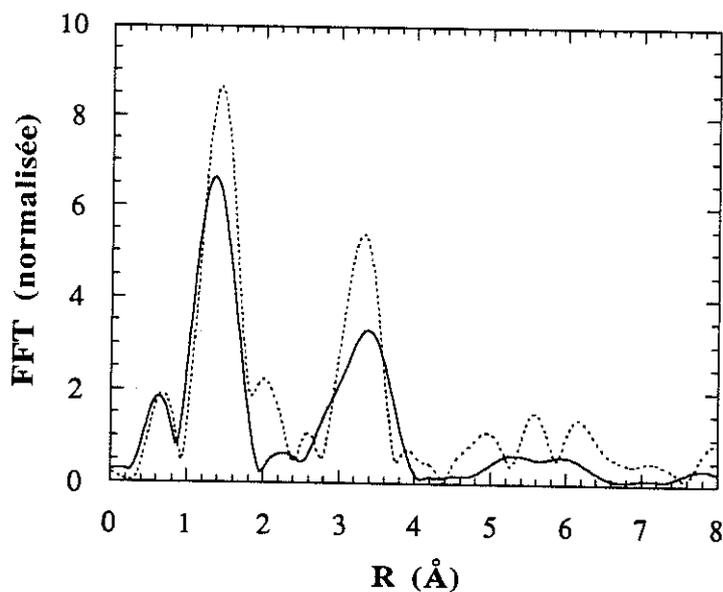


Fig. 25. $y=0,01$ [O].
Transformée de Fourier du signal EXAFS entre 3 et 10 \AA^{-1} (trait continu). Entre 3 et 12 \AA^{-1} (trait pointillé). Fenêtre de Kaiser, $\tau=2,5$.

Tableau 23.

Ech= 1.2
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 2

N1 : 3.3
 SIG1 : 2.0E-02
 GAM1 : 1.0
 R1 : 1.820
 DE1 : -.7
 N2 : 1.15
 SIG1 : 2.0E-02
 GAM2 : 1.0
 R2 : 2.04
 DE2 : -.7

Fitting factor = 5.4971E-03

Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$

A value: 1.000

n value: 1.000

Number of independent points : 5

Number of fitted parameters : 3

Degree of freedom : 2

Confidence interval : 1.000

chi**2 : 7.1912E-03

Quality factor : 3.5956E-03

Tableau 26.

Ech= 1.2
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 3

N1 : 3.4
 SIG1 : 2.0E-02
 GAM1 : 1.0
 R1 : 1.831
 DE1 : -.8
 N2 : 1.5
 SIG2 : 2.0E-02
 GAM2 : 1.0
 R2 : 2.096
 DE2 : -.8
 N3 : 1.25
 SIG3 : 2.0E-02
 GAM3 : 1.0
 R3 : 2.398
 DE3 : -.81

Fitting factor = 7.9871E-03

Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$

A value: 1.000

n value: 2.000

Number of independent points : 8

Number of fitted parameters : 7

Degree of freedom : 1

Confidence interval : 1.000

chi**2 : .7411

Quality factor : .7411

Tableau 27.

Ech= 1.2
 Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 2

N1 : 3.3
 SIG1 : 2.0E-02
 GAM1 : 1.0
 R1 : 1.823
 DE1 : -.7
 N2 : 1.2
 SIG2 : 2.0E-02
 GAM2 : 1.0
 R2 : 2.046
 DE2 : -.7

Fitting factor = 1.5759E-03

Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$
 with $\sigma(k) = A/k^{**n}$

A value: 1.000

n value: .0000

Number of independent points : 5

Number of fitted parameters : 4

Degree of freedom : 1

Confidence interval : 1.000

chi**2 : 1.1366E-04

Quality factor : 1.1366E-04

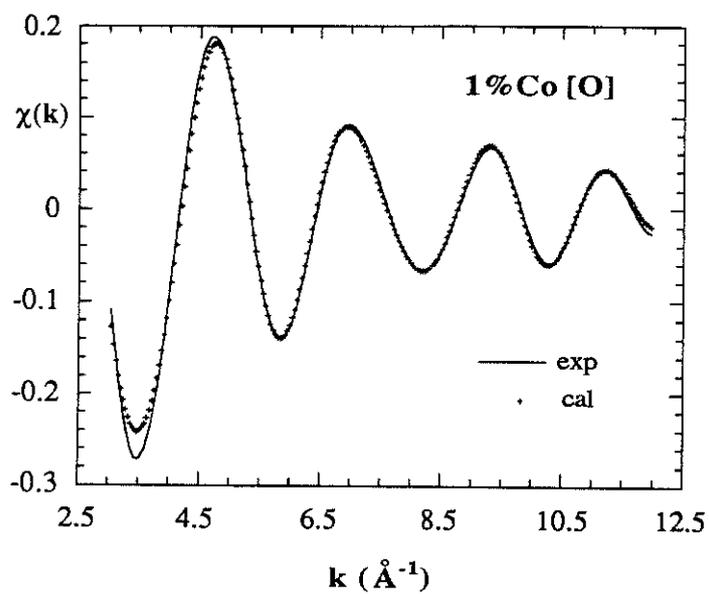


Fig. 26. $y=0,01$ [O]. Meilleur ajustement à 3 couches du pic Co-O. ($k_{\min}=3\text{\AA}^{-1}$ et $k_{\max}=12\text{\AA}^{-1}$).

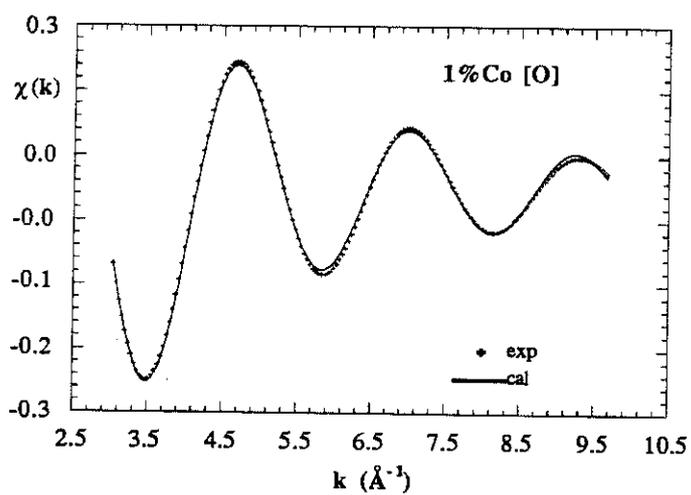


Fig. 27. $y=0,01$ [O]. Meilleur ajustement à 2 couches du filtre Co-O extrait de la transformée de Fourier calculée entre $k_{\min}=3\text{\AA}^{-1}$ et $k_{\max}=10\text{\AA}^{-1}$. Les paramètres R_1 , R_2 , N_1 , N_2 sont affinés.

Le pic centré sur la distance de 2,4 Å provient-il de la région du spectre EXAFS au delà de 11 Å, très perturbée par le bruit ? Notons que le bruit est composé de signaux de fréquence élevée comparée à celle des signaux EXAFS. On peut donc s'attendre à ce que le pic Co-O ne soit pas trop perturbé par la présence du bruit. Pour simuler l'effet du bruit sur la transformée de Fourier nous avons additionné sur un spectre théorique un signal pseudo aléatoire dont l'amplitude est fixée par l'utilisateur. Prenons par exemple le spectre théorique de la figure 23 auquel nous ajoutons du bruit dont le niveau est fixé à 15% de l'intensité maximum du signal. Sur la figure 28 sont représentés les deux signaux perturbé et non perturbé. La figure 29 montre que le pic obtenu par transformée de Fourier (fenêtre de Kaiser sélectionnant tout le spectre, $\tau=2,5$) n'est pas sensiblement affecté par la présence du bruit. Par contre plus la distance radiale (R) est grande plus la transformée de Fourier est perturbée. Il semble donc difficile d'affirmer que le pic à 2,4 Å soit seulement dû au bruit. D'autre part nous observons sur le spectre expérimental des variations importantes de l'intensité de ce pic en fonction de la borne supérieure de la fenêtre "d'apodisation". Nos simulations sur des spectres théoriques en utilisant différentes bornes indiquent que ce pic ne résulte pas des seules oscillations de coupure. Pour $N_1=3,3$ et $N_2=1,1$ le pic secondaire n'est pas très important, il augmente lorsque N_1 et N_2 deviennent du même ordre de grandeur (fig. 24). Comme le pic à 2,4 Å n'apparaît que pour des conditions particulières de la transformée de Fourier nous pensons qu'il n'a pas de réalité physique mais qu'il résulte d'interférence constructive entre des signaux dus au spectre et des oscillations de coupure. **En conclusion nos résultats montrent que dans nos composés il n'y a aucune évidence de l'existence d'une distance Co-O égale à 2,4 Å.**

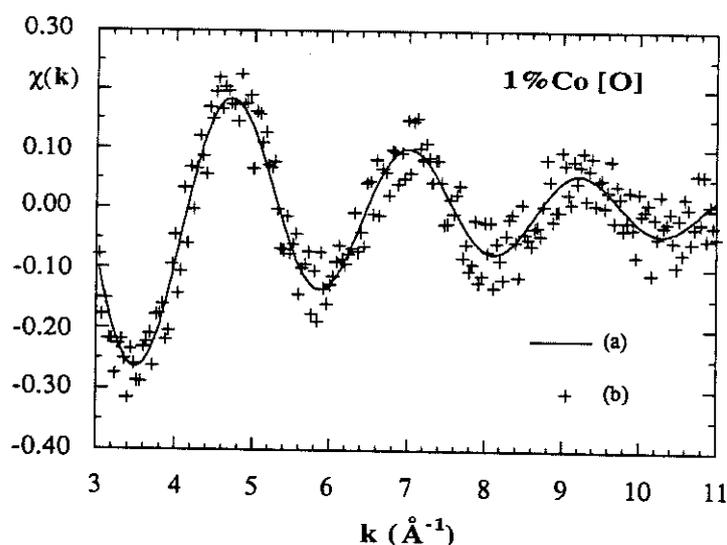


Fig. 28. (a) Spectre EXAFS calculé non perturbé (simulation numérique à deux couches du filtre Co-O pour $y=0,01$ et l'état [O] (tableau 23) (b) affecté par des signaux de bruit (le niveau du bruit est égal à 15% de l'intensité maximum).

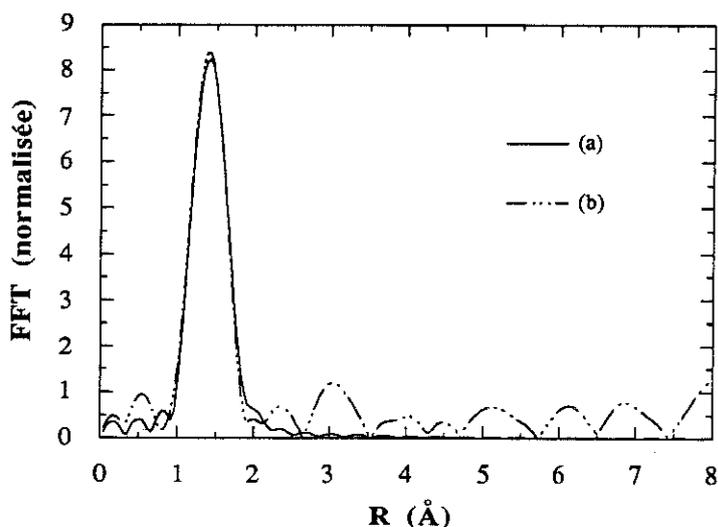


Fig. 29. Transformée de Fourier des spectres EXAFS de la figure 28. Le bruit ne perturbe pas sensiblement le pic Co-O.

IX.4.2.3. LA PREMIERE SPHERE DE COORDINATION DE L'ELEMENT COBALT DANS LES COMPOSES REDUITS.

IX.4.2.3.1 $y=0,06$ [N].

La figure 19c montre un signal EXAFS peu affecté par le bruit et contrasté jusqu'à 11 \AA^{-1} . En fait nous avons eu quelques difficultés pour modéliser l'absorption atomique après le seuil avec uniquement un polynôme. Bien que le pic correspondant à la couche Co-O fut isolé il contenait néanmoins un résidu de la ligne de base. Seule l'utilisation sur tout le spectre des polynômes de Spline nous a permis de résoudre le problème. La transformée de Fourier du signal EXAFS est ensuite calculée entre 3 et 11 \AA (fig. 20c) et donne un pic correspondant au couple Co-O bien isolé. Comparé au pic Co-O pour le composé $\text{Co}_{0,06}[\text{O}]$ il est légèrement plus large et son intensité plus faible. Le filtrage entre 0,89 et $1,92 \text{ \AA}$ ne pose aucun problème et le nombre de paramètres indépendants est égal à 5. Les premières simulations montrent l'existence de deux couches très proches de celles obtenues pour le composé $\text{Co}_{0,06}[\text{O}]$. Les paramètres N_1, N_2, R_1, R_2 sont ensuite affinés, $\Delta E_1 = \Delta E_2 = 0$, $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,02$. La figure 30 montre le meilleur ajustement, et les résultats numériques sont donnés dans le tableau 30. Le facteur d'accord est satisfaisant. Par rapport aux résultats obtenus pour le composé oxydé le nombre d'atomes sur la première couche diminue ($4 \rightarrow 3,8$) tandis qu'il augmente sur la seconde ($1 \rightarrow 1,2$), le nombre moyen d'atomes d'oxygène reste de l'ordre de 5. La distance moyenne est en très légère augmentation ($1,864 \text{ \AA} \rightarrow 1,897 \text{ \AA}$).

IX.4.2.3.2. $y=0,06$ [NN].

L'analyse n'a pas posé de problème particulier. La transformée de Fourier du signal EXAFS est calculée entre 3 et 11 \AA^{-1} (fig. 20d). Le pic Co-O qui s'étend jusqu'à $2,24 \text{ \AA}$ est nettement asymétrique, sa hauteur, comparée à celle du pic Co-O pour le composé oxydé a diminué. La dissymétrie provient de l'apparition d'un pic secondaire dû aux oscillations de coupure (cf. § IX.2.5.2.1), on s'attend donc à ce que le contraste du battement entre les deux couches Co-O augmente, c'est à dire que la différence entre les amplitudes (notamment N1 et N2) des couches diminue. Une transformée de Fourier effectuée de 3 à 12 \AA^{-1} révèle encore plus nettement le pic secondaire. Le filtrage est donc effectué de 1 à $2,24 \text{ \AA}$, le nombre de paramètres indépendants est égal à 6. Après les premières simulations il est clair que les paramètres structuraux ne sont pas fondamentalement différents de ceux obtenus précédemment pour les composés [O] et [N]. Les paramètres N1, N2, R1, R2 sont affinés, $\Delta E_1 = \Delta E_2 = 0$, $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,02$. La figure 31 montre le meilleur ajustement et les résultats numériques sont donnés dans le tableau 31. Le facteur d'accord est très satisfaisant. Par rapport aux résultats obtenus pour le composé [N] le nombre d'atomes sur la première couche est plus faible ($3,77 \rightarrow 3,1$) tandis qu'il est plus fort sur la seconde ($1,2 \rightarrow 1,6$). La distance moyenne est en très légère augmentation ($1,864 \text{ \AA} \rightarrow 1,897 \text{ \AA}$).

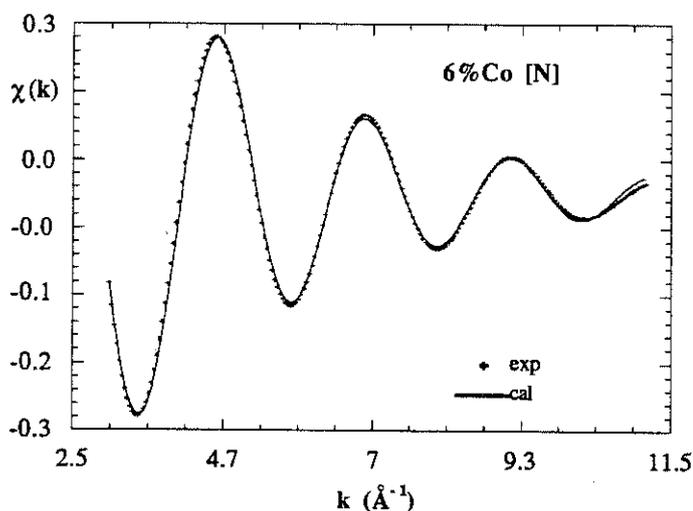


Fig. 30. $y=0,06$ [N].
Meilleur ajustement à 2 couches du filtre Co-O. La transformée de Fourier est calculée entre 3 et 11 \AA^{-1} . Les paramètres R1, R2, N1, N2 sont affinés.

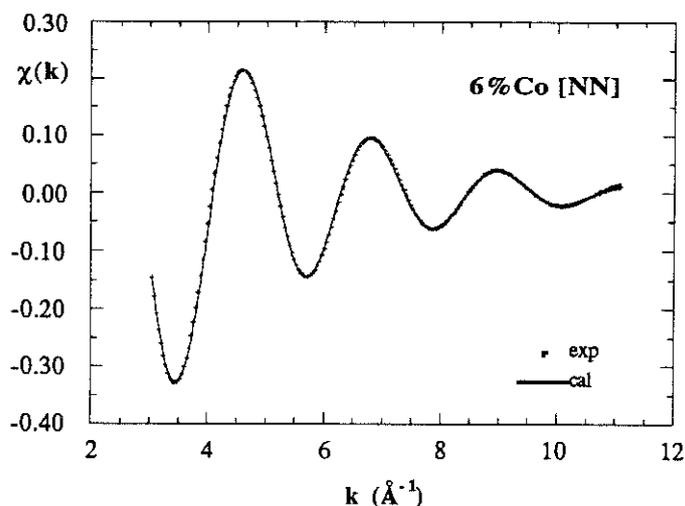


Fig. 31. $y=0,06$ [NN].
Meilleur ajustement à 2 couches
du filtre Co-O. La transformée de
Fourier est calculée entre 3 et
 11 \AA^{-1} . Les paramètres R1, R2,
N1, N2 sont affinés.

Tableau 30.

Ech= 1.2
Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)**4]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 2

N1 : 3.8
SIG1 : 2.0E-02
GAM1 : 1.0
R1 : 1.848
DE1 : .0
N2 : 1.2
SIG2 : 2.0E-02
GAM2 : 1.0
R2 : 2.050
DE2 : .0

Fitting factor = 5.2359E-03

Weighting in $1/\sigma(k)**2$

with $\sigma(k) = A/k**n$

A value: 1.000

n value: .0000

Number of independent points : 5

Number of fitted parameters : 4

Degree of freedom : 1

Confidence interval : 1.000

chi**2 : 3.9571E-04

Quality factor : 3.9571E-04

Tableau 31.

Ech= 1.2
Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)**4]$
 $\eta = 3.1$

Number of shells : 2

N1 : 3.1
SIG1 : 2.0E-02
GAM1 : 1.0
R1 : 1.845
DE1 : .0
N2 : 1.6
SIG2 : 2.0E-02
GAM2 : 1.0
R2 : 2.008
DE2 : .0

Fitting factor = 2.1268E-03

Weighting in $1/\sigma(k)**2$ with

$\sigma(k) = A/k**n$

A value: 1.000

n value: 1.000

Number of independent points : 5

Number of fitted parameters : 4

Degree of freedom : 1

Confidence interval : 1.000

chi**2 : 2.8065E-03

Quality factor : 2.8065E-03

IX.4.3. CONSIDERATIONS SUR LA STRUCTURE DES COUCHES DE SECONDS VOISINS.

L'absence de composés modèles pour extraire les phases et amplitudes des couples Co-Ba, Co-Cu et Co-Co, ainsi que la diffusion multiple [38] rendent difficile l'étude quantitative de la deuxième sphère de coordination. De plus dans le plan (001) il est probable que des coordinations linéaires Co1-O-Cu/Co1 existent et dans ce cas la diffusion multiple vers l'avant est exaltée par l'intermédiaire des atomes d'oxygènes. Toutefois il est possible à partir de la comparaison des spectres d'une série de composés d'obtenir des informations qualitatives concernant l'évolution de la couche considérée. D'autre part en restant conscient des limites jusqu'où pousser l'interprétation, on peut également vérifier des modèles.

Les résultats de diffraction des neutrons montrent que pour le composé $123\text{Co}_{0,06}[\text{O}]$, tous les atomes de cobalt sont localisés dans le plan Cu1. La sphère des seconds voisins du cation Cu/Co1 est constituée de 8 Ba à 3,494 Å en $1/2 \ 1/2 \ z$ ($z=0,1862(2)$) et de 4 Cu/Co1 à 3,867 Å. Rappelons que le cation Cu1 dans le composé 123 oxydé non substitué, est entouré de 8 Ba à 3,47 Å de 2 Cu à 3,8209 Å et de 2 Cu à 3,8850 Å. Ces distances sont évidemment des moyennes et ne reflètent pas la structure locale mais si l'on suppose que les cations Co sont exactement en 000 la distribution radiale comprend alors 2 pics Co1-Ba et Co1-Cu/Co1, respectivement centrés autour 3,49 Å et 3,87 Å. La différence entre les distances Co1-Ba et Co1-Cu/Co1 est suffisamment importante pour que les deux couches considérées soient au moins partiellement résolues.

En fait la réalité est quelque peu différente. Sur la figure 20b le pic correspondant aux seconds voisins s'étend de 2,63 Å à 4,06 Å, et déjà son allure ne correspond pas à celle décrite ci-dessus. Après filtrage le nombre de paramètres indépendants est égal à 8. Comme nous ne disposons pas de composés modèles pour extraire les phases et les amplitudes expérimentales pour les couples Co-Ba, Co-Cu et Co-Co nous avons utilisé les phases et amplitudes théoriques de McKale. Il est vraisemblable que parmi les seconds voisins de l'atome de cobalt sont présents à la fois des atomes de cobalt et de cuivre. Toutefois, les amplitudes et phases pour les couples Co-Cu et Co-Co n'étant pas très différentes, nous avons choisi pour simplifier de simuler les couches Co1-Cu/Co1 en utilisant les seules phases et amplitudes correspondant au couple Co-Cu. D'ailleurs les faits que nous voulons mettre en évidence ne dépendent pas de ce choix.

Les premières simulations, à deux couches, ont rapidement montré que l'amplitude du signal EXAFS correspondant aux seconds voisins est considérablement affaiblie. Les nombres d'atomes de Ba et de Cu/Co obtenus pour ajuster l'amplitude sont très inférieurs à ceux attendus (8 et 4 respectivement). Un phénomène identique est observé au seuil du cuivre pour les composés 123 non substitués et réduits [39, 40]. D'autre part l'hypothèse qui consiste à

supposer que les atomes de cobalt sont exactement localisés en 000 ne permet pas un ajustement correct des phases. Nous avons donc libéré à la fois R_1 , R_2 , N_1 , N_2 et $\Delta E_1 = \Delta E_2$. La figure 32 montre le meilleur ajustement. **Les résultats numériques donnés dans le tableau 32 montrent que la distance Co1-Ba (3,58 Å) est supérieure à la distance moyenne (3,49 Å), par contre la distance Co1-Cu/Co1 (3,52 Å) est nettement inférieure à 3,874 Å (-0,35 Å) indiquant que les atomes de cobalt sont fortement déplacés.** Compte tenu de l'importance de cette différence nous avons cherché à améliorer le facteur d'accord en introduisant une troisième couche Co1-Cu/Co1 autour de 4 Å afin de rendre compte de l'épaulement du côté des grandes distances. Les premières simulations sont en accord avec l'existence d'une couche d'atomes de Cu/Co à 4 Å. Finalement les paramètres R_1 , R_2 , R_3 , N_1 , N_2 et N_3 sont affinés, la valeur des décalages en énergies ($\Delta E_1 = \Delta E_2 = \Delta E_3$) est fixe et égale à celle déterminée précédemment. La figure 33 montre le meilleur ajustement à 3 couches, le facteur d'accord est amélioré. Les résultats numériques sont donnés dans le tableau 33. Notons que les paramètres affinés sont très peu corrélés, notamment les nombres de coordination avec les distances. Nous avons pu vérifier que si N_1 , N_2 et N_3 sont respectivement fixés à 8, 2 et 2 les valeurs affinées de R_1 , R_2 et R_3 sont identiques à celles déterminées précédemment.

En plus d'une réduction sévère de l'amplitude du signal ($Ech=0,2$) le rapport entre N_1 et N_2+N_3 est égal 0,6 alors qu'il devrait être égal à 2. Dans le plan Cu/Co1 les atomes d'oxygène occupent les sites O4 et O5, par conséquent le renforcement de la valeur de N_2+N_3 par rapport à N_1 est très probablement lié à l'existence de coordinations linéaires Co1-O4/5-Co/Cu1 pour lesquelles la diffusion multiple vers l'avant est exaltée. Notons que si tel est le cas, la théorie intégrant les effets de diffusion multiple [41] prédit un raccourcissement apparent des distances Co1-Co/Cu1. Un exemple est donné dans la thèse de A. Michalowicz [1], chap.V, p. 260 où la distance déterminée par EXAFS est inférieure de 0,13 Å à la distance réelle.

Pour le composé $123Co_{0,06}$ [N], l'allure du pic correspondant aux seconds voisins (fig 20c) est semblable à celle observée quand le composé est oxydé. Toutefois l'amplitude du signal est encore plus fortement diminuée. Pour le composé $123Co_{0,06}$ [NN] on observe que l'amplitude du pic augmente à nouveau et également que l'allure est différente. Il semble pour ce dernier cas par comparaison avec la transformée de Fourier au seuil K de l'atome de cuivre [39], que le déplacement de l'atome de cobalt de la position 000 n'est plus aussi important, car nous retrouvons pour les distances Co1-Ba et Co1-Cu/Co1 deux valeurs bien distinctes. En d'autres termes **le site du cations Co1 a probablement retrouvé une plus grande symétrie après le traitement [NN]**. La diminution de l'écart entre les distances Co-O courtes et longues ajoute à la validité de cette hypothèse. Enfin nous verrons dans la partie X que la diminution de l'intensité du prépic $1s \rightarrow 3d$ peut également être expliquée par une plus grande symétrie du site.

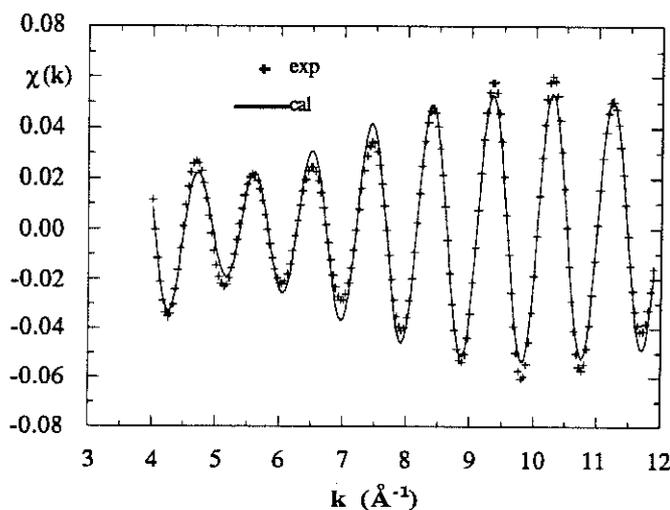


Fig 32. $y=0,06$ [O]. Meilleur ajustement à deux couches du signal EXAFS produit par les seconds voisins.

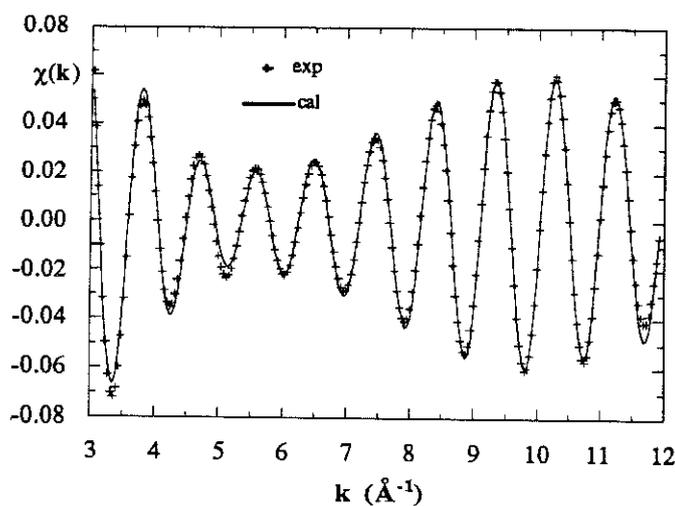


Fig 33. $y=0,06$ [O]. Meilleur ajustement à trois couches du signal EXAFS produit par les seconds voisins.

En conclusion il ne fait aucun doute que les atomes de cobalt sont déplacés de la position spéciale 000 de quelques 0,2 à 0,3 Å. Ce résultat est implicitement confirmé par les valeurs du facteur "thermique" isotrope du site Cu/Co1 déterminé par diffraction des neutrons. D'autre part Dunlap *et al.* [42] qui ont étudié par diffraction neutronique sur poudre la structure de composés $123(\text{Fe})$ oxydés montrent que les résidus de leurs affinements peuvent être abaissés si les atomes de fer sont déplacés dans la direction [110]. Pour $y=0,05$ l'amplitude du déplacement est de l'ordre de 0,3 Å. Les distances Co1-Ba sont supérieures aux distances Cu1-Ba conformément à l'augmentation du volume de la maille. Sachant qu'il y a 0,18 atome de

cobalt dans le plan Cu1, la distance moyenne Co/Cu1-Ba calculée au moyen des résultats de l'EXAFS est égale à $0,18 \times 3,58 + 0,82 \times 3,47 = 3,49$ Å, valeur qui est très exactement celle déterminée par diffraction neutronique pour cette composition [43].

Tableau 32.

Ech= .2
Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
eta = 6.1

Number of shells : 2

N1 : 4.6
SIG1 : 2.0E-02
GAM1 : 1.0
R1 : 3.583
DE1 : 6.0
N2 : 6.3
SIG2 : 2.0E-02
GAM2 : 1.0
R2 : 3.520
DE2 : 6.0

Fitting factor = 1.6529E-02

Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$ with
 $\sigma(k) = A/k^{**n}$

A value: 1.000
n value: .0000

Number of independent points : 7

Number of fitted parameters : 5

Degree of freedom : 2

Confidence interval : 1.000

chi**2 : 1.0699E-04

Quality factor : 5.3495E-05

Tableau 33.

Ech= .2
Mean free path : $1/\gamma[k+(\eta/k)^{**4}]$
eta = 6.5

Number of shells : 3

N1 : 5.0
SIG1 : 2.0E-02
GAM1 : 1.0
R1 : 3.579
DE1 : 6.0
N2 : 6.2
SIG2 : 2.0E-02
GAM2 : 1.0
R2 : 3.522
DE2 : 6.0
N3 : 1.8
SIG3 : 2.0E-02
GAM3 : 1.0
R3 : 4.168
DE3 : 6.0

Fitting factor = 7112E-03

Weighting in $1/\sigma(k)^{**2}$
with $\sigma(k) = A/k^{**n}$

A value: 1.000
n value: .0000

Number of independent points : 9

Number of fitted parameters : 8

Degree of freedom : 1

Confidence interval : 1.000

chi**2 : 3017E-05

Quality factor : 3017E-05

IX.4.4. PREMIERES CONCLUSIONS : DISTANCES, COORDINATIONS ET CHARGE FORMELLE DU CATION CO.

Dans le tableau B sont rassemblés les paramètres structuraux des couches Co-O pour les 4 composés étudiés, ($\Delta E_1 = \Delta E_2 = 0$, $\sigma_1 = \sigma_2 = 0,02$, $\Gamma = 1$, $\eta = 3,1$ et $Ech = 1,2$). $\bar{R} = \frac{\sum N_i R_i}{\sum N_i}$ (Å) représente la distance moyenne Co-O. La première sphère de coordination est composée de deux couches d'atomes d'oxygène. Une des deux distances Co-O est relativement courte, 1,80-1,85 Å, tandis que l'autre est comprise entre 2,00 et 2,05 Å. Les distances courtes sont toujours majoritaires. Nous pouvons affirmer qu'il n'existe pas dans nos matériaux de distances de l'ordre de 2,4 Å contrairement au résultat de Bridges *et al.* [37].

Plusieurs études EXAFS au seuil K de l'atome de fer dans des composés ^{123}Fe [O] ont été rapportées dans la littérature [44, 40], aucune ne mentionne l'existence d'une distance Fe-O de l'ordre de 2,4 Å.

Comparées aux distances moyennes répertoriées dans les Tables de Shannon pour les différentes espèces du cation Co [45], les distances moyennes du tableau B excluent que la charge formelle des cations Co soit majoritairement 2+. Pour avoir une idée de la charge formelle moyenne connaissant les valeurs des différentes distances Co-O, nous avons calculé la valence formelle moyenne \bar{V} en utilisant la formule de Brown et Altermatt [46]. La valeur de r_0 obtenue à partir des distances interatomiques dans le composé Co_2O_3 [47], correspond au cations Co^{3+} Haut Spin ($r_0=1,71$ Å). L'état de spin est suggéré par les résultats de diffraction neutronique et les expériences de susceptibilité magnétique qui montrent que le cation Co dans les composés 123 oxydés et réduits possède un moment magnétique [48, 49, 50]. Le composé $^{123}(\text{Co}_{0,066})$ [O] est paramagnétique à la température ambiante [51]. En fait le moment magnétique déterminé expérimentalement ($3,2 \mu\text{B}$) ne correspond ni à un état Bas Spin ni à un état Haut Spin ($5,4 \mu\text{B}$ [52]). Les résultats du tableau B montrent que la charge formelle des cations Co est proche de 3+. Pour le composé $^{123}(\text{Co}_{0,06})$ [O] la valence moyenne calculée est supérieure à 3, ce qui pourrait être une indication que l'espèce Co^{4+} ou Co^{3+} bas spin est présente (la valeur de r_0 obtenue à partir des distances interatomiques dans le composé Co_2O_3 [47], correspondant au cation Co^{3+} Bas Spin est égale à 1,64). Nous précisons dans la partie X, avec l'étude des spectres XANES, la valence formelle des cations Co.

Connaissant la distribution des distances Cu1-O dans le composé 123 non substitué (1,864 Å (x2) et 1,942 (x2)) on peut être surpris du nombre important (>2) de distances Co-O très courtes. Ces distances Co-O dans le plan (001), en moyenne plus petites provoquent une augmentation significative du paramètre de maille a (cf. partie III). Ce résultat peut paraître surprenant mais pourrait être lié à une augmentation des distances Ba-O1 pour compenser la charge électrostatique supplémentaire apportée par les cations Co^{3+} à l'anion apical O1.

Le nombre total d'atomes d'oxygène qui constituent la première sphère de coordination augmente légèrement en fonction du taux de substitution. La même tendance est observée lorsque le substituant est l'élément Fe [44]. D'autre part le nombre total de coordination et la distribution des distances sont insensibles au traitement de réduction sous atmosphère inerte à 700°C ([N]). On observe une très légère diminution du nombre de premiers voisins après le traitement [NN]. Par contre le nombre de distances courtes a diminué au profit des distances longues (3,1/1,6 contre 4/1).

Tableau B

Récapitulatif des paramètres structuraux obtenus pour les couches Co-O, pour les 4 composés
123 substitués étudiés.

	y=0,01 [O]	y=0,06 [O]	y=0,06 [N]	y=0,06 [NN]
N1	3,3	4	3,8	3,1
R1 (Å)	1,82	1,82	1,85	1,845
N2	1,15	1	1,2	1,6
R2 (Å)	2,04	2,02	2,05	2,01
N1+N2	4,45	5	5	4,7
\bar{R} (Å)	1,87	1,86	1,90	1,90
\bar{V}	2,9	3,4	3,1	2,9

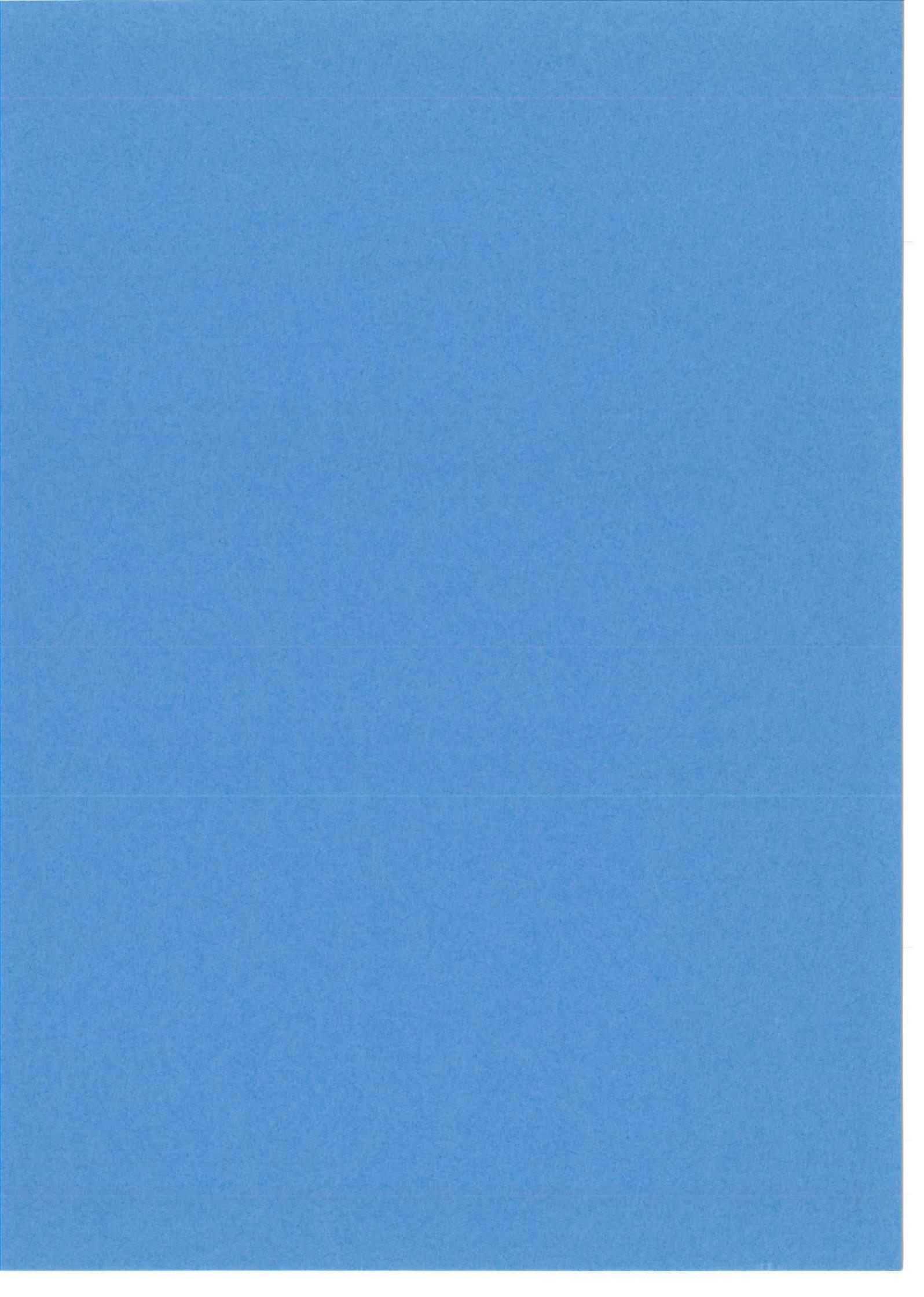
La forme du pic et l'écrasement de l'intensité du signal EXAFS correspondant à la seconde sphère de coordination ne s'expliquent que si les atomes de cobalt sont fortement déplacés des sites 000. Les résultats de diffraction ne montrent aucune augmentation du désordre statique des atomes de Baryum. L'étude structurale des couches de seconds voisins montre clairement l'existence de deux distances Co1-Co/Cu1 indiquant un déplacement des cations Co de quelques dixièmes d'Angström. Ce déplacement n'est probablement pas aussi important dans la phase réduite [NN].

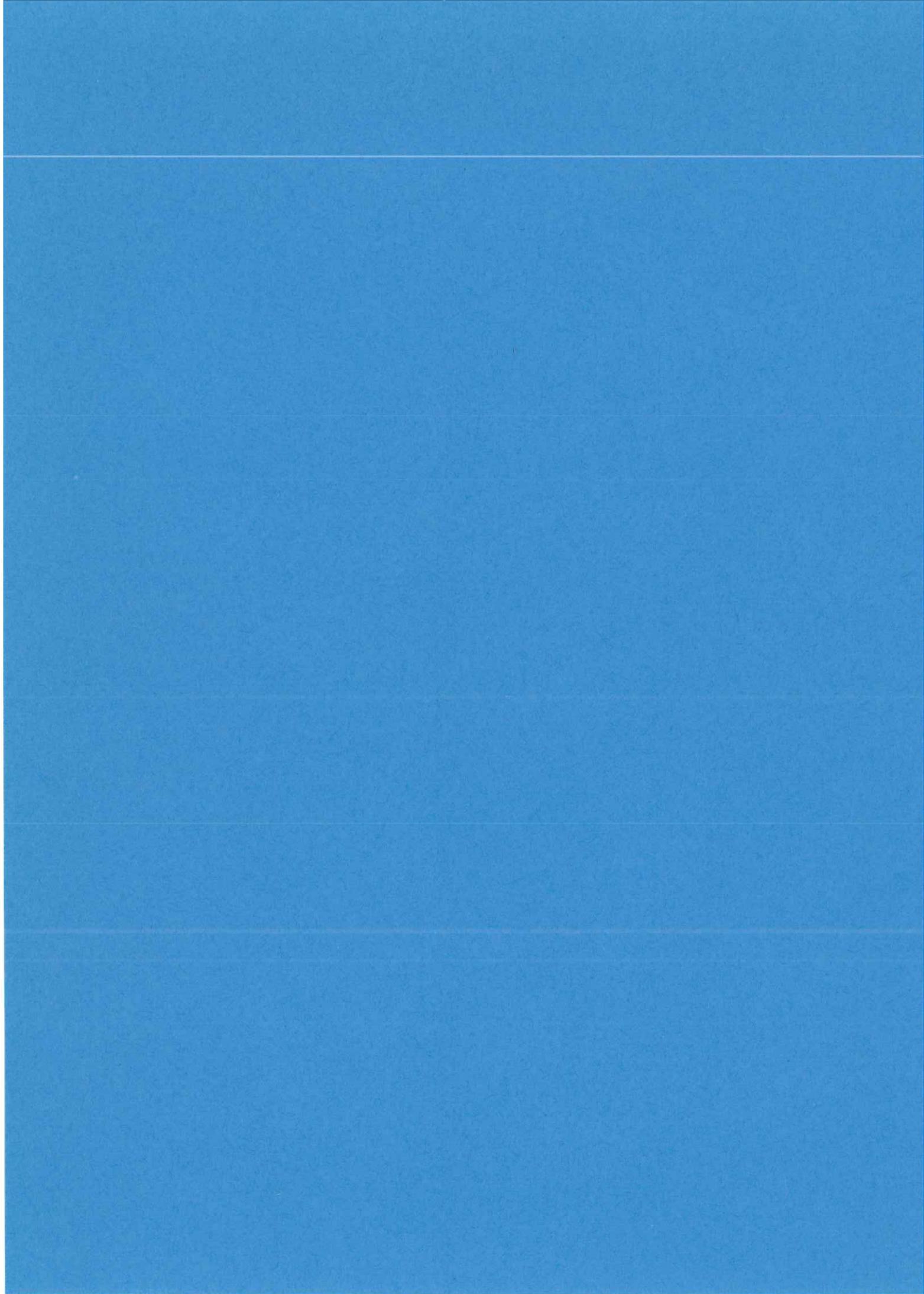
-
- [1] A. Michalowicz, Thèse d'état, Université de Paris Val de Marne, (1990).
(C'est un outil précieux, indispensable pour le novice.)
- [2] E.A. Stern, Phys. Rev. B **10**, (1974), 3027.
F.W. Lytle, D.E. Sayers, E.A. Stern, Phys. Rev. B **11**, (1975), 4825.
E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle, Phys. Rev. B **11**, (1975), 4836.
- [3] D. Raoux, J. Petiau, P. Bondot, G. Calas, A. Fontaine, P. Lagarde, P. Levitz, G. Loupiau, A. Sadoc, Rev. Phys. Appl. **15**, (1980), 1079.
- [4] P. Lagarde, Cours d'Aussois, L'EXAFS, Aussois, (1986), p.300.
- [5] G. Renaud, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (1988), pp 83-127.
- [6] A. Fricke, Phys. Rev. **16**, (1920), 202.
- [7] R. de L. Krönig, Zeit. Phys. **70**, (1931), 317.
R. de L. Krönig, Zeit. Phys. **75**, (1932), 468.
- [8] H. Petersen, Zeit. Phys. **76**, (1932), 768.
H. Petersen, Zeit. Phys. **80**, (1933), 258.

-
- [9] D.E. Sayers, F.W. Lytle, E.A. Stern, in *Advances in X-ray Analysis*, edited by B.L. Henke, J.B. Newkirk, G.R. Mallett (Plenum, New York, 1970), vol.13, p.248.
D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **27**, (1971), 1204.
- [10] *Tables internationales de Cristallographie*, vol. **III**, pp 171-173.
- [11] C.A. Ashley, S. Doniach, *Phys. Rev.* **B11**, (1975), 1279.
E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle, *Phys. Rev. B* **11**, (1975), 4836.
P.A. Lee, J.B. Pendry, *Phys. Rev. B* **11**, (1975), 2795.
(On peut également en première lecture commencer par la démonstration simplifiée (avec les mains) que donne A. Michalowicz dans sa thèse).
- [12] J.J. Rehr, R.C. Albers, C.R. Natoli, E.A. Stern, *Phys. Rev B* **34**, (1986), 4350.
- [13] E.A. Stern, B.A. Bunker, S.M. Heald, *Phys. Rev. B* **21**, (1980), 5521.
- [14] C. R. Brundle, *Surf. Sci.* **48**, (1975), 99.
- [15] B.K. Teo, (1986), "Inorganic Chemistry Concepts Vol 9. EXAFS : Basic Principles and Data Analysis", (Springer-Verlag)
- [16] B.K. Teo, P.A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, (1979), 2815.
- [17] A.G. Mc Kale, G.S. Knapp, S.K. Chan, *Phys. Rev B* **33**, (1986), 841.
A.G. Mc Kale, S.K. Chan, B.W. Veal, A.P. Paulikas, G.S. Knapp, *J. Phys. C* **8** **47**, (1986), C8-35.
- [18] A. Michalowicz, Ecole du CNRS "Structures Fines d'Absorption X en Chimie", Garchy 1988, Volume **III** : Logiciels d'analyse EXAFS pour le MAC, Edts H. Dexpert, A. Michalowicz, M. Verdaguer.
- [19] B. Lengeler, P. Eisenberger, *Phys. Rev.* **B21**, (1980), 4507.
- [20] W.H. Mac Master, N. KerrDel Grande, J. H. Mallet, J.H. Hubell, (1969), "Compilation of X-ray Cross sections, National Technical Informations Services, Springfield".
- [21] C. Cartier, Structures fines d'absorption des rayons X de complexes moléculaires d'éléments de transition de la première période, Thèse, Université de Paris-Sud, (1988), p. 59.
- [22] B.K. Lee , G. Beni, *Phys. Rev.* **B15**, (1977), 2862.
- [23] F. d'Yvoire, M. Ronis, *C.R. Acad. Sci.* **267C**, (1968), 955.
- [24] J.J. Rehr, E.A. Stern, R.L. Martin, E.R. Davidson, *Phys. Rev. B* **17**, (1978), 560.
E. A. Stern, B.A. Bunker, S.M. Heald, *Phys. Rev. B* **21**, (1980), 5521.
- [25] T. A. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*, (1975), Plenum, New-York.
- [26] P.H. Citrin, P. Heisenberger, B.M. Kincaid, *Phys. Rev Lett.* **36** (1976), 1346.
- [27] B. Lengeler, *J. Phys. C* **8** **47**, (1986), 75.
- [28] J. Petiau, *Cours Aussois*, Aussois (1986).

-
- [29] J. Jaklevic, J.A. Kirby, M.P. Klein, A.S. Robertson, G.S. Brown, P. Eisenberg, *Solid State Comm.* **23**, (1977), 679.
T. M. Hayes, J.B. Boyce, *Solid State Physics* **37**, (1982), 173.
- [30] G. Tourillon, D. Guay, M. Lemonnier, F. Bartol, M. Badeyan, Preprint, (1990).
- [31] Cette correction n'est pas encore disponible sur la chaîne de programmes EXAFS/Mc. Pour l'effectuer il suffit d'utiliser un logiciel graphique et ensuite sauvegarder les fichiers modifiés dans un format texte. Pour lire les fichiers avec le programme LECTURE utiliser l'option "Lire un fichier PDP".
- [32] W.L. Smith, A.D. Hobson, *Acta Crystallogr.* **B29**, (1973), 362.
- [33] Utiliser le programme TRACE pour créer des fichiers au format ASCII lisibles avec n'importe quel logiciel graphique. Ensuite après les corrections transformer les fichiers ASCII au format d'EXAFS pour le Mac au moyen de ASCBIN.
- [34] On peut objecter que les structures électroniques ne sont pas identiques pour le cation Fe^{3+} dans $FePO_4$ et les cations Co^{3+} , Co^{2+} dans Co_3O_4 .
- [35] G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner, A. Werner, *Phys. Rev. Lett.* **39**, (1977), 1411.
- [36] J. W. Cook, D. E. Sayers, *J. App. Phys.* **52**, (1981), 5024.
- [37] F. Bridges, J.B. Boyce, T. Claeson, T. H. Geballe, J. M. Tarascon, *Phys. Rev. B* **39**, (1989), 11603.
- [38] X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, edited by D.C. Koningsberger and R. Prins, (Wiley, New York, 1987).
J.J. Boland, S.E. Crane, J.D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.* **77**, (1982), 142.
- [39] J.B. Boyce, F. Bridges, T. Claeson, M. Nygren, *Phys. Rev. B* **39**, (1989), 6555.
- [40] H. Oyanagi, H. Obara, H. Yamaguchi, K. Murata, H. Ihara, T. Matsushita, M. Tokumoto, Y. Nishihara, Y. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, (1989), 2140.
- [41] B.K. Teo, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, (1981), 3990.
J.J. Boland, S.E. Crane, J.D. Baldeschwieler, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, (1982), 142.
- [42] B.D. Dunlap, J.D. Jorgensen, C. Segre, A.E. Dwight, J.L. Matykiewicz, H. Lee, W. Peng, C.W. Kimball, *Physica C* **158**, (1989), 397.
- [43] R. Sonntag, D. Hohlwein, A. Hoser, W. Prandl, W. Schäfer, R. Kiemel, S. Kemmler-Sack, S. Lössch, M. Schlichenmaier, A. W. Hewat, *Physica C* **159**, (1989), 141.
- [44] C.Y. Yang, S.M. Heald, J.M. Tranquada, Youwen Xu, Y.L. Wang, A.R. Moodenbaugh, D.O. Welch, M. Suenaga, *Phys. Rev B* **39**, (1989), 6681.
C.Y. Yang, A.R. Moodenbaugh, Y.L. Wang, Youwen Xu, S.M. Heald, D.O. Welch, M. Suenaga, D.A. Fisher, J.E. Penner-Hahn, *Phys. Rev B* **42**, (1990), 2231.
- [45] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, (1976), 751.
- [46] I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta. Crystallogr.* **B41**, (1985), 244.

-
- [47] J. Chenavas, "Synthèse et caractérisation de matériaux nouveaux obtenus sous haute pression", Thèse, (1973), p.21.
- [48] P.F. Miceli, J.M. Tarascon, L.H. Greene, P. Barboux, F.J. Rotella, J.D. Jorgensen, Phys. Rev. **B37**, (1988), 5932.
- [49] P. Zolliker, D.E. Cox, J.M. Tranquada, G. Shirane, Phys. Rev. **B 38**, (1988), 6575
- [50] J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, Phys. Rev **B 37**, (1988), 7458.
- [51] P.F. Miceli, J.M. Tarascon, P. Barboux, L.H. Greene, B.G. Bagley, G.W. Hull M. Giroud, J.J. Rhyne, D.A. Neumann, Phys. Rev. **B39**, (1989), 12375.
- [52] N.W Ashcroft, N. David Mermin, Solid State Physics, chap. 31, 658.





PARTIE X
DETERMINATION DE L'ENVIRONNEMENT ATOMIQUE LOCAL DES
ATOMES DE COBALT DANS LES COMPOSES $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$.
XANES (X-RAY ABSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE).

X.1. INTRODUCTION.

A l'intérieur d'un domaine d'énergie qui s'étend de 10eV jusqu'à environ 30/40eV autour de la discontinuité d'absorption, les structures du spectre sont riches en informations chimiques et structurales [1]. Cette région dite XANES [2] est traditionnellement divisée en trois parties que sont le préseuil, avant la discontinuité, le seuil qui comprend la rampe d'absorption et le sommet du seuil, et enfin le postseuil. Les structures du préseuil et du seuil résultent de transitions électroniques du photoélectron vers des états liés (vides). Au delà, dans la région du postseuil, les différentes structures peuvent avoir plusieurs origines [3]. Soulignons que dans cette région le libre parcours moyen du photoélectron est important et les effets de la diffusion multiple ne sont pas négligeables. Plusieurs études expérimentales et systématiques utilisant des composés modèles ont montré les effets sur les différentes régions d'un spectre XANES, de l'état d'oxydation formel de l'atome absorbeur, de la symétrie des liaisons chimiques, de la géométrie de coordination (octaèdre, tétraèdre, plan carré, ...), des distances métal-ligandes et de la nature des ligandes [4, 5]. La comparaison des spectres des composés inconnus avec ceux de composés modèles permet d'obtenir rapidement des informations qualitatives concernant l'état électronique de l'absorbeur et son environnement atomique immédiat. L'analyse des structures du préseuil et du seuil est complémentaire de celle de l'EXAFS.

Rappelons que la probabilité de transition d'un électron est donnée dans le cadre de l'approximation dipolaire par la règle d'or de Fermi (cf. § IX.2.2.). La symétrie des états atteints vérifie la règle de sélection $\Delta l = \pm 1$. La spectroscopie au seuil K étudie les transitions électroniques des couches 1s vers des états libres 4p.

Nous avons enregistré en mode fluorescence sur le poste EXAFS 4 les seuils d'absorption K pour plusieurs composés 123(Co) [O], [N] et [NN] ($y \leq 0,06$). Le poste D11 d'EXAFS dispersif [6] permet de mesurer simultanément les valeurs des intensités transmises,

pour un spectre de longueurs d'ondes. Il est donc adapté pour suivre en temps réel l'évolution in situ d'un seuil d'absorption. Nous avons étudié l'évolution du seuil K de l'atome de cuivre dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})_3\text{O}_{6+x}$ en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Nous avons, plus classiquement, sur le même poste, enregistré les seuils d'absorption K du cuivre de plusieurs composés oxydés et réduits pour différentes valeurs de y . Cela nous a permis d'analyser la présence des cations Cu^+ en fonction du taux de substitution et de la stoechiométrie en oxygène.

X.2. DETAILS EXPERIMENTAUX ET NORMALISATION.

Dans le but de préciser l'état d'oxydation formel ainsi que la géométrie de coordination des cations Co, nous avons enregistré sur le poste EXAFS 4, par l'intermédiaire du rayonnement de fluorescence, les spectres XANES au seuil K de l'atome de cobalt pour les composés $^{123}\text{Co}_{0,01}$, $^{123}\text{Co}_{0,03}$ et $^{123}\text{Co}_{0,06}$ [O] ; $^{123}\text{Co}_{0,06}$ [N] ; $^{123}\text{Co}_{0,01}$, $^{123}\text{Co}_{0,02}$, $^{123}\text{Co}_{0,03}$, $^{123}\text{Co}_{0,04}$ et $^{123}\text{Co}_{0,06}$, [NN]. Les conditions expérimentales sont celles décrites dans le § IX.3 pour l'enregistrement des spectres EXAFS. Les acquisitions sont réalisées entre 7680 et 7780 eV tous les 0,5 eV, la durée du comptage par point est égale à 2s. De façon à pouvoir comparer les intensités des différentes structures d'un composé à l'autre, les spectres sont normalisés. L'origine des énergies correspond au premier point d'inflexion du spectre d'absorption d'une feuille de cobalt métallique, soit $E_0=7709$ eV (fig. 1 a et b). Le préseuil est modélisé par une fonction linéaire dont l'extrapolation est soustraite à l'ensemble du spectre. Lorsque le spectre EXAFS est également disponible, la normalisation est obtenue en considérant que le saut d'absorption au premier point d'intersection après la rampe d'absorption du spectre XANES avec la ligne de base est égal à 1 (par exemple pour le composé $^{123}\text{Co}_{0,06}$ [O], $E \approx 7753$ eV ou 44 eV au dessus de E_0 (fig.2)). En toute rigueur le point de normalisation doit être le même pour tous les spectres, il faut donc utiliser la forme analytique de la ligne de base, mais dans un intervalle de 1 à 2 eV les valeurs de l'absorption atomique sont identiques. Pour une normalisation correcte il faut dans tous les cas enregistrer le spectre "assez loin" (1000 eV au dessus du seuil) de façon à pouvoir modéliser l'absorption atomique. Un exemple de normalisation rigoureuse est donnée dans la référence [4]. Une normalisation correcte est déterminante si l'on s'intéresse aux variations d'intensité des structures d'un spectre à l'autre, par contre la position des bandes est logiquement un peu moins sensible aux problèmes de normalisation. En l'absence de spectres EXAFS le saut d'absorption est pris égal à 1 au point du spectre XANES d'abscisse $E=7753$ eV.

Il est généralement plus facile de mettre en évidence la présence d'une structure sur la dérivée du spectre d'absorption, car à chacune d'elles correspond un point d'inflexion qui se traduit sur le spectre dérivé par un maximum absolu ou relatif. Il est également plus aisé et plus

juste de repérer la position des structures sur la dérivée seconde. La dérivée en un point du spectre est donnée par :

$$A'(E) = \frac{A(E+\Delta) - A(E-\Delta)}{2\Delta}$$

où Δ est égal au pas de l'enregistrement soit 0,5 eV.

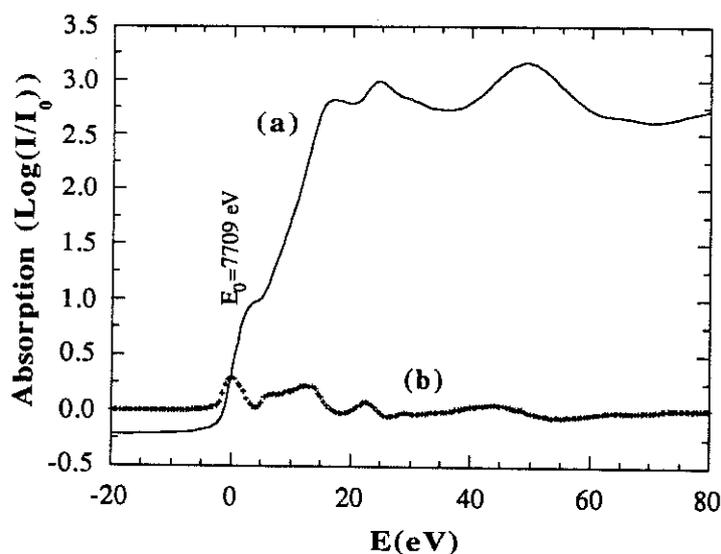


Fig. 1. (a) Spectre d'absorption d'une feuille de cobalt métallique. (b) Spectre dérivé. Nous avons choisi l'origine des énergies au premier point d'inflexion du spectre d'absorption (7709 eV, premier maximum de la dérivée).

X.3. RESULTATS ET INTERPRETATIONS.

Quel que soit le taux de substitution ou le degré d'oxydation, les spectres XANES au seuil K de l'atome de cobalt, sont qualitativement similaires. Seules de faibles variations de la position et/ou de l'intensité des différentes structures sont perceptibles. Globalement tous les spectres montrent dans la région du préseuil un pic relativement intense ($\approx 0,1$ à $0,2$) qui correspond à la transition interdite $1s \rightarrow 3d$. Les transitions vers les états $4p$ sont à l'origine des structures du seuil. Les dérivées secondes des spectres révèlent l'existence de 6 bandes dans les régions du préseuil et du seuil (labellées de A à F sur la fig. 2). Au delà les différentes structures peuvent avoir plusieurs origines et notamment la diffusion multiple.

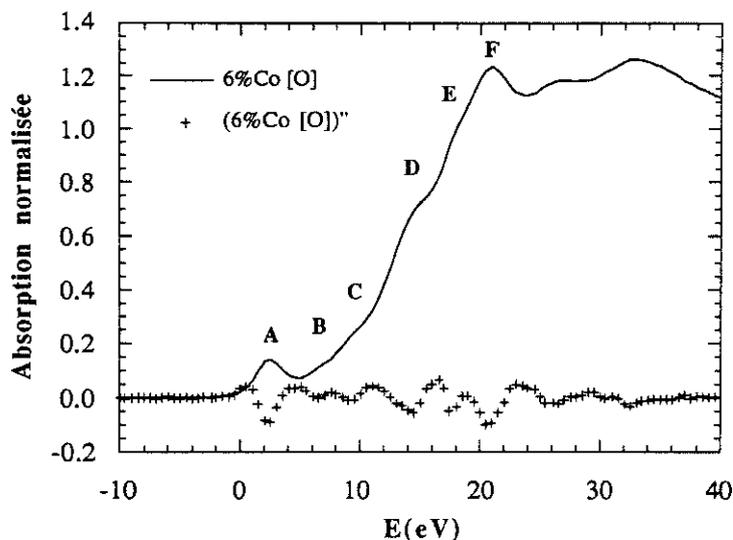


Fig. 2. (a) Spectre XANES au seuil K de l'atome Co pour le composé $123\text{Co}_{0,06}[\text{O}]$. Le point de normalisation correspond à $E=7753\text{eV}$. La dérivée seconde (b) montre l'existence de 6 structure (A->F).

X.3.1. STRUCTURE ELECTRONIQUE.

Il est bien établi que la position du seuil d'absorption est corrélée avec l'état d'oxydation (valence formelle) de l'atome absorbeur. Globalement le spectre est décalé vers les hautes énergies quand la valence formelle du cation augmente [7], ceci pour deux raisons. D'une part **l'augmentation de la charge stabilise le niveau profond 1s par effet d'écran**, d'autre part **une augmentation de la valence formelle est généralement accompagnée d'une diminution des distances qui déstabilise les orbitales moléculaires atteintes par le photoélectron**. Dans les deux cas l'énergie de transition est augmentée entraînant un déplacement de toutes les structures du seuil. C. Cartier [5] montre néanmoins que l'effet de distance sur l'énergie du niveau 1s est d'un ordre de grandeur inférieur à l'effet de charge. Il faut également noter que les structures dans la montée du seuil ne permettent pas de définir correctement la position de la rampe d'absorption. **L'énergie du prépic 1s->3d est donc une bonne signature du degré d'oxydation.**

Sur la figure 3 nous comparons les spectres XANES obtenus pour les composés $123\text{Co}_{0,06}[\text{O}]$, CoO et Co_3O_4 . L'espèce Co^{2+} en coordination tétraédrique dans le composé Co_3O_4 est révélée par la présence d'un prépic de faible intensité ($E = -0,05\text{ eV}$) et par la première structure dans la rampe d'absorption à 9eV. L'espèce Co^{3+} est en coordination octaédrique. Le site étant centrosymétrique aucune transition dipolaire 1s->3d n'est permise. Néanmoins on remarquera que l'intensité n'est pas nulle entre le prépic et le début de la rampe d'absorption. Cette structure de très faible intensité, pointée à 2,3 eV sur la dérivée seconde, correspond à la transition quadripolaire permise 1s->3d.

Les dérivées secondes montrent que les seuils sont très proches, les distances moyennes n'étant pas très différentes, cela suggère que la charge du cations Co pour le composé $123(\text{Co}_{0,06}) [\text{O}]$ est proche de la valence moyenne de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 qui est égale à 2,7. D'autre part le prépic observé pour le composé $123(\text{Co}_{0,06}) [\text{O}]$ est décalé vers les hautes énergies de 2,49 eV ($E=2,44$ eV) par rapport à la position du prépic dipolaire (fig. 4). Ce décalage est typique d'une augmentation du degré d'oxydation de l'ordre de 1. Enfin la position du prépic pour le composé $123(\text{Co}_{0,06}) [\text{O}]$ coïncide à 0,1 eV près avec celle du prépic quadrupolaire, ce qui est la meilleure preuve que la valence du cation Co pour le composé $123\text{Co}_{0,06} [\text{O}]$ est égale à 3. Nous verrons dans la discussion que ce résultat peut être tout à fait cohérent avec la valeur de la charge formelle calculée en utilisant la formule de Brown et Altermatt et les résultats des analyses EXAFS.

Pour tous les composés étudiés on n'observe aucun décalage sensible (à 0,5eV près) du prépic en fonction du taux de substitution ou de la stœchiométrie en oxygène (fig. 7, 8, 9). Ce résultat suggère que la valence formelle est identique pour tous. La diminution de la valence formelle moyenne des cations Co (tableau B partie IX) en passant du composé $123(\text{Co}_{0,06}) [\text{O}]$ au composé $123(\text{Co}_{0,06}) [\text{NN}]$ ne résulte pas d'un changement du degré d'oxydation de l'espèce mais plutôt d'une augmentation de la distance moyenne associée à une faible diminution du nombre total de coordination.

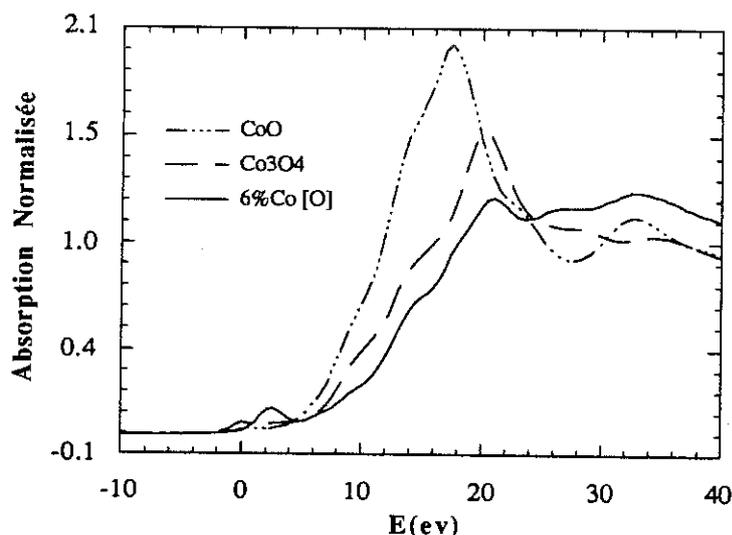


Fig. 3. Comparaison des spectres d'absorption au seuil K de l'atome de cobalt pour les composés $123\text{Co}_{0,06} [\text{O}]$, CoO et Co_3O_4 .

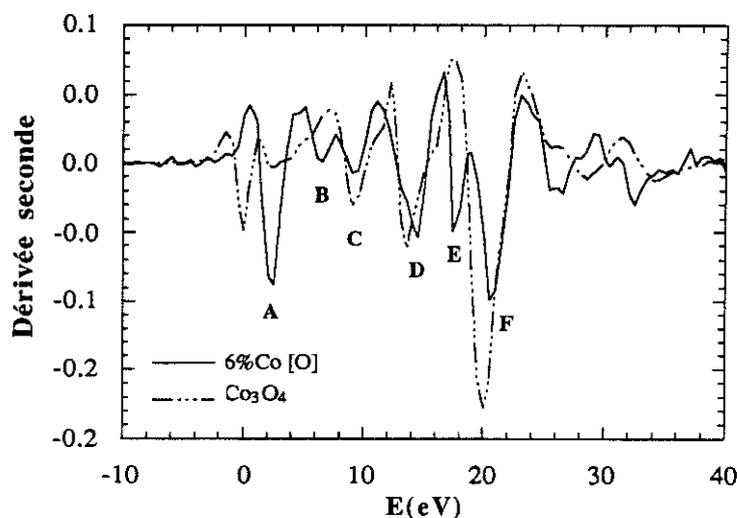


Fig. 4. Comparaison des dérivées secondes des seuils d'absorption de la fig 3 pour les composés $^{123}\text{Co}_{0,06}[\text{O}]$ et Co_3O_4 .

X.3.2. VERIFICATION SUR LES SEUILS DE L'EXISTENCE DE DEUX COUCHES D'ATOMES D'OXYGENE AUTOUR DE L'ABSORBEUR CO.

Les résultats des analyses EXAFS (partie IX) montrent pour chacun des composés $^{123}(\text{Co})$ étudiés que les cations Co sont entourés de deux couches d'atomes d'oxygène, distantes d'au moins $0,15 \text{ \AA}$. Conformément à la règle de Natoli [8] il doit donc exister sur les spectres XANES, pour un état final donné, deux structures dont les positions vérifient l'égalité :

$$(E_1 - E_0)R_1^2 = (E_2 - E_0)R_2^2 = \text{Cte} = C_0$$

où R_i (\AA) est la distance métal-ligande, E_i l'énergie de la transition i . La valeur de E_0 qui correspond à l'origine des énergies cinétiques est déterminée expérimentalement par la position d'une transition $1s \rightarrow 4p$ non liante, c'est à dire pour une distance R_i infinie [9]. La règle de Natoli exprime également qu'une variation de la distance absorbeur-ligande se traduit par un déplacement de la structure correspondante conformément à l'égalité :

$$(E + \Delta E - E_0)(R + \Delta R)^2 = (E - E_0)R^2$$

E_0 n'est strictement transférable d'un composé à l'autre que si les structures électroniques des absorbeurs ainsi que les ligandes sont identiques. C. Cartier *et al.* [10] ont observé pour plusieurs métalloporphyrines où les éléments de transition sont en coordination plan carrée avec

l'élément N, que la position en énergie de la transition $1s \rightarrow 4p$ non liante, repérée par rapport à la position du pic quadripolaire, est déplacée vers les hautes énergies en passant de Fe^{2+} à Cu^{2+} (4,6 eV pour Fe^{2+} , 6,2 eV pour Co^{2+} , 6,4 eV pour Cu^{2+} , le ligande étant l'élément N). D'autre part pour le composé Nd_2CuO_4 qui contient l'espèce Cu^{2+} en coordination plan carrée avec l'élément oxygène, la transition $1s \rightarrow 4p_z^*$ non liante est située à peu près à 4,6 eV au dessus du pic quadripolaire [9]. La détermination de E_0 pose donc un problème dans la mesure où l'on ne dispose pas toujours d'un composé modèle qui exhibe la transition qui nous intéresse.

Sur le spectre du composé $^{123}Co_{0,06}$ [O] (fig. 2), le sommet de la rampe d'absorption est divisé en deux pics (E) et (F) à 17,4 eV et 20,6 eV respectivement. Ce dédoublement est toujours présent pour les composés oxydés et l'écart entre les deux pics reste constant. Au contraire en passant du composé oxydé [O] au composé réduit [NN] les positions absolues et relatives des deux pics (E) et (F) évoluent conformément, en première approximation, aux variations de distances observées en EXAFS. En effet on observe sur les dérivées secondes que le pic (F) est déplacé vers les basses énergies en fonction de l'intensité de la réduction, indiquant une augmentation de la distance correspondante, tandis que le pic (E) est déplacé vers les hautes énergies (fig. 5). Il nous semblait donc tout à fait logique d'attribuer les pics (E) et (F) aux transitions $1s \rightarrow 4p$ correspondant aux distances longues ($\approx 2,02 \text{ \AA}$) et aux distances courtes ($1,82 \text{ \AA}$) respectivement. Il eût été préférable de connaître la valeur de E_0 pour vérifier la règle de Natoli, toutefois nous montrons indirectement que cette interprétation est très raisonnable.

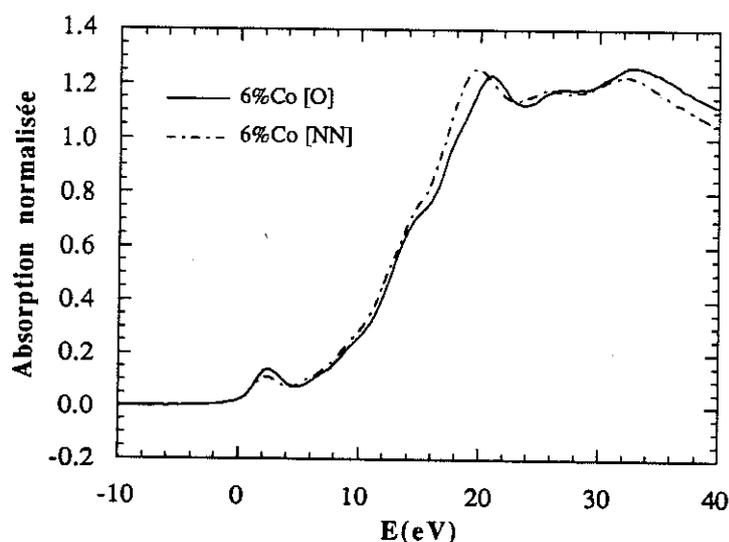


Fig. 5. Comparaison des seuils d'absorption pour les composés $^{123}Co_{0,06}$ [O] et $^{123}Co_{0,06}$ [NN]. On remarque le déplacement du maximum de l'absorption (F) vers les basses énergies après le traitement de réduction [NN]. Ce déplacement est corrélé à l'allongement des distances Co-O, (règle de Natoli).

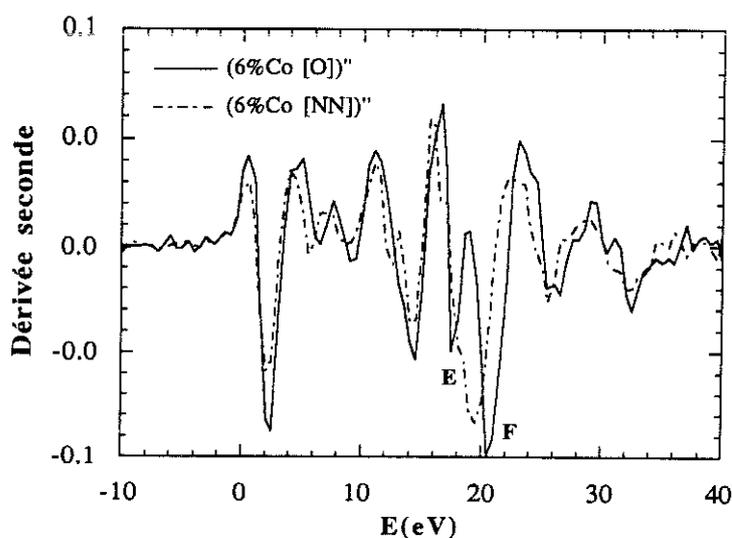


Fig. 6. Comparaison des dérivées secondes des seuils d'absorption pour les composés $^{123}\text{Co}_{0,06} [\text{O}]$ et $^{123}\text{Co}_{0,06} [\text{NN}]$. Le processus de réduction change les distances Co-O et par conséquent les positions des structures du seuil. Les déplacements des structures (E) et (F) sont en accord avec l'évolution des distances déterminée par l'analyse des signaux EXAFS.

Connaissant les valeurs des distances, obtenues grâce à l'analyse EXAFS, les valeurs de E_0 et C_0 calculées pour le composé $^{123}\text{Co}_{0,06} [\text{O}]$ ($R_1=1,824 \text{ \AA}$, $E_E=17,4 \text{ eV}$, $R_2=2,024 \text{ \AA}$ et $E_F=20,56 \text{ eV}$) sont respectivement égales à $3,7 \text{ eV}$ et $56,0$. Le choix du composé $^{123}\text{Co}_{0,06} [\text{O}]$ tient à ce que nous pensons avoir obtenu les meilleurs résultats compte tenu de la qualité du spectre EXAFS et de l'ajustement. La valeur de E_0 ainsi calculée est raisonnable car elle est située au delà de la position du prépic. D'autre part nous avons vérifié avec les composés modèles Co_3O_4 et ZnCo_2O_4 [11] pour lesquels l'espèce Co^{3+} est en coordination octaédrique ($R=1,89 \text{ \AA}$) que les valeurs du produit $(E-E_0)R^2=C$ sont très proches de $56,0$ (tableau 1). Les valeurs de F correspondent au maximum de la raie blanche, soit $20,06$ et $19,9 \text{ eV}$ respectivement. Dans les deux cas les rapports $|C-C_0|/C_0$ restent inférieurs à $2|R-R_{E/F}|/R_{E/F}$. Dans le tableau 1 nous rapportons les valeurs de C ainsi que le rapport $|C-C_0|/C_0$ calculés pour tous les composés étudiés en EXAFS. On remarquera que la valeur de C n'est pas toujours très satisfaisante pour les grandes distances, ce qui s'explique très probablement par la relative imprécision des valeurs obtenues en EXAFS compte tenu du faible nombre de ces distances. Enfin pour le composé $^{123}(\text{Co}_{0,06}) [\text{NN}]$, le préseuil est décalé de quelque $-0,3 \text{ eV}$ par rapport à la position du préseuil pour le composé $^{123}(\text{Co}_{0,06}) [\text{O}]$; on ne peut donc pas exclure a priori une légère diminution du degré d'oxydation, qui viendrait s'ajouter à l'effet de l'augmentation des distances. Toutefois l'évolution vers un rapprochement des pics (E) et (F) jusqu'à être presque confondus est tout à fait en accord avec les résultats obtenus en EXAFS. Cela se traduit par la disparition de la structure (E) sur le seuil. Cette tendance a été observée pour tous les composés étudiés, quel que soit le taux de substitution, en passant du composé $^{123}(\text{Co}) [\text{O}]$ au composé $^{123}(\text{Co}) [\text{NN}]$, le pic (F) est décalé vers les basses énergies tandis que le pic (E) se confond avec le pic F.

En conclusion nous avons montré que les pics (E) et (F) correspondent aux transitions $1s \rightarrow 4p$ pour les deux distances Co-O. Les positions et l'évolution des structures (E) et (F) confirment les valeurs des distances obtenues en EXAFS.

Tableau 1

Calcul des constantes C_E et C_F pour deux composés modèles contenant l'espèce Co^{3+} , et pour les composés étudiés en EXAFS. La valeur de $E_0=3,7eV$ est calculée avec celle de R_1, R_2, E_E et E_F , pour le composé $123Co_{0,06}[O]$.

Formule	E_E (eV)	R_1 (Å)	E_F (eV)	R_2 (Å)	C_F	C_{E1}	$100 C_0 - C_{EF} / C_0$
$ZnCo_2O_4$ [11]	£		19,9	1,89		57,9	3,4
Co_3O_4	£		20,06	1,89		58,4	4,4
$Co_{0,06}[O]$	20,56	1,82	17,4	2,024	56,0	56,0	0/0
$Co_{0,06}[N]$	17,46	1,84	20,3	2,05	56,20	57,8	0,4 / 3,3
$Co_{0,06}[NN]$	*		19,56	1,85		54,9	1,9
$Co_{0,01}[O]$	18,07	2,04	21,06	1,82	59,63	57,50	2,7

* Le pointage est trop imprécis, car les deux pics sont trop proches.
£ le pic n'existe pas

X.3.3. INTENSITE DU PRESEUIL.

Lorsque la première sphère de coordination de l'absorbeur possède un centre de symétrie (octaédrique (O_h), plan carré (D_{4h})) la transition dipolaire $1s \rightarrow 3d$ est interdite par symétrie : les orbitales atomiques $3d$ et $4p$ ne se recouvrent pas. Notons que le mécanisme de transition quadrupolaire peut également donner un prépic $1s \rightarrow 3d$ mais son intensité étant très faible, cette structure est généralement à peine perceptible. Dès lors que la distribution des ligandes n'est plus centrosymétrique (octaèdre distordu, tétraèdre (T_d), pyramide à base carrée (C_{4v}) ...), l'hybridation des orbitales atomiques $3d$ et $4p$ devient possible et la transition dipolaire $1s \rightarrow 3d$ est autorisée [12, 13, 14]. L'intensité du prépic est fonction à la fois du degré d'hybridation, c'est à dire de l'écart à la non centrosymétrie de la sphère de coordination, et du recouvrement entre les orbitales $3d$ du métal et $2p$ des ligandes (effet de taille de la "cage moléculaire" [15, 4]). La nature des ligandes joue également un rôle.

La figure 7 montre que les intensités des prépics pour les composés $^{123}\text{Co}_{0,03}$ et $^{123}\text{Co}_{0,06}$ [O] ont pratiquement des valeurs égales tandis que pour le composé $^{123}\text{Co}_{0,01}$ [O] l'intensité est plus faible. Du composé $^{123}\text{Co}_{0,06}$ [O] au composé $^{123}\text{Co}_{0,06}$ [NN], la hauteur du prépic diminue (fig. 8). Enfin les préseuils pour les composés [NN] sont identiques (fig. 9). La présence dans la région du préseuil d'une structure intense correspondant à la transition $1s \rightarrow 3d$ montre sans conteste que **le site de l'atome de cobalt est non centrosymétrique**. Il est clair notamment que les cations Co ne sont pas en coordination plan carrée car le site serait alors centrosymétrique, de plus la coordination plan carrée est caractérisée par la présence d'une structure intense sur la discontinuité d'absorption ($E \approx 7\text{eV}$) qui correspond à une transition $1s \rightarrow 4p_z$. L'absence de ligande dans la direction perpendiculaire au plan carré déstabilise l'orbitale moléculaire $4p_z$ par rapport aux O.M. ($4p_x, 4p_y$) [16]. C.Y. Yang *et al.* [17] ont réalisé des expériences similaires au seuil de l'atome de Fe pour plusieurs composés ^{123}Fe substitués oxydés [O]. Ils montrent que l'intensité du prépic augmente quand le taux de substitution diminue. Considérant les travaux de Roe *et al.* [14] ils suggèrent que le nombre de coordination augmente en fonction de y . Leurs analyses EXAFS confirment cette hypothèse. En ce qui concerne les composés ^{123}Co nous n'observons aucune tendance dans un sens ou dans l'autre. Les résultats d'EXAFS montrent que le nombre de coordination pour $y=0,01$ (4,5) est plus faible que pour $y=0,06$ (5), pourtant l'intensité du prépic est plus faible. Comme les distances moyennes sont très proches dans les deux cas, la diminution de l'intensité du prépic pour $y=0,01$, provient probablement d'une plus grande symétrie du site.

Il existe au moins deux raisons pour expliquer la diminution continue de l'intensité du prépic en passant du composé $^{123}\text{Co}_{0,06}$ [O] au composé $^{123}\text{Co}_{0,06}$ [NN]. En effet les analyses de l'EXAFS et du XANES montrent très bien que les valeurs des distances ont tendance à se rapprocher, ce qui est une indication d'une plus grande symétrie du site, d'où la diminution de l'intensité du prépic. Mais d'autre part la moyenne des distances Co-O augmente avec l'intensité du traitement de réduction. Globalement le seuil se déplace vers les basses énergies. La taille de la "cage moléculaire" augmentant le recouvrement des orbitales $3d$ du métal et $2p$ des ligandes est plus faible entraînant également une diminution de l'intensité du prépic [15]. Ces deux effets contribuent à la diminution du prépic dans le composé [NN].

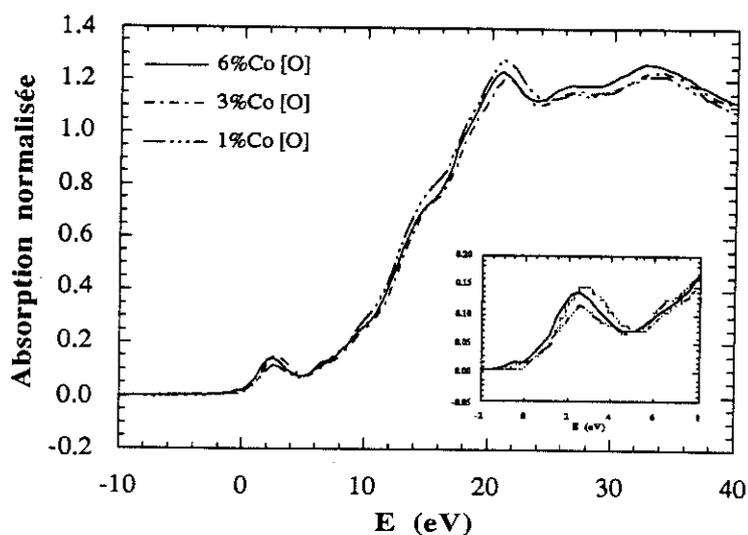


Fig. 7. Comparaison des seuils d'absorption pour les composés $^{123}\text{Co}_{0,01} [\text{O}]$, $^{123}\text{Co}_{0,03} [\text{O}]$ et $^{123}\text{Co}_{0,06} [\text{O}]$

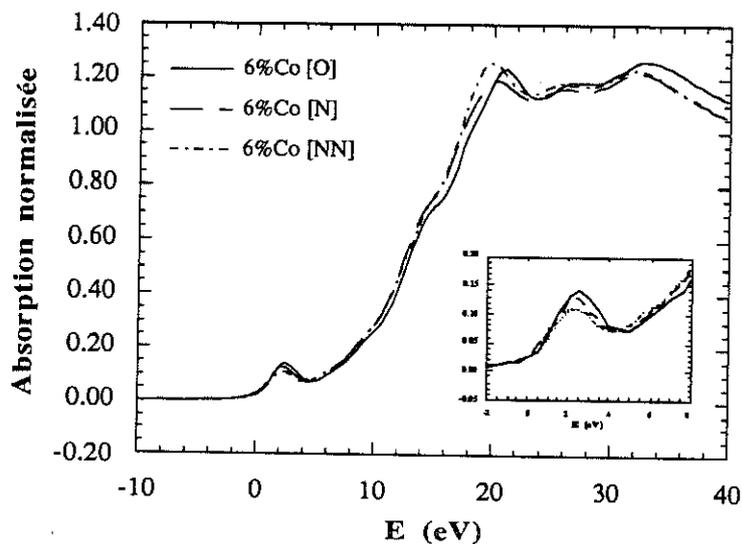


Fig. 8. Comparaison des seuils d'absorption pour les composés $^{123}\text{Co}_{0,06} [\text{O}]$, $^{123}\text{Co}_{0,06} [\text{N}]$ et $^{123}\text{Co}_{0,06} [\text{NN}]$.

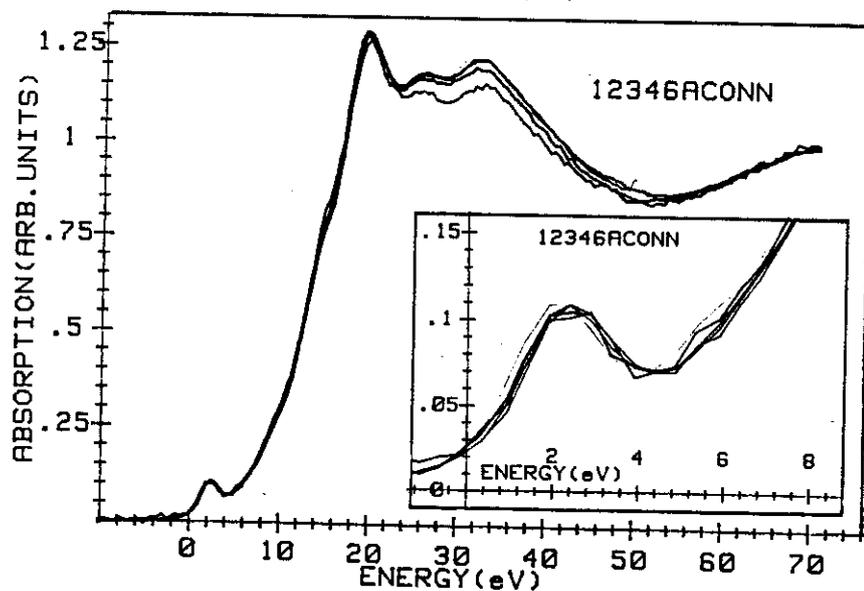


Fig. 9. Comparaison des seuils d'absorption pour les composés $^{123}\text{Co}_{0,01} [\text{NN}]$, $^{123}\text{Co}_{0,02} [\text{NN}]$, $^{123}\text{Co}_{0,03} [\text{NN}]$, $^{123}\text{Co}_{0,04} [\text{NN}]$ et $^{123}\text{Co}_{0,06} [\text{NN}]$.

X.3.4. EVOLUTION DES SPECTRES XANES AU SEUIL K DE L'ATOME DE CUIVRE, EN FONCTION DU TAUX DE SUBSTITUTION ET DE LA STOECHIOMETRIE EN OXYGENE.

Sur la station EXAFS dispersif nous avons enregistré au seuil K de l'atome de cuivre et pour plusieurs taux de substitution les spectres XANES de composés $123(\text{Co})$ oxydés [O] et réduits [N]. Deux enseignements qualitatifs peuvent être dégagés. Premièrement, la comparaison des spectres en fonction du taux de substitution pour les composés oxydés montre que l'environnement des cations Cu n'est pas perturbé par la présence d'atomes de cobalt, et ceci même pour les plus forts taux de substitution. Les cations Cu^{2+} dans les plan Cu1 restent localement autant que possible, en coordination plan carrée. Notons que Oyanagi *et al.* [18] montrent que les transformées de Fourier du signal EXAFS au seuil K de l'élément Cu pour les composés 123 [O] non substitués et $123(\text{Fe}_{0,06})$ [O] sont rigoureusement identiques. Deuxièmement l'espèce Cu^{1+} dans les composés réduits [N] diminue en fonction du taux de substitution (fig. 10), indiquant que les atomes de cobalt substituent les cations Cu1 conformément aux résultats de diffraction neutronique (cf. Partie V). L'espèce Cu^{1+} en coordination linéaire est caractérisée par une structure à 8979,1eV au bas de la rampe d'absorption (A). Elle correspond à la transition non liante $1s \rightarrow 4p\pi^*$ (pas de ligande dans le plan perpendiculaire au "bâtonnet" O-Cu-O) [19]. Un composé modèle est l'oxyde de cuivre Cu_2O dont le spectre exhibe une structure intense et bien définie.

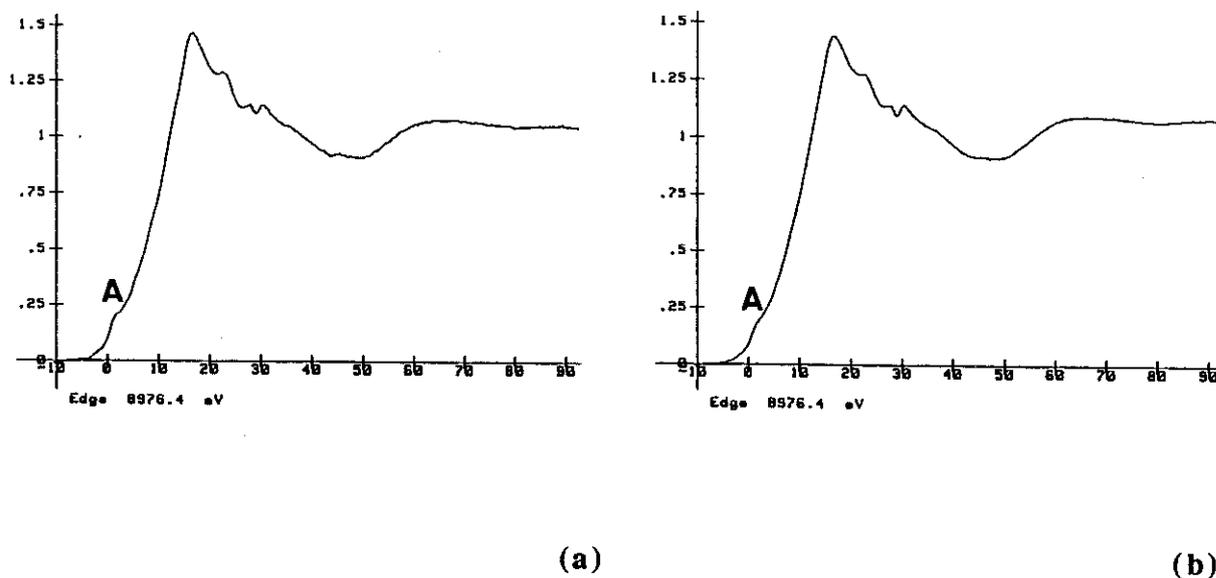


Fig. 10.

Comparaison qualitative des intensités de la transition $1s \rightarrow 4p\pi^*$ (A) au seuil K de l'atome de cuivre pour les composés $123(\text{Co}_{0,03})$ [N] (a) et $123(\text{Co}_{0,06})$ [N] (b). Le nombre d'atomes de cuivre monovalent diminue en fonction du taux de substitution.

X.4. CONCLUSION.

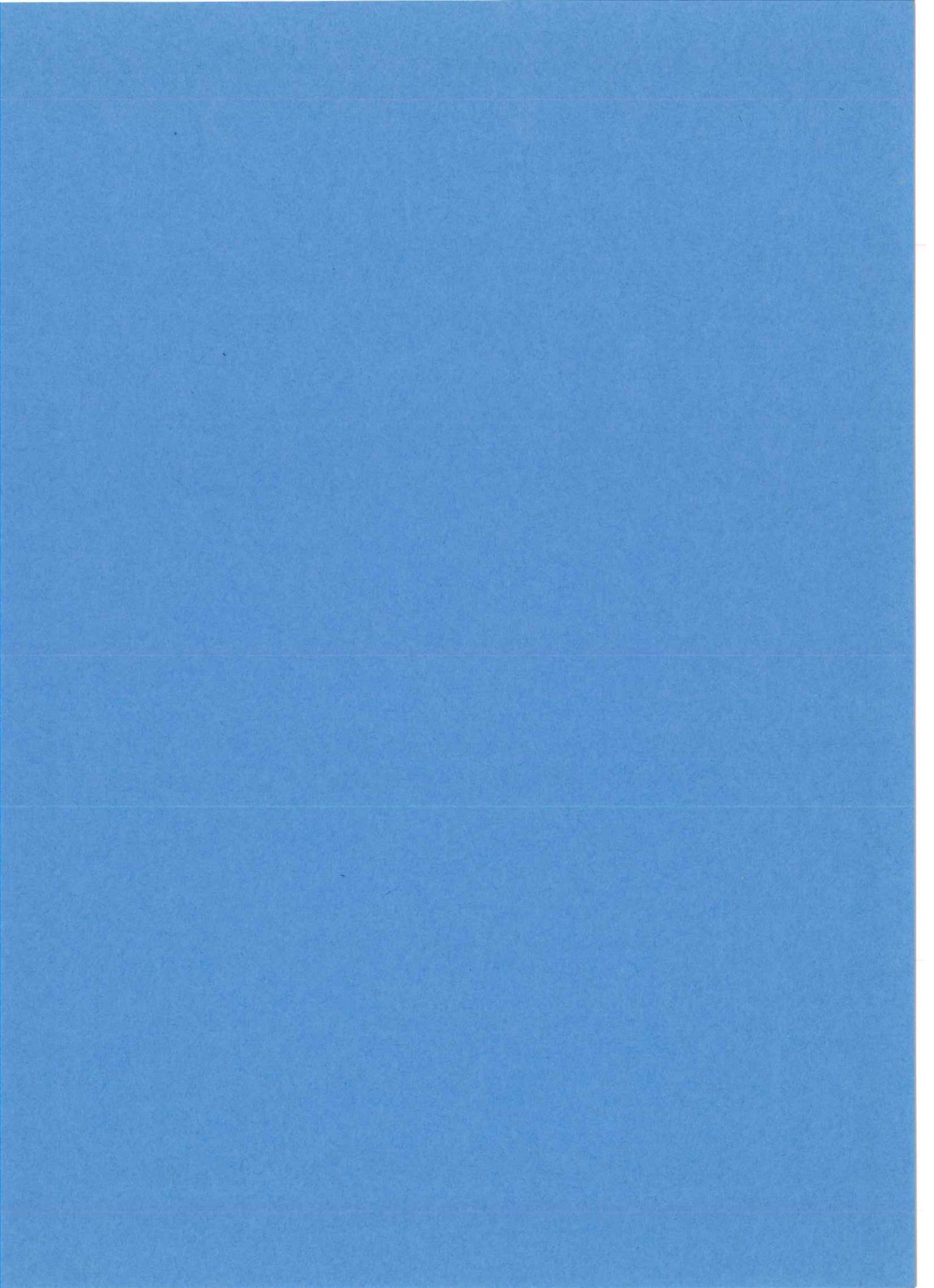
Le site du cobalt est clairement non centrosymétrique, les coordinations octaédrique non déformée et plan carrée sont donc exclues (prépic intense avant la rampe d'absorption à 2,44 eV). La non centrosymétrie diminue légèrement pour les composés réduits [NN].

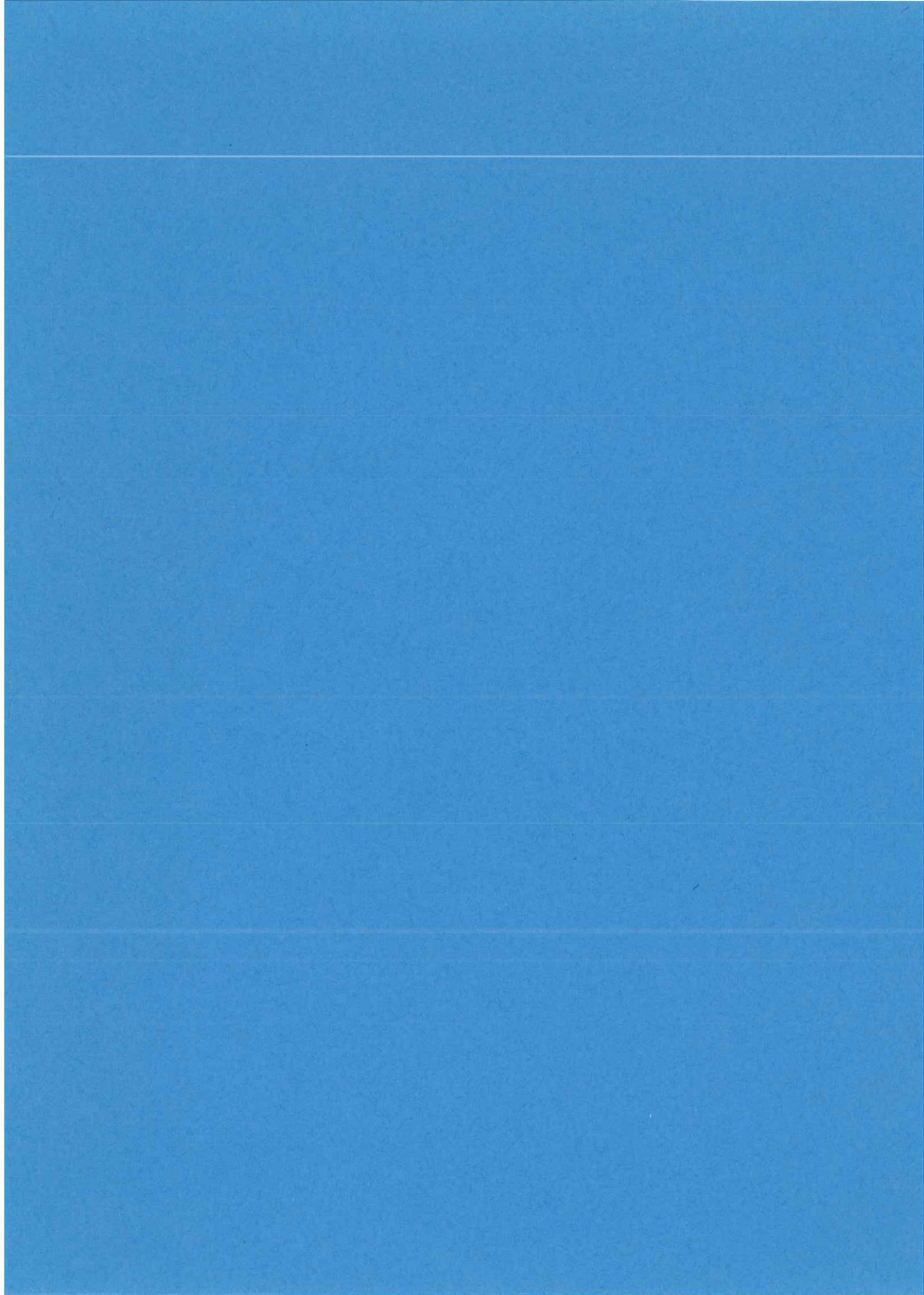
Le degré d'oxydation de l'élément cobalt est formellement 3+ quel que soit le taux de substitution et la stœchiométrie en oxygène. Rappelons que les spectres XANES montrent qu'il n'y a aucune évidence de la présence de cations Co^{2+} en coordination tétraédrique (absence notamment de prépic). Comme aucun prépic correspondant à une transition quadrupolaire n'est décelable, il est loisible de considérer que si des cations Co^{2+} sont présents dans la structure, ils constituent très certainement une minorité. En conséquence comme la valence moyenne est proche de 3+ il n'existe également qu'un très petit nombre de cations Co^{4+} . Cela n'exclut pas qu'il y ait plusieurs coordinations pour les cations Co^{3+} majoritaires.

Les structures du seuil (E) et (F) sont attribuées aux transitions $1s \rightarrow 4p$ correspondant aux deux distances Co-O déterminées par l'analyse des spectres EXAFS. L'évolution de la position des structures (E) et (F) est conforme aux variations des distances. L'analyse des spectres XANES confirment l'existence de deux couches (la première à 1,80-1,85 Å et la seconde à 2,00 2,05 Å). Nous confirmons la grande sensibilité des positions des structures du seuil aux évolutions des distances métal-ligande.

-
- [1] L.V. Azaroff, D.M. Pease, X-ray Spectroscopy, edited by L.V. Azaroff (McGraw-Hill, New York, 1974), chap. 6.
S. Doniach, M. Berding, EXAFS and Near Edge Structure III, Springer Verlag, (1984).
EXAFS and Near Edge Structure IV, J. de Phys. C8, (1986).
- [2] XANES : Cet acronyme a été employé pour la première fois par A. Bianconi, Appl. Surf. Sci. 6, (1980), 392. Dans la littérature ce terme est presque toujours utilisé pour désigner toute la région du spectre d'absorption jusqu'à 30-40 eV avant les oscillations EXAFS.
- [3] J.L. Dehmer, J. Chem. Phys. 56, (1972), 4496.
D. Dill, J.L. Dehmer, J. Chem. Phys. 61, (1974), 692.
J.L. Dehmer, J. Chem. Phys. 65, (1976), 5327.
P.J. Durham, J.B. Pandry, C.H. Hodges, Solid State Commun. 38, (1981), 159.
G.N. Greaves, P.J. Durham, G. Diakun, P. Quinn, Nature 294, (1981), 139.
- [4] J. Wong, F. W. Messmer, D. H. Maylotte, Phys. Rev. B 30, (1984), 5596.
- [5] C. Cartier, Structures fines d'absorption des rayons X de complexes moléculaires d'éléments de transition de la première période, Thèse, Université de Paris-Sud, (1988).

-
- [6] E. Dartyge, C. Depautex, J.M. Dubuisson, A. Fontaine, A. Jucha, P. Leboucher, G. Tourillon, Nucl. Inst. Meth. A **246**, (1986), 452.
H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine, G. Tourillon, J. Appl. Crystallogr. **21**, (1988), 15.
H. Tolentino, Thèse, Université de Paris-Sud, chap. 5.
- [7] C. Mande, V.B. Sapre, *Advancs in X-ray Spectroscopy*, édité par C. Bonnelle and C Mande (Pergamon, New York, 1983), **chap 17**.
- [8] C.R. Natoli, EXAFS and Near edge Struct, Edité par A. Bianconi, L. Incoccia, S. Stipcich, Chem. Phys. **27**, (1983), 43.
- [9] H. Tolentino donne comme exemple dans sa thèse (Orsay, 1990) la transition non liante $1s \rightarrow 4p_z^*$ pour Nd_2CuO_4 (au seuil de l'élément Cu) où il n'existe pas de ligande apical.
H. Tolentino, M. Medarde, A. Fontaine, F. Baudalet, E. Dartyge, D. Guay, G. Tourillon, Preprint.
- [10] C. Cartier, Thèse, Orsay 1988, p. 243.
C. Cartier, M. Momenteau, E. Dartyge, A. Fontaine, G. Tourillon, A. Michalowicz, M. Verdaguer, Preprint.
- [11] M. Lenglet, R. Guillaumet, J. Dürr, D. Gryffroy, R.E. Vandenberghe, Solid State Commun. **74**, (1990), 1035.
- [12] R.G. Shulman, Y. Yafet, P. Eisenberger, W.E. Blumberg, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **73**, (1976), 1384.
- [13] R.A. Bair, W.A. Goddard III, Phys. Rev. **B22**, (1980), 2767.
- [14] A.L. Roe, D.J. Schneider, R.J. Mayer, J.W. Pyrz, J. Widom, L. Que, Jr., J. Am. Chem. Soc. **106**, (1984), 1676.
- [15] F.W. Kutzler, C.R. Natoli, D.K. Misemer, S. Doniach, K.O. Hodgson, J. Chem. Phys. **73**, (1980) 3274.
- [16] V. Briois, C. Cartier, M. Momenteau, Ph. Maillard, J. Zarembowitch, E. Dartyge, A. Fontaine, G. Tourillon, P. Thuéry, M. Verdaguer, Preprint.
- [17] C.Y. Yang , S.M. Heald, J.M. Tranquada, Youwen Xu, Y.L. Wang, A.R. Moodenbaugh, D.O. Welch, M. Suenaga, Phys. Rev **B39**, (1989), 6681.
C.Y. Yang, A.R. Moodenbaugh, Y.L. Wang, Youwen Xu, S.M. Heald, D.O. Welch, M. Suenaga, D.A Fisher, J.E. Penner-Hahn, Phys. Rev **B42**, (1990), 2231.
- [18] H. Oyanagi, H. Obara, H. Yamaguchi, K. Murata, H. Ihara, T. Matsushita, M. Tokumoto, Y. Nishihara, Y. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn. **58**, (1989), 2140.
- [19] H. Tolentino, A. Fontaine, F. Baudalet, T. Gourieux, G. Krill, J.Y. Henry, J. Rossat-Mignot, Preprint.





PARTIE XI

ROLE DES TRAITEMENTS THERMIQUES [1]

XI.1. INTRODUCTION

Dans les Parties VI, VII, et VIII nous avons vu que la diffusion observée avec les composés $123(\text{Co})$ substitués est liée à l'existence de déformations orthorhombiques locales créées par des micro-chaînes $-\text{O}-\text{Cu}1-\text{O}-$ dont les caractéristiques sont en rapport avec la distribution non aléatoire des atomes substituants. Nous avons étudié le rôle des traitements thermiques sur ces chaînes et sur la localisation des atomes substituants. Dans ce but, nous avons soumis les composés $123(\text{Co})$ à divers traitements thermiques à haute température avant oxydation et nous avons essayé plusieurs cycles d'oxydation. Nous savons déjà, par les expériences d'absorption (Partie IX et X), que suivant la température de réduction, l'environnement des cations Co ne varie que très légèrement dans l'état réduit. Nous développerons ici les expériences qui nous ont permis de stabiliser la phase orthorhombique au-delà de $y = 0,025$.

XI.2. CONDITIONS EXPERIMENTALES ET RESULTATS

XI.2.1. TRAITEMENTS THERMIQUES.

La stabilisation de la phase orthorhombique est réalisée comme suit. Les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$ pré-synthétisés et oxydés (échantillons [O], cf. partie III) sont chauffés à $800-830^\circ\text{C}$, sous un flux d'azote pendant au moins 5 heures, puis refroidis in situ sous la même atmosphère en coupant le four (échantillons dénommés [NN]). Ces composés [NN] sont ensuite recuits sous une atmosphère d'oxygène à 400°C pendant 2 heures puis à 300°C pendant 5 heures (échantillons dénommés [NNO]). Après ces traitements thermiques, aucune phase parasite n'a été détectée aux rayons X. Des études semi-quantitatives par micro analyse X effectuées sur plusieurs grains des deux échantillons [O] et [NNO] ne montrent aucune variation du contenu en cobalt avant et après traitement thermique. Les mesures de

thermogravimétrie donnent des masses identiques pour les échantillons oxydés initiaux et finaux. Ces résultats indiquent que les stœchiométries des composés [O] et [NNO] sont identiques.

XI.2.2. DIFFRACTION X.

Les clichés de diffraction X sur poudre montrent le changement de symétrie entre deux échantillons [O] et [NNO] pour $y=0,06$ (fig. 1). La phase orthorhombique des composés $123(\text{Co})$ peut être stabilisée au delà de $y=0,025$, comme l'ont suggéré Katsuyama *et al.* [2] pour les composés $123(\text{Fe})$ substitués. Les paramètres c des deux échantillons sont identiques, ce qui exclut une déficience en oxygène pour le composé [NNO] car comme nous l'avons montré au § III.1.3, la valeur de c est très sensible aux variations de la stœchiométrie en oxygène.

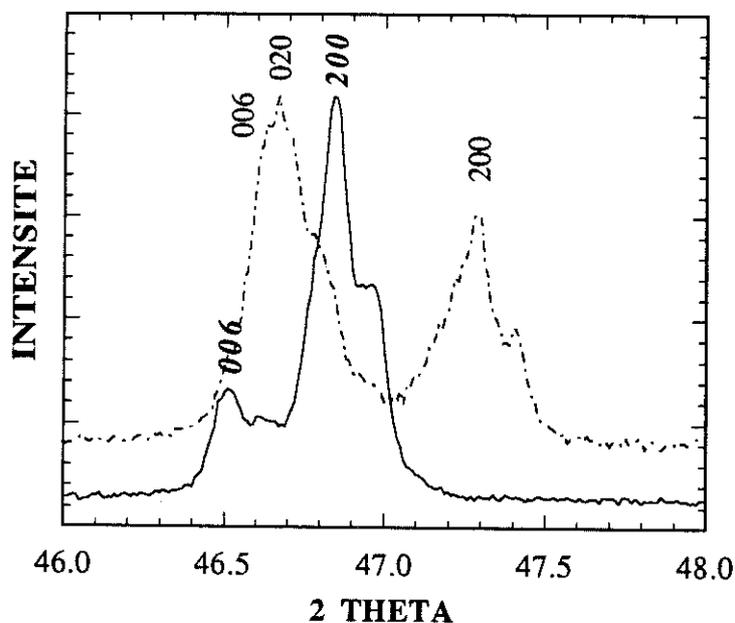


Fig. 1.

Cliché de diffraction de poudre pris avec la radiation $\text{FeK}\alpha$ des deux échantillons $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_3\text{O}_{6+x}$ [O] (■) et [NNO] (□).

XI.2.3. MICROSCOPIE ET DIFFRACTION ELECTRONIQUE.

Les images de microscopie en transmission du composé [NNO, $y=0,06$] montrent des domaines de macle dont les distances entre les parois sont de l'ordre de 1000\AA . Les clichés de diffraction électronique du plan (001) du même composé présentent le dédoublement caractéristique des réflexions de Bragg générées par les deux individus orthorhombiques maclés (fig. 2). Les réflexions de chaque paire sont liées par une ligne diffuse assez intense indiquant

une évolution continue des paramètres a et b au passage de la paroi de macle. Ce phénomène est probablement en rapport avec la plus grande épaisseur des parois de macle pour les composés substitués 123(Co), comme le suggèrent également les clichés de microscopie haute résolution [3]. De très faibles croix fines diffuses sont toujours présentes le long de $[110]$ et $[\bar{1}\bar{1}0]$ autour des deux tâches formant chaque doublet ; probablement les **déformations induites par des micro-chaines créées par le substituant existent également à l'intérieur de chaque domaine orthorhombique.**

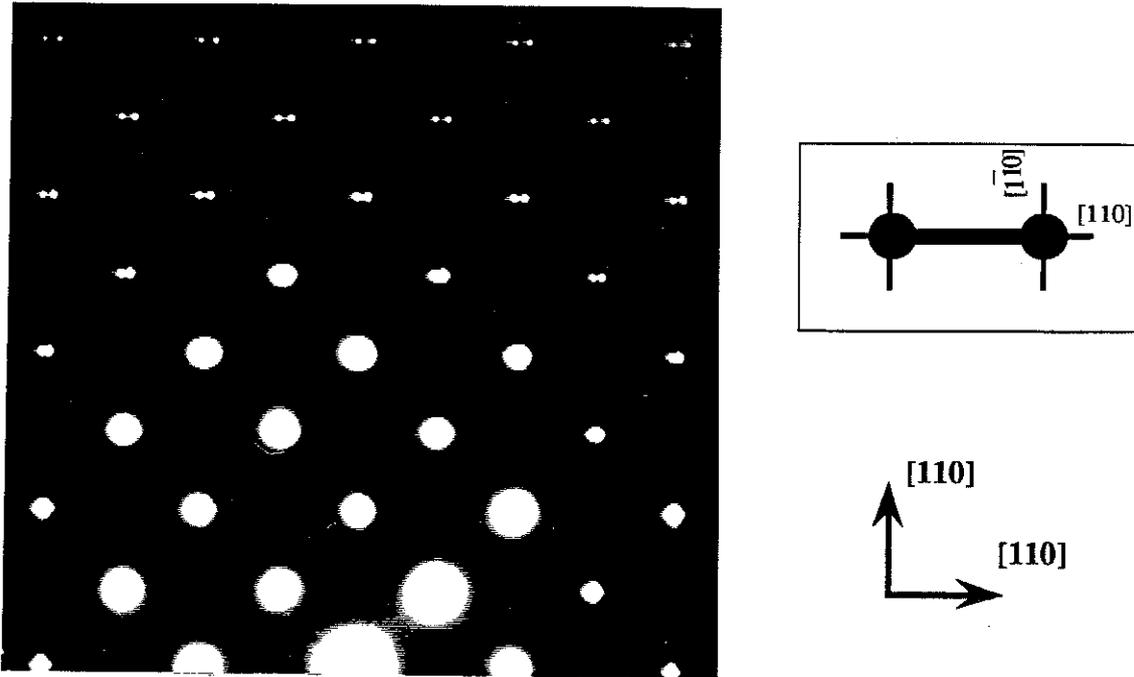


Fig. 2.

Cliché de diffraction électronique du plan (001) pour le composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_3\text{O}_{6+x}$ [NNO] montrant les faibles croix de diffusion autour de chaque réflexion et la ligne diffuse, plus intense, entre les deux réflexions formant chaque doublet.

Le composé 123Co [NNO, $y=0,06$] orthorhombique retrouve la symétrie quadratique par un chauffage à 600°C sous un flux d'oxygène pendant 30mn, suivi d'un refroidissement à 50°C/h jusqu'à 300°C puis d'un palier de 5heures à 300°C ; ce processus est similaire à celui utilisé pour les composés [O]. Nous appellerons ces échantillons [NNOO]. Nous avons vérifié que la masse de l'échantillon après ce traitement thermique n'a pas varié. Les images de microscopie électronique du composé 123(Co) [NNOO, $y=0,06$] présentent le même aspect de "tweed" que le composé 123Co [O, $y=0,06$] (fig. 3a,b). Toutefois pour un même contenu en cobalt, le maillage du "tweed" est moins fin sur les échantillons [NNOO] que sur les échantillons [O].

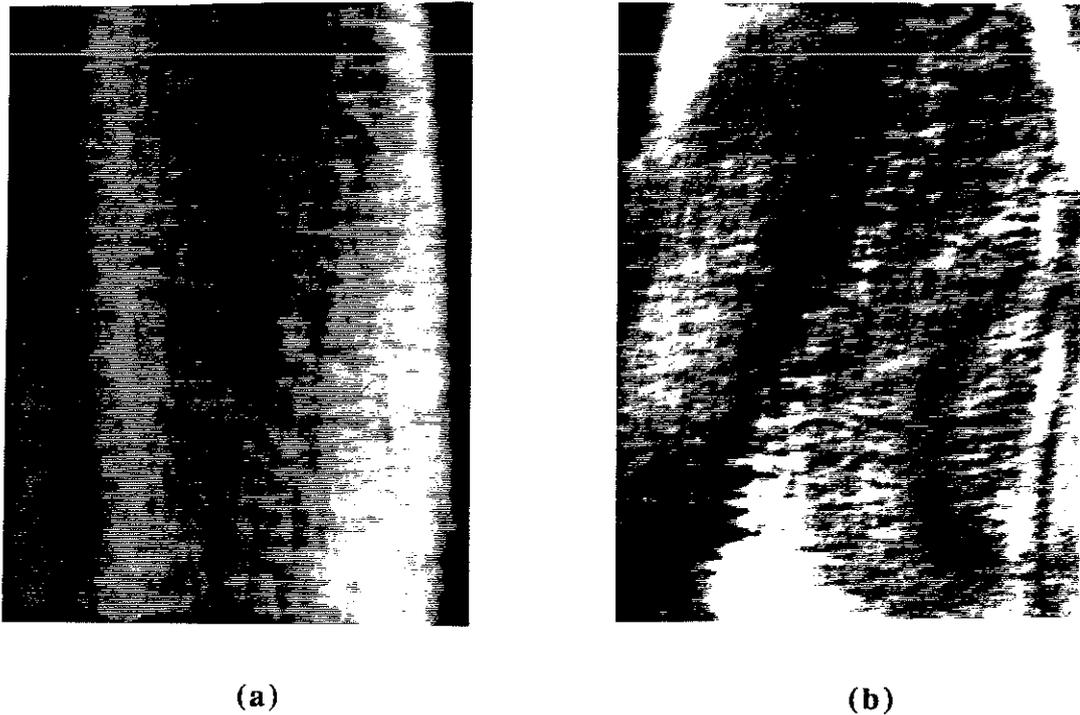


Fig. 3.

Cliché de type "tweed" observé par microscopie électronique (grandissement $\times 240000$):
 a) Image en champ clair du plan (001) du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_3\text{O}_{6+x}$ [NNOO]
 b) Image en champ sombre du plan (001) du composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_3\text{O}_{6+x}$ [O].

Les clichés de diffraction des composés [NNOO] présentent le même type de diffusion le long des directions $[110]$ et $[1\bar{1}0]$ que ceux des composés [O] (cf. partie VII), avec toutefois, pour un même contenu en cobalt, une légère diminution de l'étendue des domaines de diffusion (fig. 4 a, b). Les figures 5 a, b montrent les plans $(11\bar{2})$ des composés [O] et [NNOO] respectivement, la diffusion est condensée sous forme de "satellites" correspondant à une modulation de déformation transverse selon $[110]$ et $[1\bar{1}0]$. Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes, seule la période de cette modulation varie. Cette variation, lors du traitement [NNOO], correspond à une augmentation de la "période" apparente de la modulation des déformations, donc à une augmentation de la longueur des micro-chaînes $-\text{Cu1-O}-$. Des séries de clichés pris en différentes orientations indiquent que la diffusion est relativement continue le long de c^* avec un léger renforcement à $c^*/2$. La décorrélation des déformations est donc assez importante dans la direction $[001]$.

L'intensité des croix diffuses des composés [NNOO] de symétrie quadratique est plus forte que celle des composés [NNO] ; dans les échantillons de symétrie orthorhombique ([NNO]) les déformations induites par les micro-chaînes et les atomes de cobalt ne concernent pas tout le cristal puisque la majeure partie des atomes d'oxygène du plan $z=0$ constitue les longues chaînes $-\text{Cu1-O}-$ des domaines orthorhombiques.

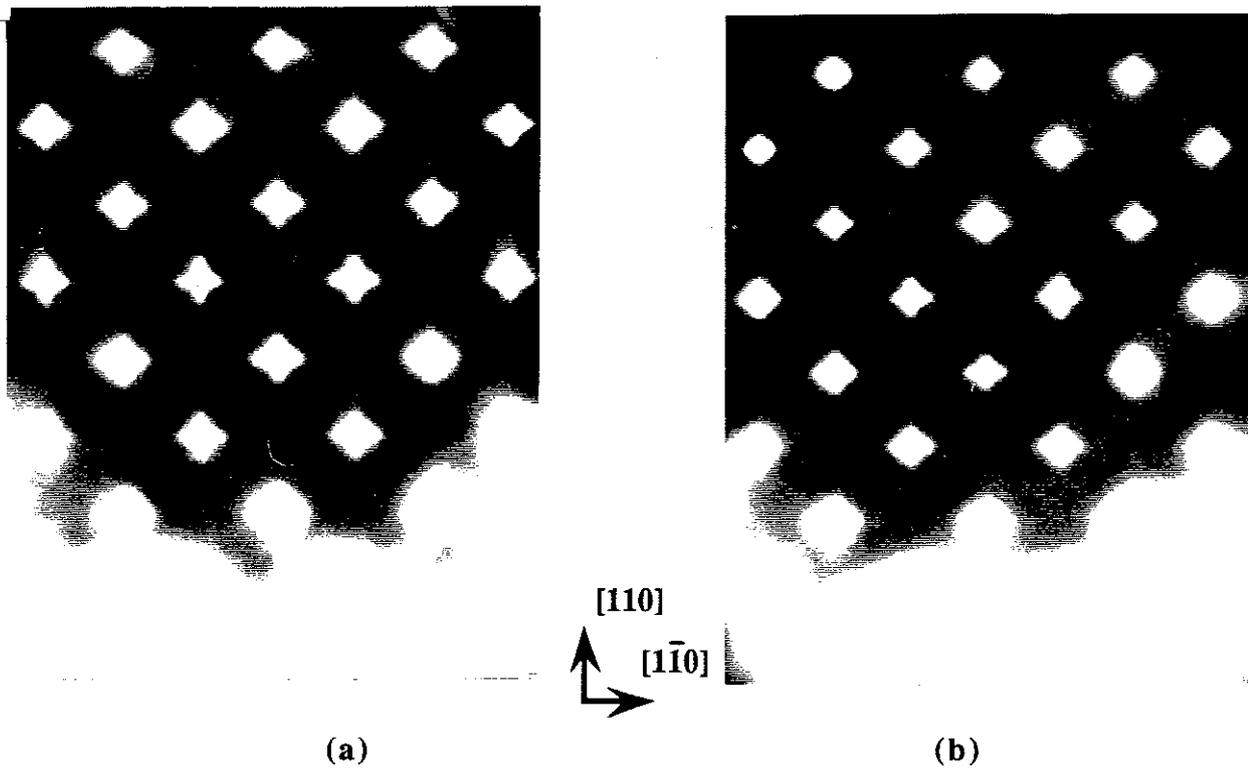


Fig. 4.
Agrandissement des plans (001) obtenus par diffraction électronique pour les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_3\text{O}_{6+x}$ [O] (a) et [NNOO] (b).

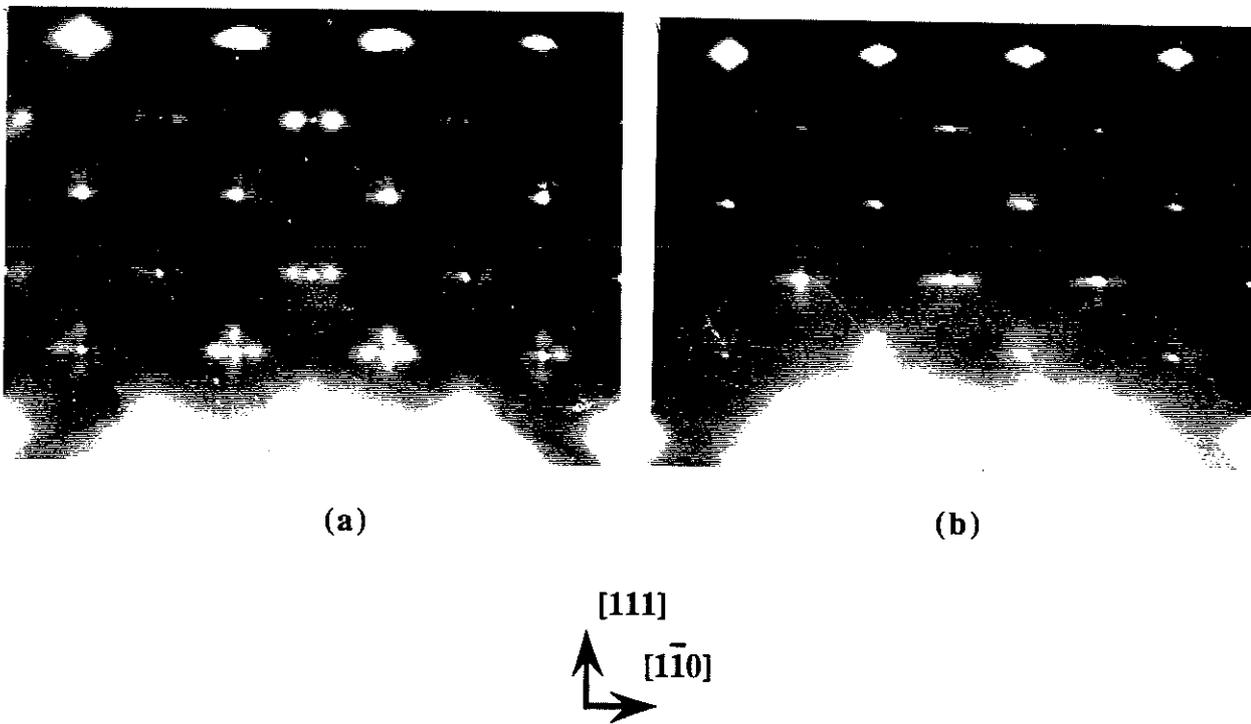


Fig. 5.
Agrandissement des plans $(11\bar{2})$ obtenus par diffraction électronique sur les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_3\text{O}_{6+x}$ [O] (a) et [NNOO] (b).

XI.2.4. PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES.

La figure 5 montre les transitions supraconductrices des composés [NNO, $y=0,06$] et [O, $y=0,06$], mesurées au C.R.T.B.T. par susceptibilité magnétique a.c. avec une sensibilité de 10^{-7} emu. Pour les deux échantillons, le début de transition est presque le même, mais le milieu de transition est de 10 à 15K plus bas pour le composé [NNO].

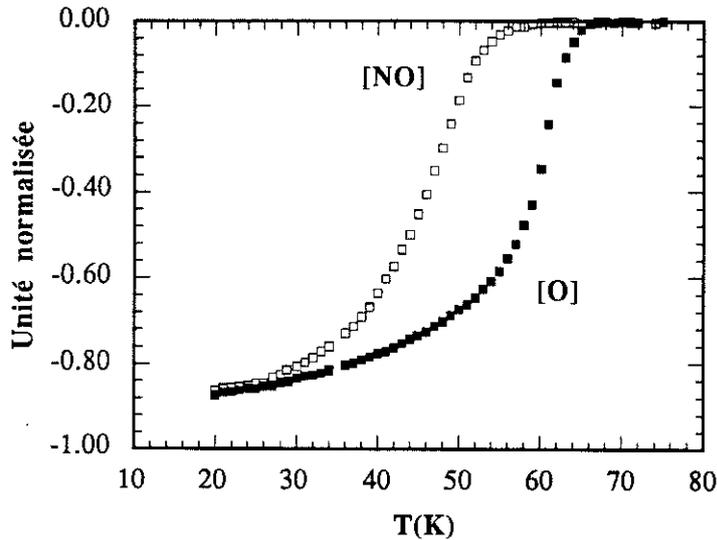


Fig. 5.

Courbes obtenues par susceptibilité a.c. pour les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.94}\text{Co}_{0.06})_3\text{O}_{6+x}$ [O] (■) et [NNO] (□).

XI.3. DISCUSSION.

Les résultats ci-dessus indiquent que la symétrie des échantillons et la T_c ne sont pas uniquement fonction des contenus en oxygène et en cobalt. Ils peuvent varier pour des valeurs identiques de x , y et sont donc également fonction de l'ordre local des atomes Co et O. Lors des traitements [NN] à haute température, les atomes Co pourraient se distribuer sur les deux sites Cu1 et Cu2, mais les expériences d'EXAFS faites sur les composés [N] et [NN] donnent des coordinations incompatibles avec le site Cu2. De plus, dans ce cas la variation de population Co1 devrait induire une variation du contenu en oxygène après oxydation qui entraînerait une perte de poids entre les échantillons [O] et [NNO].

Pour les composés 123(Fe), Bornemann *et al.* [4] ont également observé des variations significatives des T_c , pour des valeurs identiques de y , en fonction des conditions de préparation. Les expériences de spectroscopie Mossbauer, faites sur des composés 123(Fe) [O], [N], [NO], [NN], [NNO], montrent que les atomes Fe occupent plusieurs sites et que les proportions de ces sites varient suivant les traitements thermiques [2, 5]. Utilisant ces mêmes

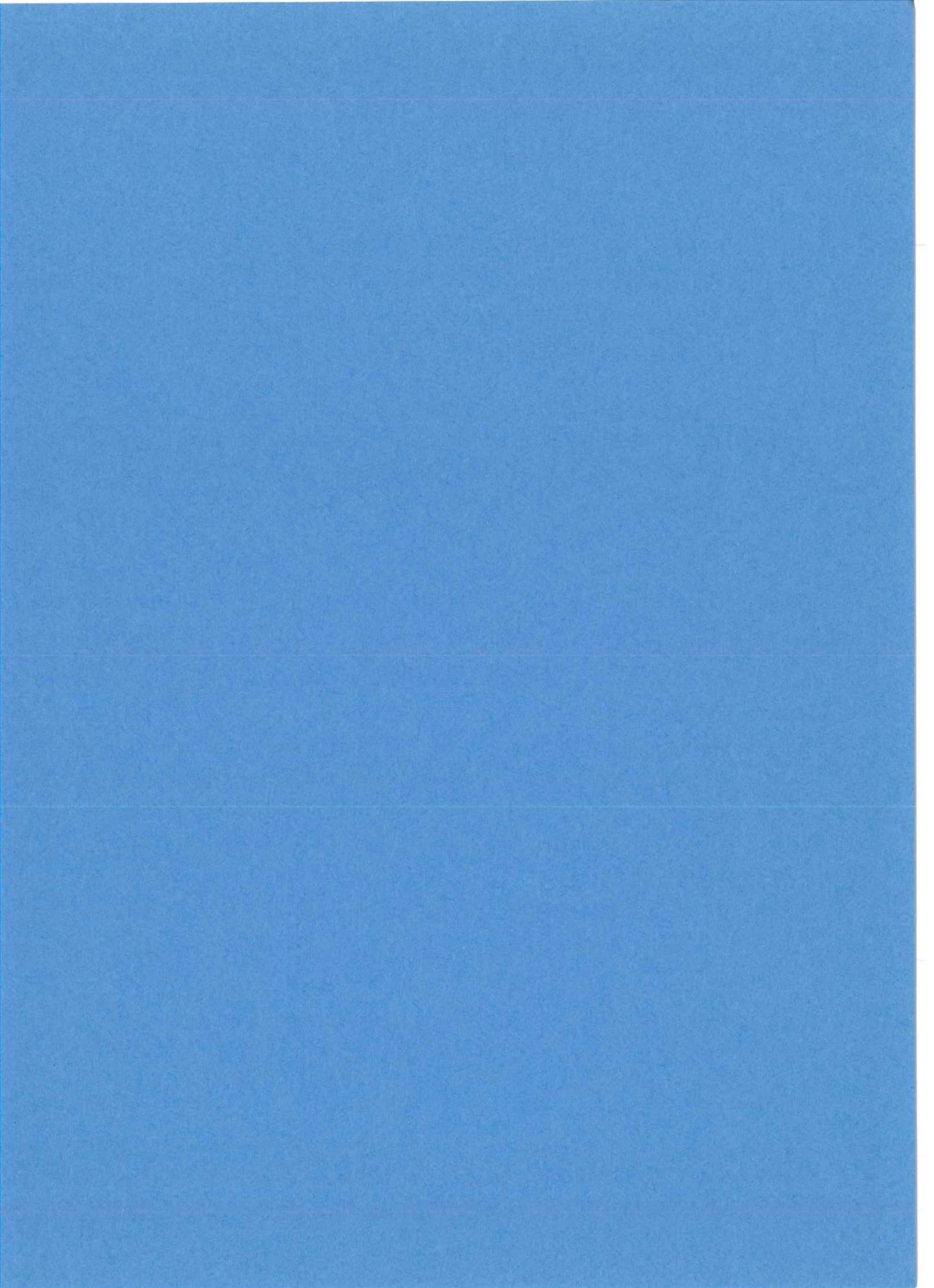
techniques, Katsuyama *et al.* [2] ne peuvent expliquer l'extension de la plage d'existence de la phase orthorhombique pour 123(Fe) uniquement en considérant une simple redistribution des atomes de fer sur les deux sites de cuivre Cu1 et Cu2. Ils attribuent ces variations de Tc et de symétrie à une redistribution des atomes de fer sur les sites Cu1. Selon Katsuyama *et al.* [2], les atomes substituants se groupent lors du traitement [NN] afin de former des amas parallèlement aux directions [110] et $[1\bar{1}0]$ s'inspirant du modèle proposé par Bordet *et al.* [6,7]. Selon Katsuyama *et al.* [2], les amas seraient assez grands et généreraient de larges zones non substituées qui, au cours de l'oxydation, donneraient une symétrie orthorhombique pour l'échantillon.

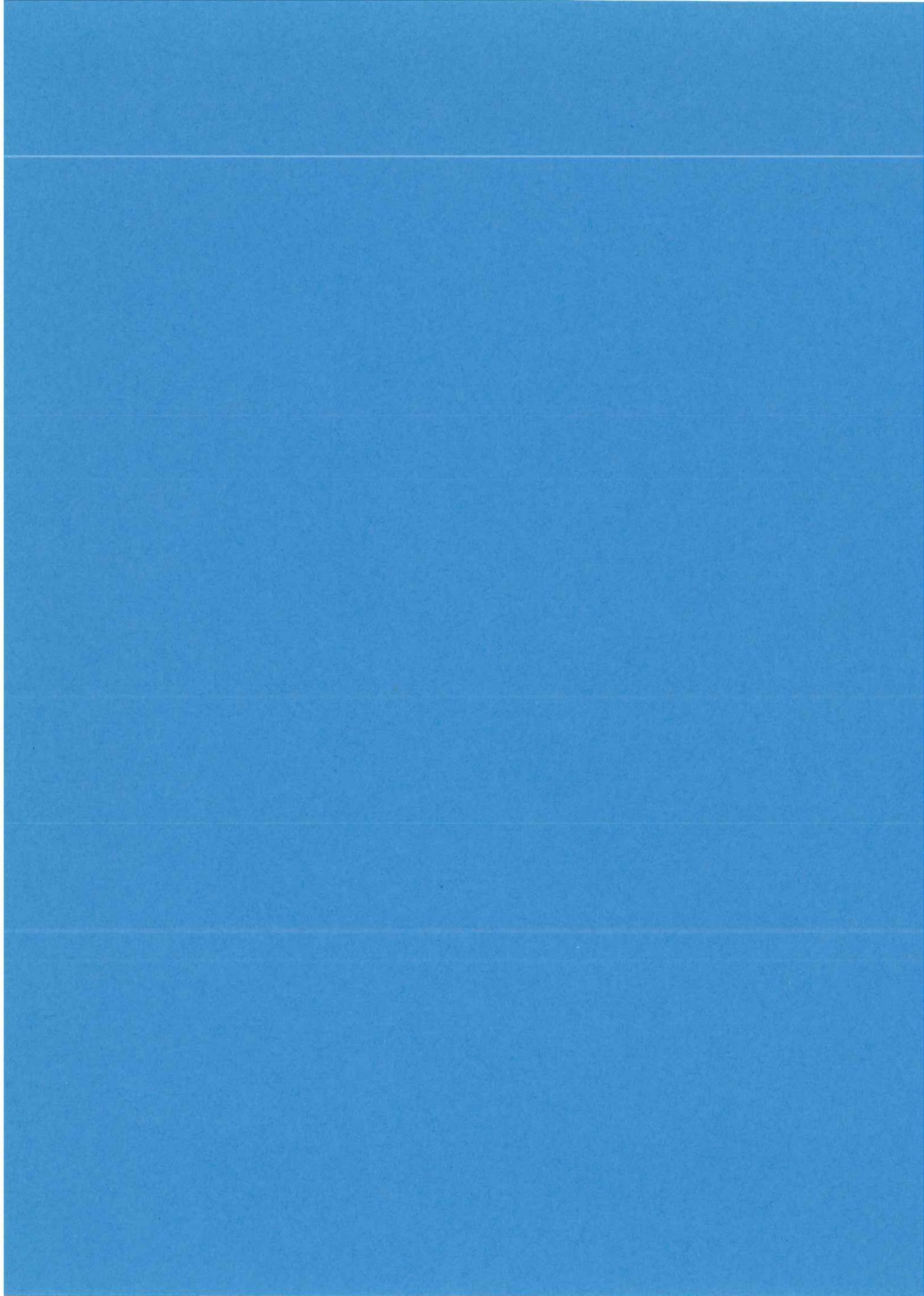
Toutefois sur nos composés 123(Co) [NNO], les faibles croix diffuses observées autour de toutes les réflexions indiquent que les grands domaines orthorhombiques sont eux aussi relativement perturbés, probablement par la présence des atomes de cobalt en leur sein. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons analysé un échantillon [NNO, y=0,06] avec un STEM (scanning transmission electron microscope) équipé d'un détecteur à analyse dispersive d'énergie. En utilisant un faisceau 100 fois plus petit que la taille des domaines orthorhombiques nous avons effectué plusieurs séries d'analyses X quantitatives au niveau des parois de domaines et entre ces parois. Aucune différence significative n'a été observée. Pour y=0,06, environ 18% des sites Cu1 sont occupés par un atome de cobalt, une localisation exclusive des amas de cobalt dans les parois de macles (ou plutôt un piègeage systématique des parois de macles par tous les amas) devrait être détectable par analyse X avec une telle micro sonde. Nous en concluons donc que **les atomes, les dimères ou les amas de cobalt existent également dans les grands domaines orthorhombiques. Dans la phase orthorhombique ils ne sont pas tous efficaces pour casser les chaînes -Cu1-O-**.

Contrairement à l'obtention d'une symétrie orthorhombique pour des forts taux de substitution, le rétablissement après traitement [NNOO] de la symétrie quadratique est aisé. Comme aucune diffusion importante des atomes de cobalt ne peut exister lors du traitement [O] à 600°C (le coefficient de diffusion du cobalt est environ 10^{-4} fois plus faible que celui de l'oxygène [8]), nous pensons que les distributions des atomes Co sur les sites Cu1 sont identiques pour les échantillons [NNO] et [NNOO]. Les trainées de diffusions diffuses observées en diffraction électronique pour les composés [O], [NNO] et [NNOO] sont de même type et sont toujours liées à l'existence de micro-chaînes O-Cu1-O-Cu1 interrompues par les amas d'atomes de cobalt. Le rétablissement de la symétrie quadratique est une indication supplémentaire que **le facteur prépondérant du changement de symétrie est la longueur des chaînes -Cu1-O- et donc la nature du recuit d'oxydation** (lent, plus ou moins basse température). Sur les composés 123 purs, Cava *et al.* [9] ont par ailleurs pu déplacer vers les basses valeurs de x la transition orthorhombique/quadratique.

Avec un même traitement d'oxydation, le deuxième facteur du changement de symétrie est le traitement à haute température qui par le déplacement des atomes Co sur les sites Cu1 peut rendre plus ou moins efficace la fragmentation des chaînes et le piègeage des parois de macles.

-
- [1] H. Renevier, J.L. Hodeau, T. Fournier, P. Strobel, M. Marezio, J.C. Martinez, J.J. Préjean, *J. of Less-Common Metals* **164&165**, (1990), 907.
- [2] S. Katsuyama, Y. Ueda, K. Kosuge, *Mat. Res. Bull.* **24** (1989) 603.
S. Katsuyama, Y. Ueda, K. Kosuge, *Physica C* **165** (1990) 404.
- [3] Y. Zhu, M. Suenaga et Y. Xu, *J. Mater. Res.* **5**, (1990), 1380.
- [4] H.J. Bornemann, R. Kmiec, G. Czjzek, P. Adelman, A. Seidel, *Physica C* **159**, (1989), 173.
- [5] E. Baggio Saitovitch, R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, C.A. dos Santos, *Solid State Commun.* **74**, (1990), 27.
E. Baggio Saitovitch, R.B. Scorzelli, I. Souza Azevedo, M. Micklitz, *Phys. Rev. B* **41**, (1990), 2103.
E.R. Bauminger, M. Kowitt, I. Felner, I. Nowik, *Solid State Commun.* **65**, (1988), 123.
- [6] P. Bordet, J.L. Hodeau, P. Strobel, M. Marezio et A. Santoro, *Solid State Commun.* **66**, (1988), 435.
- [7] J.L. Hodeau, P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, M. Godinho, A.W. Hewat, E.A. Hewat, H. Renevier, A.M. Spieser, P. Strobel, J.L. Tholence, M. Marezio, *Progress in High Temperature Superconductivity* **12**, (1988), 91.
- [8] J.L. Routbort, N. Chen, K.C. Goretta, S.J. Rothman, preprint.
- [9] R.J. Cava, B. Batlogg, K.M. Rabe, E.A. Rietman, P.K. Gallagher, L.W. Rupp Jr, *Physica C* **156**, (1988), 523.





PARTIE XII
MODELES DE DEFORMATIONS, MODELES D'ENVIRONNEMENTS DU
COBALT, EFFETS DU SUBSTITUANT SUR LES LIAISONS CHIMIQUES
DANS LES COMPOSES $YBa_2(Cu_{1-y}M_y)_3O_{6+x}$.

XII.1. SYNTHÈSE DES RESULTATS D'EXPERIENCES

Nous rappelons ici, pour poser les bases de la discussion, les principaux résultats et enseignements que nous avons obtenus concernant les déformations de la structure et l'environnement des cations Au/Co pour les composés $123(Au/Co)$ oxydés comme pour les composés réduits. Nous les confrontons autant que possible avec d'autres résultats obtenus par ailleurs, l'objet de cette discussion étant de trouver le ou les meilleurs modèles qui intégreront le plus grand nombre d'observations.

Première remarque d'ordre général, les trois éléments substituants Co, Fe et Au occupent préférentiellement le site Cu1 et donc le "réservoir de porteurs" dans la structure 123. Nous avons constaté une grande analogie des effets sur la structure et les propriétés supraconductrices des substitutions par les éléments cobalt et fer. Au contraire la substitution par l'or ne génère pas les mêmes déformations et ordres locaux, et ses conséquences sur les propriétés supraconductrices sont quasiment négligeables.

XII.1.1. CAS DE LA SUBSTITUTION DES ATOMES CU PAR LES ATOMES AU.

De nos expériences, nous concluons que :

- (a) La solubilité des atomes d'or est plus faible que celle des atomes de cobalt.
- (b) En fonction du taux de substitution il n'existe aucune transition orthorhombique/quadratique.
- (c) Les atomes d'or occupent le site Cu1 et fixent des atomes d'oxygène O4.

- (d) Les cations Au sont en coordination plan carrée et ont une valence 3+.
- (e) Les sites Au1 sont relativement isolés et ne brisent pas les chaînes -O4-Cu1-O4-Cu1-.
- (f) Les atomes d'or sortent légèrement de la position $x=y=z=0$ et induisent des déplacements des atomes d'oxygène du plan carré.
- (g) La substitution induit une augmentation importante du paramètre c.
- (h) Cette substitution induit une augmentation de la distance moyenne Cu/Au1-O1 et une diminution de la distance apicale Cu2-O1.
- (i) Les effets de l'or sur les propriétés supraconductrices sont faibles.

XII.1.2 CAS DE LA SUBSTITUTION DES ATOMES CU PAR LES ATOMES Co.

La substitution des atomes de cuivre par les atomes de cobalt induit de nombreuses perturbations structurales et physiques :

- (a) La diffraction des neutrons indique que les atomes de cobalt occupent préférentiellement le site Cu1 et fixent des atomes d'oxygène dans le plan $z = 0$ (O4/O5).
- (b) La substitution ralentit le processus d'oxydo-réduction.
- (c) La substitution entraîne d'une part une contraction du paramètre c dans les deux états [O] et [N] et d'autre part une moins grande sensibilité de l'axe c au processus de réduction que dans le cas du composé 123 non substitué, les atomes Co occupant les sites Cu1.
- (d) La substitution induit une augmentation du paramètre moyen $(a+b)/2$ dans les deux états [O] et [N].
- (e) La solubilité totale de l'élément Co qui est importante, est proche de 33%. Toutefois pour les forts taux de substitution ($>20\%$), une fraction des atomes de cobalt occupe les sites Cu2.

- (f) La substitution induit une transition orthorhombique/quadratique pour $y_t \approx 2-3\%$.
- (g) Suivant les traitements thermiques à haute température, ou à basse température lors du recuit, la valeur de y_t correspondant à la transition peut varier.
- (h) Pour les faibles concentrations où la symétrie est orthorhombique, les déformations induites par la substitution existent dans les domaines orthorhombiques : les atomes de cobalt pour ces faibles valeurs de y sont présents à l'intérieur des domaines.
- (i) La réduction diminue l'intensité de la diffusion, les déformations induites lors de la substitution sont liées à la position des atomes d'oxygène mobiles des chaînes -Cu1-O4-.
- (j) Les déformations de l'ensemble du réseau, induites par la substitution du cobalt, sont liées à l'existence de petits domaines orthorhombiques qui résultent de la persistance de micro-chaînes ; les atomes de cobalt favorisent la fragmentation des chaînes -Cu1-O4-Cu1-O4-.
- (k) La période q de la modulation de déplacements transverse diminue avec la concentration de cobalt jusqu'à une valeur limite de l'ordre de $1,5(a+b)$; pour une valeur de y donnée les valeurs de q laissent supposer que chaque zone déformée contient plusieurs atomes de cobalt.
- (l) La coordination moyenne et les distances Co-O varient peu entre les formes oxydée [O] et réduites [N] et [NN]. La coordination moyenne est de l'ordre de 5 atomes d'oxygène avec 4-3, 5 distances courtes (1,80-1,85 Å) et 1-1,5 distances longues (2,00- 2,05 Å). Nous pouvons affirmer qu'il n'existe pas de distances de l'ordre de 2,4 Å dans nos matériaux contrairement au résultat de Bridges *et al.* [1].
- (m) Les nombres d'atomes d'oxygène supplémentaires par atome de cobalt, déterminés par diffraction neutronique pour les formes [O] et [N], sont faibles par rapport aux valeurs attendues (1 et 3 respectivement) si le nombre de coordination moyen des atomes de cobalt est égal à 5.
- (n) Dans la forme réduite, lorsque le taux de substitution augmente, le nombre de cations Cu^+ observé par absorption X diminue.

- (o) Le site Co1 est clairement non centrosymétrique, les coordinations octaédrique non déformée et plan carrée sont donc exclues (prépic intense avant la rampe d'absorption à 2,44 eV). Le traitement [NN] diminue la non centrosymétrie du site.
- (p) La valence du cobalt dans les états oxydés et réduits est égal à 3+.
- (q) La substitution induit une variation des distances Co-Co et Co-Cu correspondant à un déplacement des atomes de cobalt hors de la position $x=y=z=0$.
- (r) Cette substitution induit une diminution des distances Cu/Co-O1 mais également une augmentation de la distance apicale Cu2-O1.
- (s) La substitution par les atomes de cobalt diminue la température de transition supraconductrice et, pour des taux de substitution supérieur à 15%, l'état supraconducteur n'existe plus.

XII.2. DEFORMATIONS INDUITES PAR LE COBALT

Des expériences de diffraction et de microscopie, nous avons conclu que la substitution induit des déplacements transverses à la direction de modulation. Ces déplacements de tous les atomes sont liés aux déformations créées par l'arrangement particulier des atomes d'oxygène O4, qui forment les micro-chaînes -O4-Cu1-O4-Cu1-. Une solution permettant de relaxer les contraintes internes dues à l'existence de ces microdomaines est la formation de micro-macles. Le réseau se déforme au passage de chaque "paroi" (cf. partie VI) et induit le long de la direction perpendiculaire aux "parois" des déplacements transverses en "zigzag" de tous les atomes (fig. 1).

Pour les faibles concentrations d'atomes Co, la diffusion diffuse observée aux pieds des réflexions de Bragg correspond à une diffusion de Huang. Dès lors que 2 à 3% d'atomes de cuivre sont substitués par des atomes de cobalt, la structure macroscopique du composé 123(Co) n'est plus orthorhombique et le cristal n'est plus maclé. Toutefois localement persistent des distorsions qui sont créées par la présence d'inclusions cohérentes de phases de symétrie orthorhombique dans une matrice quadratique.

Lorsque le taux de substitution augmente, la diffusion n'est plus concentrée seulement au pied des réflexions de Bragg mais elle est condensée sous forme de satellites dans les directions $\langle 110 \rangle$. Il apparait donc une modulation de déplacement dont la période dans le réseau direct diminue avec le nombre de substituants. Si les atomes de cobalt étaient tous dans le plan Cu1, isolés et répartis aléatoirement, la distance moyenne entre chaque atome serait plus petite que la période des déformations effectivement observée. Une façon simple d'augmenter

cette période est de grouper plusieurs atomes de cobalt dans chaque noeud de déformation (figures 2 a, b, c). Rappelons d'autre part que la diffraction neutronique donne dans la phase réduite un nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires inférieur à 3, valeur que l'on devrait trouver pour des atomes de cobalts isolés ayant une coordination moyenne égale à 5. Il est donc probable que les atomes de cobalt forment de petits amas pour partager certains atomes d'oxygène. La formation de dimères, de trimères ou de petits amas peut s'expliquer par la nécessité pour les atomes de cobalt de partager des atomes d'oxygène ; la localisation des substituants dans la structure se fait lors de la cristallogénèse donc à haute température pour laquelle le composé 1236 déficient en oxygène est le plus stable.

Dans la phase réduite, toutes les parties du cristal sont quadratiques et aucune diffusion n'est observable. Au cours de l'oxydation, les chaînes -O4-Cu1-O4-Cu1 se forment et induisent des déformations orthorhombiques. Comme les atomes de cobalt dans le plan Cu1 ne sont pas en coordination plan carrée (sites non centro-symétriques), ils bloquent la propagation des chaînes et favorisent la formation de micro-chaînes. Il existe donc dans la phase oxydée des micro-domaines orthorhombiques conduisant à la formation de micro-macles.

La taille des domaines orthorhombiques, et donc la périodicité moyenne des déplacements transverses, est directement liée à la longueur des chaînes -O4-Cu1-O4-Cu1. Il est normal que la transition orthorhombique/quadratique existe pour des valeurs de y_t différentes suivant les traitements thermiques (partie XI). La cinétique de l'insertion de l'oxygène est le facteur primordial pour la mise en ordre des atomes d'oxygène et donc la longueur des chaînes, mais pour des cycles d'oxydation identiques, la concentration en cobalt est importante car ceux-ci fragmentent les chaînes. D'autre part au cours des traitements à 700-820°C (ex. [N], [NN]), les atomes de cobalt peuvent migrer, il s'en suit un piègeage plus ou moins facile des "parois" de micro-macles et donc une variation de la période moyenne de la déformation.

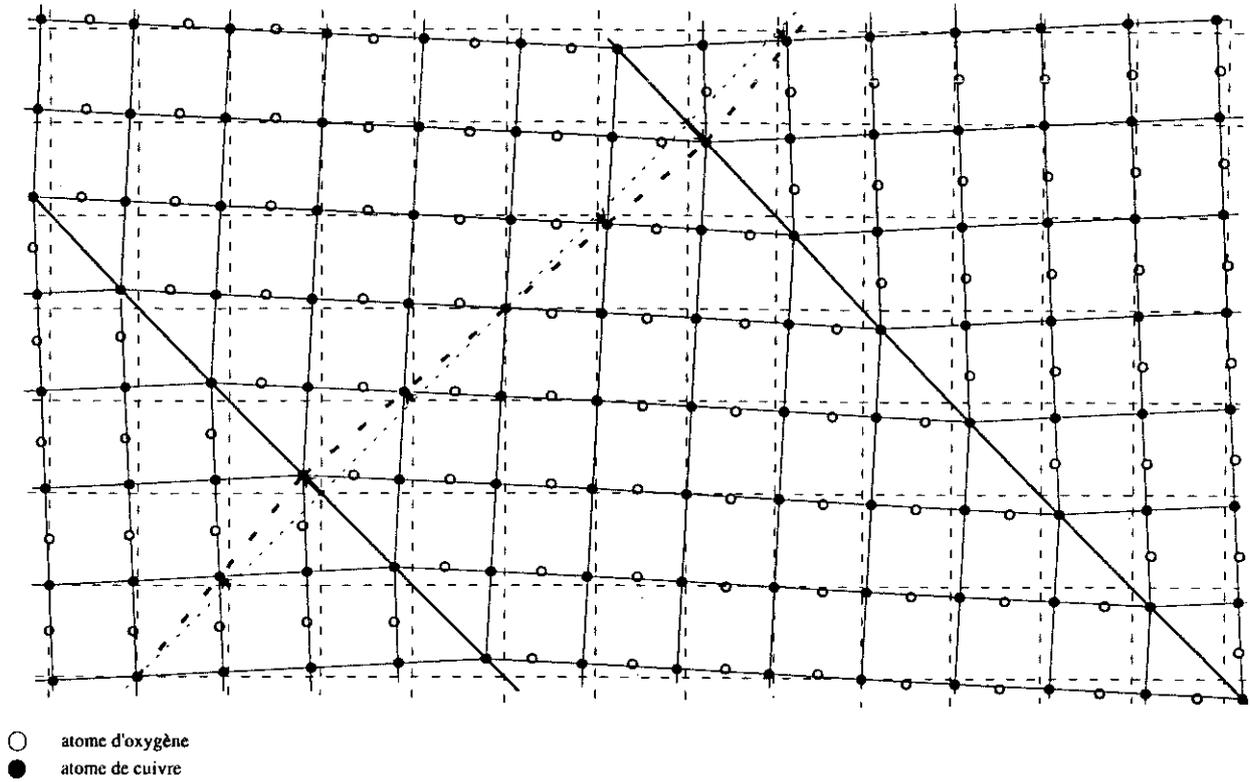


Fig. 1.

Schéma du plan (001) $z = 0$ montrant le déplacement transverse de tous les atomes induit par la formation de "micro-macles" dans les composés oxydés [O].

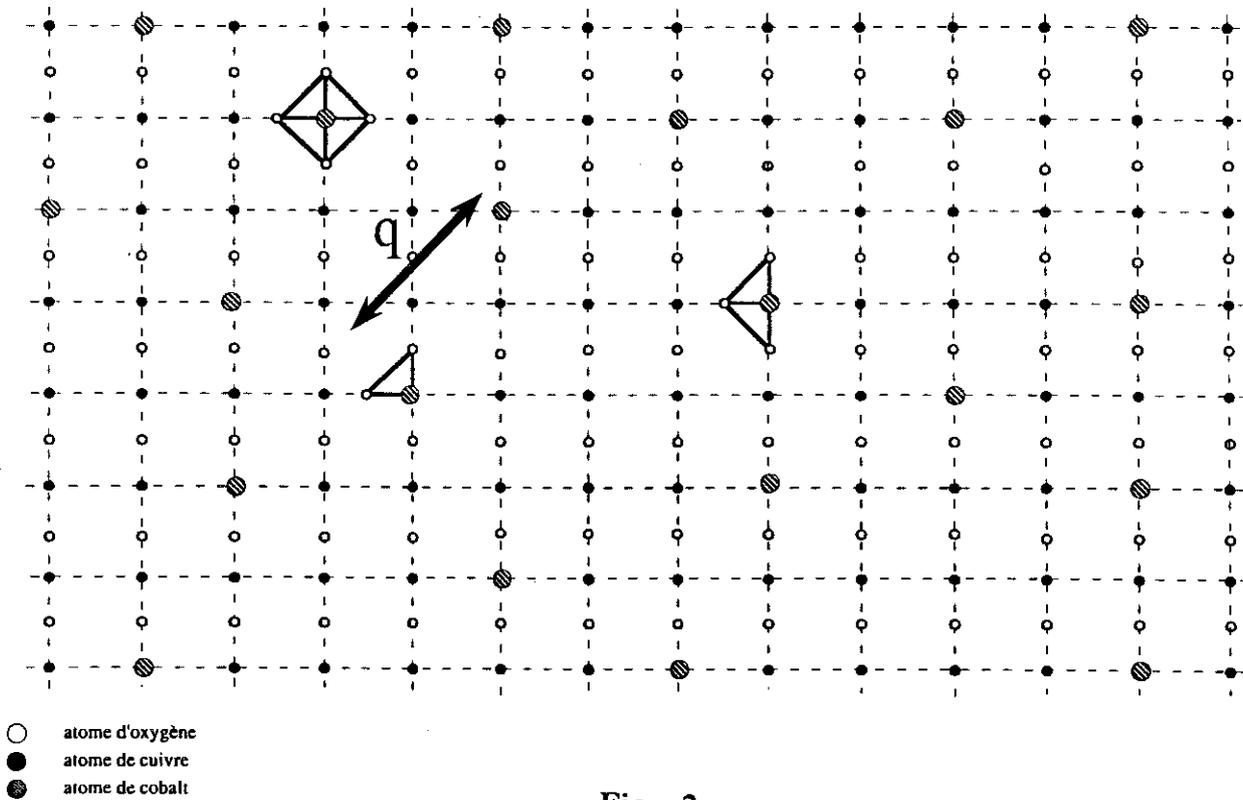


Fig. 2.

(a)

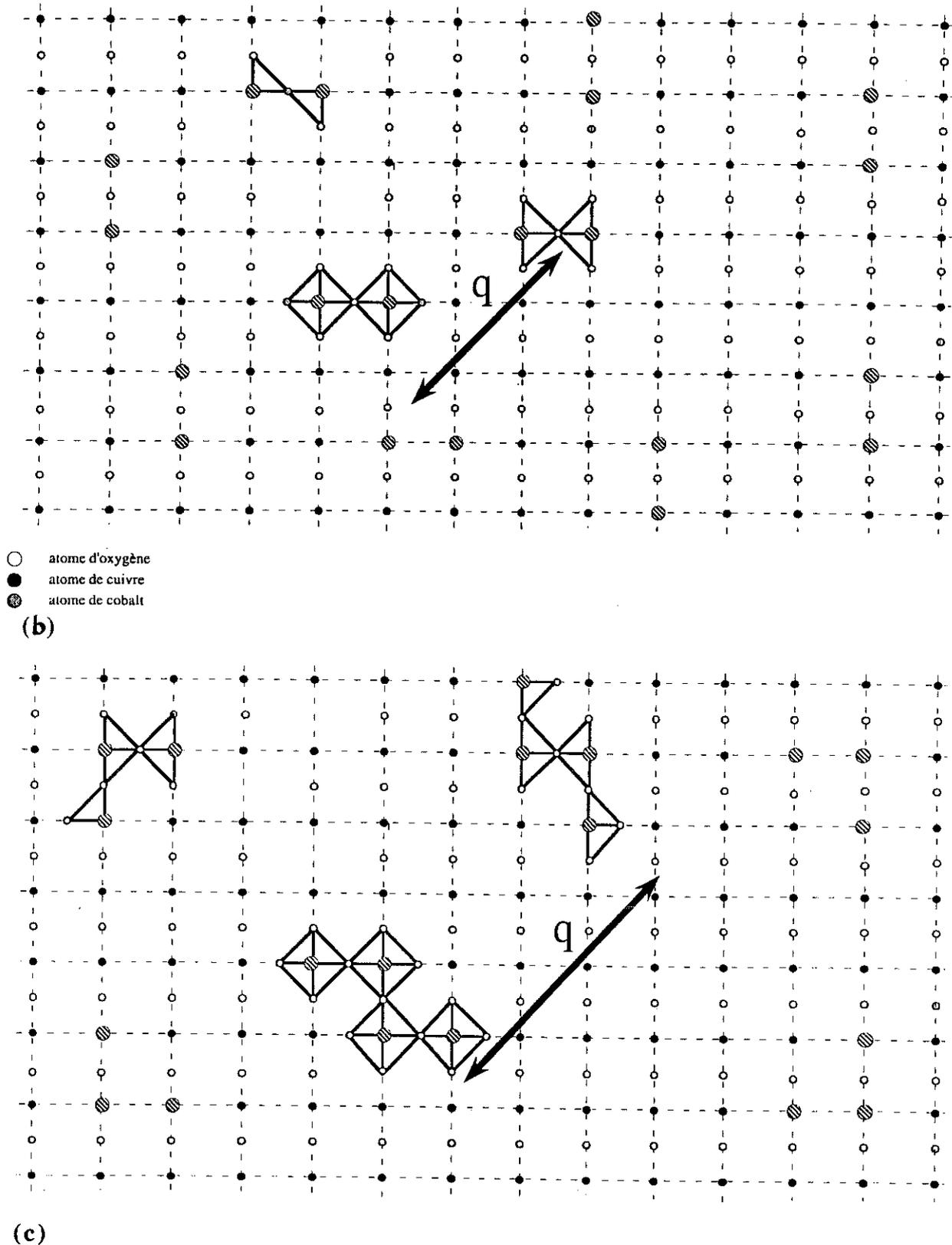


Fig. 2.

Schémas du plan (001) $z = 0$ montrant la variation du nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires (R) par atome de cobalt et la variation de la distance moyenne entre cobalt pour un composé $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})_{6+x}$ dans le cas d'atomes de cobalt: (a) isolés, (b) formant des dimères, (c) formant des petits amas.

XII.3. ENVIRONNEMENT DES ATOMES DE COBALT

Une des différences qui distinguent les substitutions par les atomes Co et Au est relative à l'efficacité des substituants à bloquer la propagation des chaînes -O4-Cu1-O4-Cu1. Cette différence s'explique si on examine la nature des sites occupés par chaque atome. Les atomes Au³⁺ sont en coordination plan carrée, les atomes de cobalt quand à eux occupent un site non centrosymétrique et le nombre de coordination moyen est proche de 5. En première approximation, nous pouvons dire que la coordination et la géométrie du site ne changent pas lors de la réduction (notamment entre les traitements [O] et [N]). Il existe en moyenne quatre distances Co1-O courtes ($\approx 1.82\text{\AA}$) et une distance Co1-O longue ($\approx 2.02\text{\AA}$)

Il est fort probable que les cations Co1 puissent avoir plusieurs coordinations et que ces valeurs, obtenues par EXAFS et confirmées par XANES, soient la moyenne sur plusieurs sites. Cette hypothèse est supportée par le fait que les spectres d'absorption X au seuil K des atomes Fe dans les composés 123(Fe) sont très semblables à ceux des atomes de cobalt dans les composés 123(Co). Les expériences de spectroscopie Mössbauer sur les composés 123(Fe) indiquent qu'il y a au moins trois espèces Fe différentes ; le cation Fe1 doit donc avoir plusieurs environnements.

Les résultats d'absorption X obtenus au seuil K de l'élément Co sont compatibles avec ces trois types de configurations :

- (a) Un site pyramidal ayant trois ou quatre distances Co1-O courtes ($\approx 1.82\text{\AA}$) et une ou deux distance Co1-O longue ($\approx 2.02\text{\AA}$)
- (b) Un mélange d'un site tétraédrique ayant quatre distances Co1-O courtes ($\approx 1.82\text{\AA}$) et d'un site octaédrique ayant quatre distances Co1-O courtes ($\approx 1.82\text{\AA}$) et deux distances Co1-O longue ($\approx 2.02\text{\AA}$)
- (c) Le mélange des trois sites

Des mélanges plus complexes peuvent bien sûr exister, toutefois nous n'envisagerons que ces trois cas car ces sites sont non centrosymétriques et comme nous allons le montrer ils sont logiquement les plus probables.

L'écrasement de l'intensité du signal EXAFS correspondant à la seconde sphère de coordination ne s'explique que si les atomes de cobalt sont fortement déplacés des sites 000. Les résultats de diffraction ne montrent aucune augmentation du désordre statique des atomes de Baryum. L'étude structurale des couches de seconds voisins montre clairement l'existence

de deux distances Co1-Co/Cu1 indiquant un déplacement relatif des cations Co de 0,3 Å. S'il ne fait aucun doute que les atomes de cobalt sont très en dehors de la position spéciale 000, plusieurs solutions sont envisageables. Prenons le cas des composés $123(\text{Co}_{0,06})$ [O], [N], [NN] pour lequel il y a 4 à 3 distances Co-O courtes ($\approx 1,82$ Å) et 1 à 2 distances longues ($\approx 2,02$ Å) et considérons un atome isolé dans le plan Cu/Co1. Deux de ces courtes distances sont certainement les 2 distances Co1-O1. Rappelons à ce stade que la distance moyenne Co/Cu1-O1 diminue linéairement en fonction du taux de substitution. L'extrapolation pour $y=0,33$ donne pour la distance Co1-O1, 1,77 Å (cf. partie V). Cette distance est mesurée dans la direction de l'axe c. En conséquence comme la longueur de la projection perpendiculaire sur l'axe [001] du segment Co1-O1 ($\approx 1,82$ Å) est égale à 1,77 Å, soit le cation Co1 est seul déplacé de 0,4 Å, soit ce même cation et les atomes d'oxygène O1 sont déplacés en sens opposés. Les figures 3, 4, 5 et 6 sont basées sur la deuxième hypothèse, plus logique. Rappelons que l'étude de la seconde sphère de coordination indique que globalement les atomes de cobalt sont déplacés de $\approx 0,3$ Å.

Pour accommoder trois distances courtes le cation Co peut se déplacer de 0,1 Å dans la direction [100] (ou [010]), les oxygènes O1 se déplaçant de 0,3 Å, comme indiqué sur la figure 3. Les deux distances longues sont les distances Co1-O4 orthogonales à ces déplacements. Ces cinq atomes d'oxygène forment une pyramide à base carré. Notons que l'espèce Co^{3+} en coordination 5 a été identifiée dans le composé $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ [2]. Cette géométrie pourrait exister, par exemple, dans les domaines orthorhombiques où les atomes de cobalt ne cassent pas les chaînes, ainsi que dans le cas de dimères de coordination 5 tels que celui représenté figure 2b ou figure 4. Nous rapportons sur cette dernière figure la distance Co-Co du modèle ($\approx 3,64$ Å) qui est conforme aux valeurs trouvées par EXAFS pour la seconde sphère de coordination (partie IX).

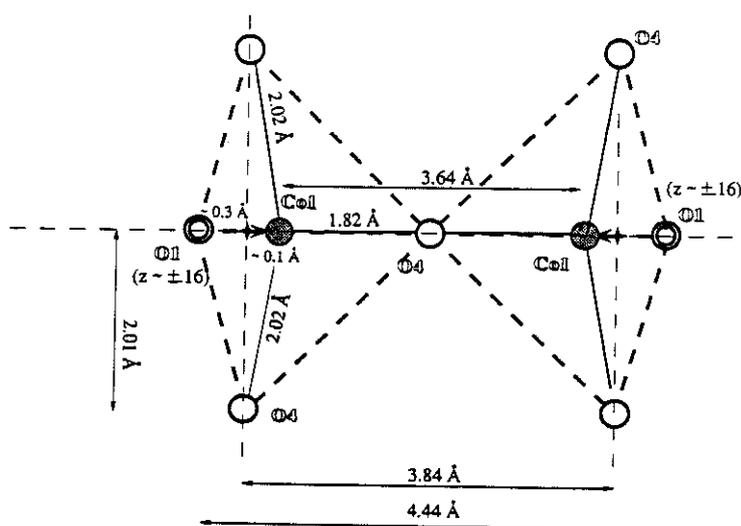


Fig. 4. Projection selon [100] de deux sites de cobalt ayant une coordination 5 et un déplacement du cation selon [100] (cf fig. 3), formant un dimère. La distance Co-Co diminue mais la distance O1-O1 augmente.

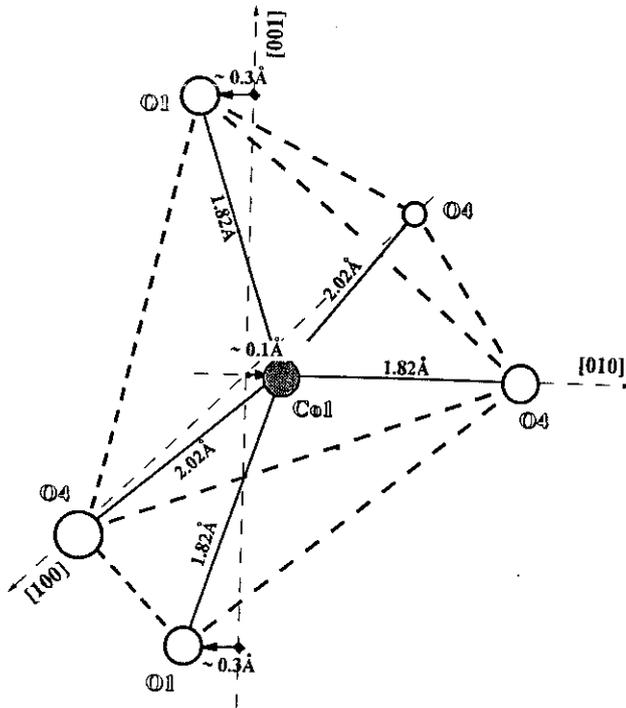
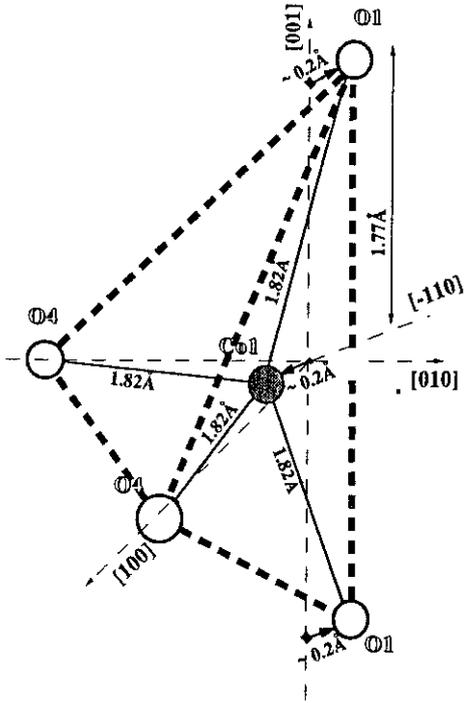


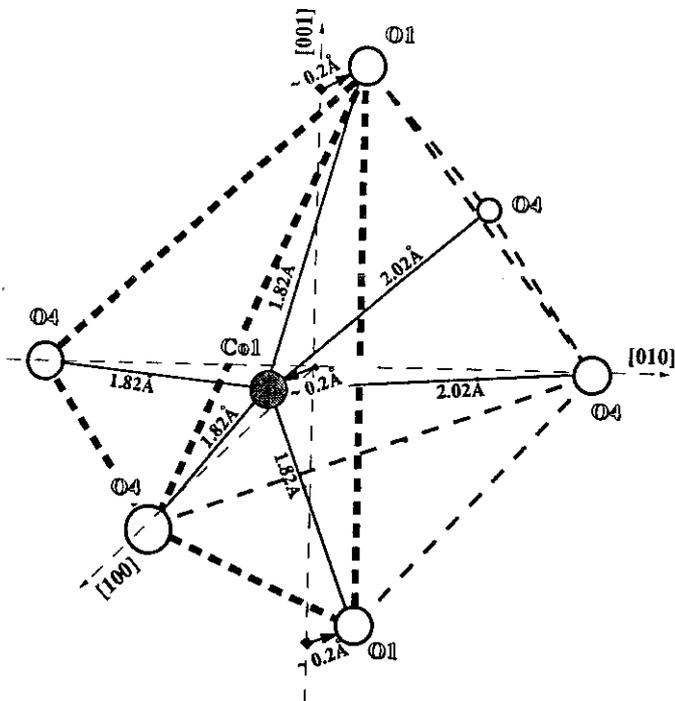
Fig. 3. Modèle de site du cobalt avec une coordination 5 et un déplacement du cation selon [100], conduisant à 3 distances courtes et 2 distances longues.

Une façon simple et logique d'accomoder 4 courtes distances est que le cation Co se déplace dans la direction [110] pour se mettre au centre d'un tétraèdre formé de 4 atomes d'oxygène dont deux en position O4 et O5 et deux autres en position O1 (fig. 5a). Nous obtenons une projection perpendiculaire sur l'axe [001] de la distance Co1-O1, égale à 1,77 Å, en déplaçant en sens opposés de 0,2 Å chacun le cation Co1 et les atomes d'oxygène O1. Nous obtenons dans ce cas un tétraèdre quasi régulier. Une coordination 5 ou 6 s'obtient en plaçant un cinquième atome d'oxygène sur l'un ou l'autre ou les deux sites O4 et O5 restant (fig. 5b). Les coordinations ainsi formées pourront être des octaèdres, des pyramides et des tétraèdres, tous assez fortement distordus. Dans cette description le tétraèdre reste l'unité de base qui forme la première couche de coordination à 1,82Å. Sur les figures 6 a, b et c, nous représentons la projection selon [001] de ces trois coordinations. L'existence de la distorsion des distances Co1-Co1 et Co1-Cu1 s'explique plus facilement par la formation de dimères (ou de petits amas qui permettent de sommer les déplacements des cobalts (fig. 6c)). Les valeurs des distances Co1-Co/Cu1 données par ce dernier modèle sont 3,64Å, 3,72Å et 4,0Å tout en conservant un paramètre de réseau moyen de $\approx 3,87\text{Å}$.



(a)

Fig. 5. Modèles de site du cobalt avec un déplacement du cation selon $[110]$ pour:
 (a) une coordination 4 conduisant à 4 distances courtes.
 (b) une coordination 6 conduisant à 4 distances courtes et 2 distances longues.



(b)

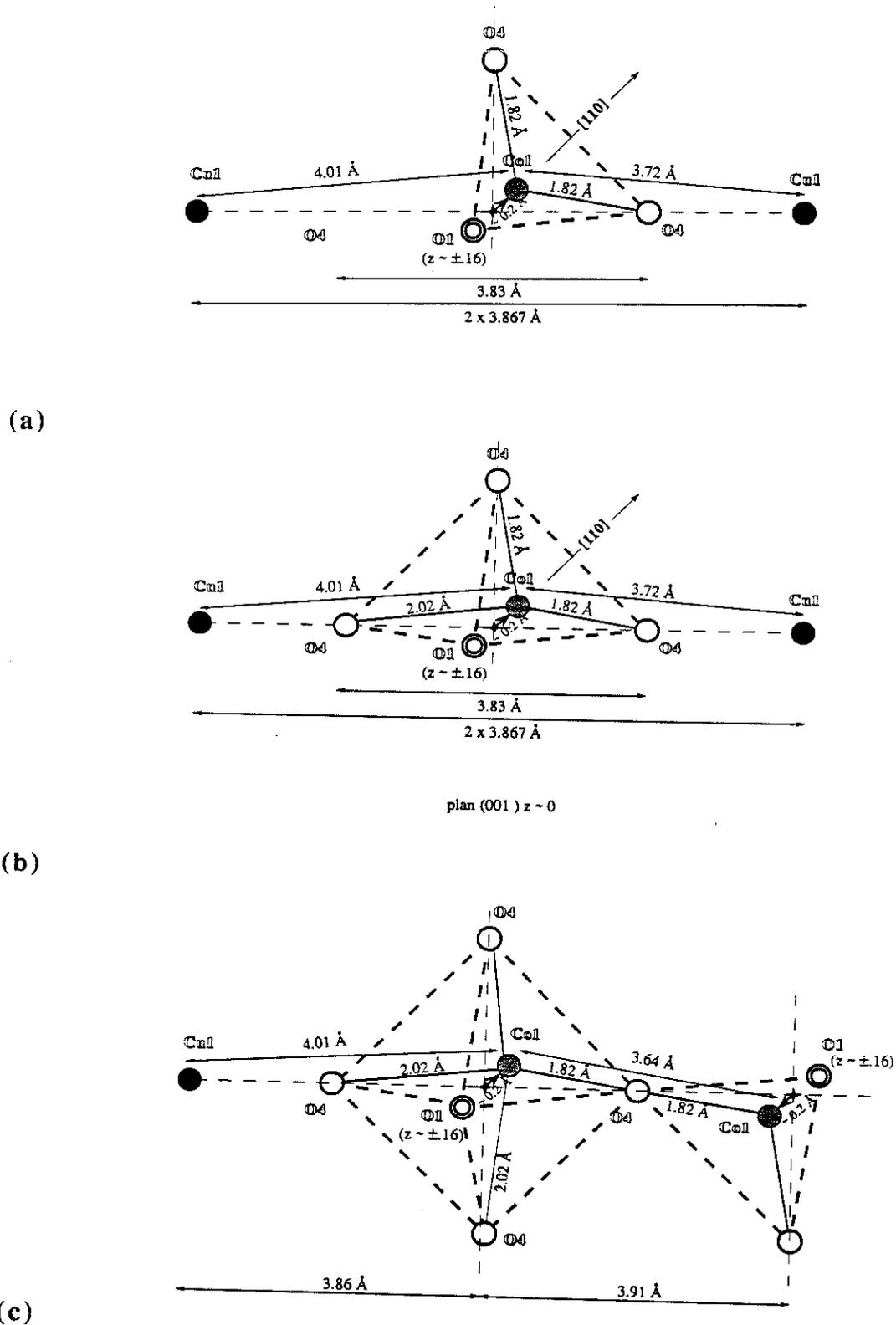


Fig. 6.

Projection selon [001] de modèles de sites de cobalt pour lesquels le déplacement du cation Co est selon [110] (cf. fig. 5) : (a) coordination 4, (b) coordination 5, (c) coordination 6 et 4 où les cations sont associés en dimère. Dans ce dernier cas la distance Co-Co diminue mais la distance O1-O1 dans le plan augmente.

A ce stade il est difficile de dire si plusieurs coordinations coexistent, lesquelles et dans quelles proportions. Toutefois il est intéressant de remarquer que la valeur moyenne des distances Co-O pour la coordination octaédrique correspond très exactement à l'espèce Co^{3+} Bas Spin en coordination octaédrique telle qu'on la trouve par exemple dans Co_3O_4 . En prenant les distances obtenues pour le composé $123\text{Co}_{0,06}[\text{O}]$, la charge formelle calculée en utilisant la formule de Brown et Altermatt [3] avec $r_0=1,64$ (Co^{3+} Bas Spin [4]) est égale à 3,17. Bien que l'espèce Co^{3+} Haut Spin en coordination tétraédrique ne soit pas répertoriée dans les Tables de Shannon [5], plusieurs auteurs [6, 7] ont signalé son existence. En coordination tétraédrique la charge formelle calculée avec $r_0=1,71$ (Co^{3+} HS [4]) est égale 2,97. Une des solutions possibles et raisonnables serait donc un mélange en proportions égales des sites octaédriques et tétraédriques. On obtiendrait ainsi une valence moyenne égale à 3,07 et un état de spin mixte. Des expériences de susceptibilité magnétique [8] ont en effet montré que le moment magnétique du cation Co existe ($3,2 \mu\text{B}$) et ne correspond pas à un état bas spin, il est également trop faible pour correspondre à un état haut spin ($5,4 \mu\text{B}$ [9]). Un mélange de sites 4 et 6 correspondant à un mélange de Co^{3+} (HS) et Co^{3+} (BS) semble donc une solution probable à la nature de la coordination du cobalt. Notons enfin que les charges formelles du cation Co en coordination 5 sont égales à 3,45 et 2,82 pour les espèces HS et BS respectivement.

XII.4. MODELES D'ORDRES LOCAUX DU COBALT DANS LE PLAN CU1

Lors de la substitution, l'augmentation des paramètres de maille a et b dans la phase quadratique est de l'ordre de $0,05 \text{ \AA}$ pour $y \approx 0,33$, par rapport à la valeur moyenne $3,867 \text{ \AA}$ obtenue pour $y = 0$. Cela peut paraître surprenant puisque les distances Co-O sont plus courtes que les distances Cu-O. L'analyse EXAFS de la seconde couche de voisins nous donne deux distances Co1-Cu/Co1, une courte $3,52 \text{ \AA}$ et une longue $4,17 \text{ \AA}$ (Partie IX). Si nous considérons un atome isolé en coordination 4, 5, ou 6 compte tenu des distances Co-O et Co1-Cu/Cu1, l'augmentation du volume de la maille ne peut pas être facilement expliquée. La raison de cette augmentation du paramètre de maille a est probablement liée au déplacement des atomes d'oxygène O1. En effet les distances O1-O1 sont de l'ordre de $4,0 \text{ \AA}$ sur la base des modèles ci-dessus (figure 7). Les atomes O1 sont situés à la même cote que les atomes de baryum. Une augmentation des distances Ba-O pour compenser la charge électrostatique supplémentaire apportée par les cations Co^{3+} à l'anion O1 peut également induire une augmentation du paramètre de maille a.

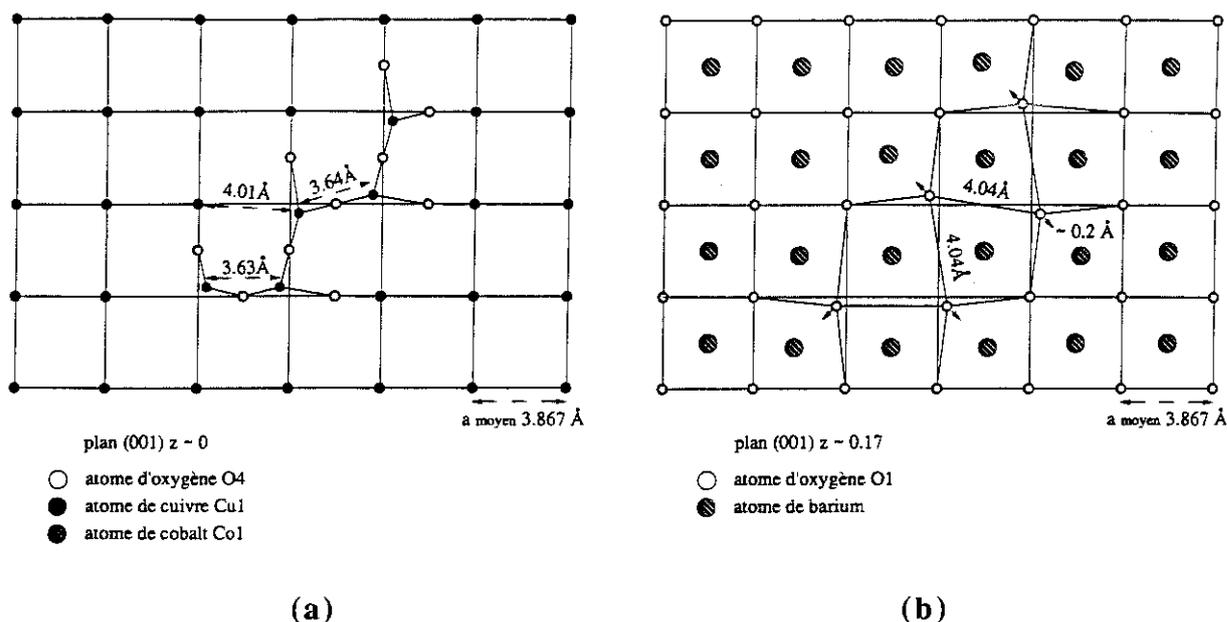


Fig. 7.

Schéma du plan (001) : (a) pour $z = 0$ montrant les déplacements des cations Co1, (b) pour $z \approx 0,17$ montrant les déplacements des oxygènes O1 et des cations Ba.

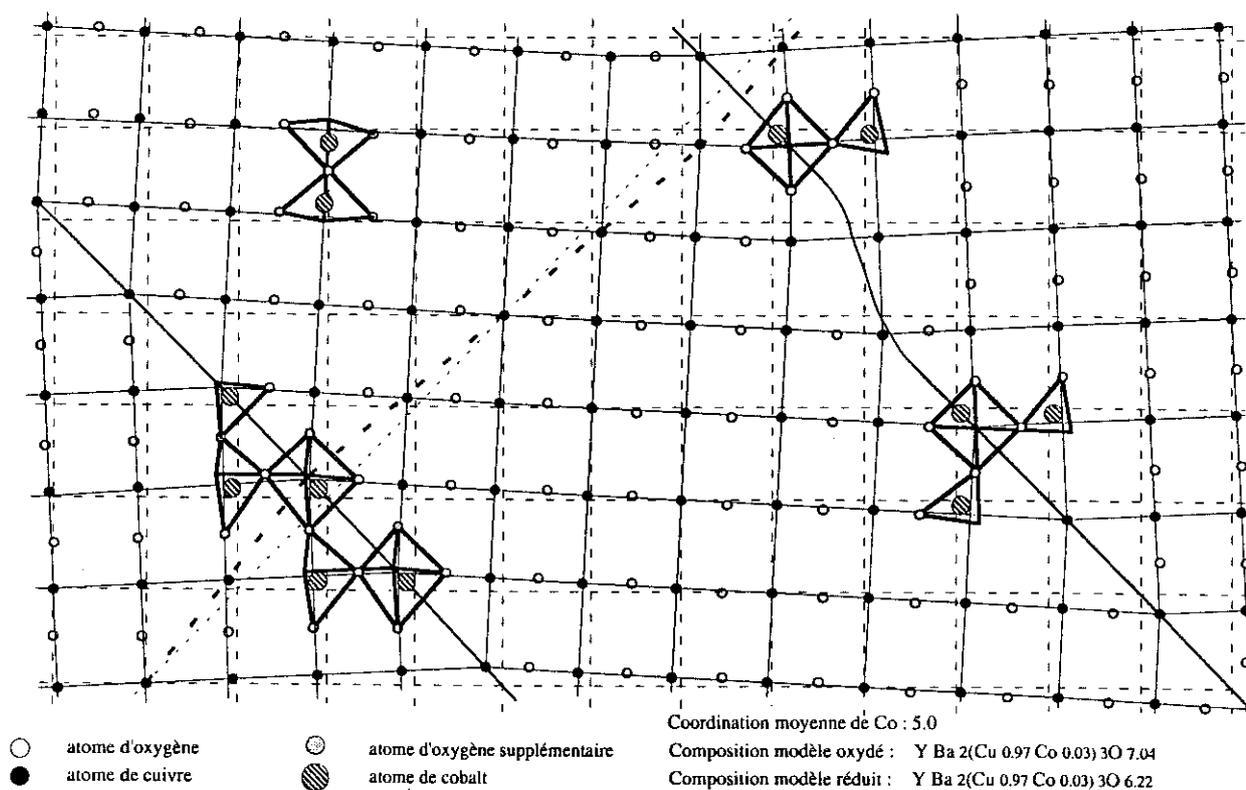
Les expériences de diffraction neutronique ont montré que dans les phases [O] et [N], la stœchiométrie en oxygène est supérieure à celle des composés 123 purs. Le nombre d'atomes d'oxygène supplémentaire par substituant dans l'état oxydé est compris entre 0,50 et 1. La connaissance pour différentes valeurs de y , du nombre d'atomes d'oxygène par atome substituant dans les deux états réduit et oxydé permet de construire des modèles qui proposent une coordination et une répartition spatiale dans le plan Cu1 des atomes substituants (figures 8 a, b et c). Les figures 8 a, b et c correspondent aux modèles proposés pour les composés $123(\text{Co}_{0,03})$, $123(\text{Co}_{0,06})$ et $123(\text{Co}_{0,12})$ respectivement ; les formules chimiques obtenues par nous-même et Miceli *et al.* [10] pour les états [O] et [N] sont comparées dans le tableau 1 avec les valeurs déduites de modèles correspondants.

Tableau 1

Formules chimiques déterminées par diffraction neutronique pour les trois composés $123(\text{Co})$ [O] et [N] présentés. Comparaison avec les formules des modèles.

Composés	Neutrons	Modèles
$123\text{Co}_{0,03}$ [O]	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,97}\text{Co}_{0,03})_3\text{O}_{6,93}$	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,97}\text{Co}_{0,03})_3\text{O}_{7,04}$
$123\text{Co}_{0,03}$ [N]	-----	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,97}\text{Co}_{0,03})_3\text{O}_{6,22}$
$123\text{Co}_{0,06}$ [O]	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,933}\text{Co}_{0,066})_3\text{O}_{7,04}$	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})_3\text{O}_{7,08}$
$123\text{Co}_{0,06}$ [N]	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,933}\text{Co}_{0,066})_3\text{O}_{6,45}$	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,94}\text{Co}_{0,06})_3\text{O}_{6,44}$
$123\text{Co}_{0,12}$ [O]	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,885}\text{Co}_{0,115})_3\text{O}_{7,29}$	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,88}\text{Co}_{0,12})_3\text{O}_{7,28}$
$123\text{Co}_{0,12}$ [N]	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,87}\text{Co}_{0,13})_3\text{O}_{6,91}$	$\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,88}\text{Co}_{0,12})_3\text{O}_{6,87}$

Ces modèles tiennent compte de la diminution de la période de la modulation de déplacement avec la concentration en cobalt. Cette période est donnée par la diffraction électronique. La coordination moyenne des atomes de cobalt est celle obtenue par EXAFS (5) et le nombre d'atomes d'oxygène supplémentaires par atome de cobalt correspond aux valeurs trouvées par diffraction neutronique dans les formes [O] et [N]. Conformément aux conclusions du §XII.3, les sites du cobalt sont majoritairement un mélange de tétraèdres et d'octaèdres. Pour être en accord avec ces différentes contraintes, nous avons dû grouper les atomes de cobalt en dimères ou en petit amas, où ils partagent ainsi certains des atomes d'oxygène supplémentaires.



(a)

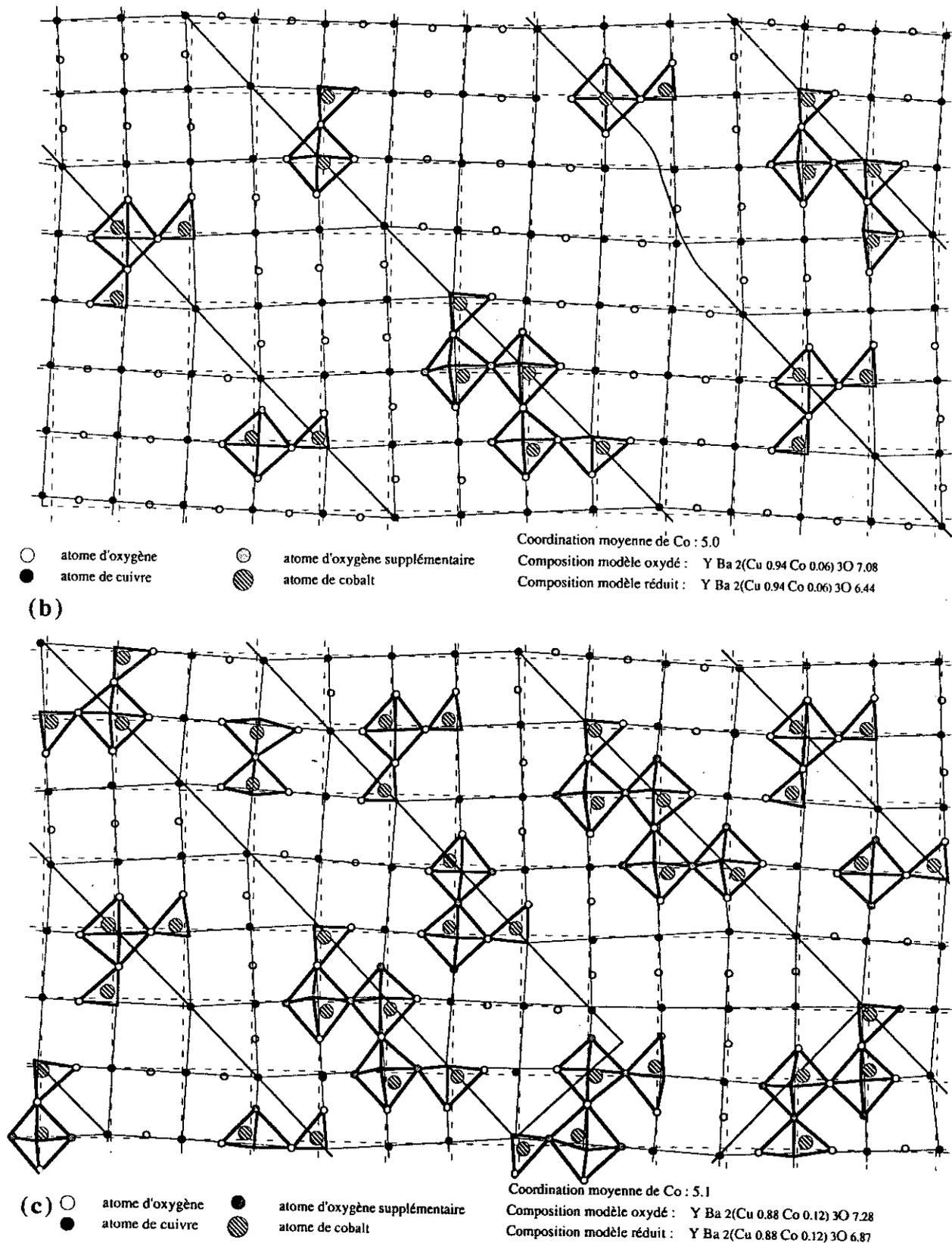


Fig. 8.

Schémas montrant un modèle de coordination et de distribution des atomes de cobalt dans le plan (001): (a) pour le composé $YBa_2(Cu_{0.97}Co_{0.03})_3O_{6+x}$, (b) pour le composé $YBa_2(Cu_{0.94}Co_{0.06})_3O_{6+x}$, (c) pour le composé $YBa_2(Cu_{0.88}Co_{0.12})_3O_{6+x}$.

Dans ces modèles, la plupart des atomes de cobalt piègent les "micro-parois" de macule et peuvent localement induire des perturbations ou un élargissement de ces "parois". Les déplacements transverses modifient l'ensemble du réseau, mais les substituants conservent la mémoire de leur position dans la symétrie quadratique. Cette position correspond à la déformation des sites de coordinations non centro-symétriques des cobalts. Dans ces modèles la plupart des sites sont des tétraèdres ou de octaèdres déformés comme suggéré dans le § XII.3. Nous ne pouvons pas affirmer que ces modèles donnent la solution de l'ordre et des défauts induits dans les composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Co}_y)_3\text{O}_{6+x}$, mais ils sont une des solutions possibles et respectent quasiment toutes les données rappelées dans le § XII.1.2. Les données expérimentales sur les composés 123(Co) sont très proches de celles obtenues sur les composés 123(Fe). Il est probable que les modèles présentés, avec quelques modifications, puissent également décrire les défauts et la distribution des atomes de fer dans $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y)_3\text{O}_{6+x}$.

XII.5. ROLE DU SUBSTITUANT SUR LES LIAISONS CHIMIQUES ET SUR LES PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES

R.J. Cava *et al.* [11] ont montré que les propriétés supraconductrices du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ et la valence des atomes de cuivre sur les sites Cu2 sont étroitement corrélées. En d'autres termes, ils montrent que l'évolution en fonction de x de la valence des atomes de cuivre sur les sites Cu2, déterminée par la somme des forces de liaisons, et l'évolution en fonction de x de la température critique de supraconductivité (T_c), sont parallèles. Ces auteurs en concluent logiquement que le transfert de charges positives dans le plan CuO_2 observé en fonction de x croissant est responsable de l'apparition des propriétés supraconductrices. Le concept de "transfert de charge" contrôlant les propriétés supraconductrices, pour la première fois évoqué par R.J. Cava *et al.* [12], apparaît désormais clairement établi. Les chaînes d'atomes de cuivre en coordination carrée jouent le rôle de réservoir de charges. Une étude attentive des variations des 5 distances Cu2-O en fonction de x montre que les détails de l'évolution de la valence des cuivres Cu2 est déterminée par la valeur de la distance Cu2-O1. Les expériences de diffraction neutronique effectuées par R.J. Cava *et al.* [11] à 5K montrent que $d_{\text{Cu2-O1}}$ décroît de 2,47 à 2,30Å quand x varie 0 à 1. Simultanément la distance Cu1-O1 augmente de 1,786 à 1,833Å.

Dans les composés 123 substitués (Co, Fe, Au, ...) les distances Cu2-O et Cu1-O sont fonction à la fois du nombre d'atomes substituants par formule, de la stœchiométrie en oxygène et des cycles de synthèse. Le paramètre pertinent pour "mesurer" la valeur de T_c reste la valence formelle des atomes de cuivre sur les sites Cu2, à condition toutefois que le taux de substitution ne soit pas trop élevé car alors il faudrait tenir compte des perturbations directes des plans Cu2 par la présence d'une fraction d'atomes substituants. Pour des taux de substitution

suffisamment petits, la substitution des atomes de cuivre par des atomes de cobalt dans le composé 123 a pour effet de perturber exclusivement les sites Cu1 donc le "réservoir de charge". Nous représentons sur les figures 9 a, b et 10, l'évolution des distances Cu1-O1, Cu2-O1 et la valence du cation Cu2 en fonction de $3y$. Il est intéressant de constater que pour les composés oxydés l'évolution décrite sur la figure 10 est presque linéaire en fonction de $3y$. Ce résultat est à rapprocher de la courbe d'évolution de la température critique en fonction de $3y_n$ (§ II.4.), qui montre une décroissance continue et linéaire. La courbe en pointillé de la figure 10 correspond aux valeurs obtenues pour les composés réduits ; elle confirme que les effets du cobalt (y) et de la réduction (x) s'ajoutent pour détruire la supraconductivité.

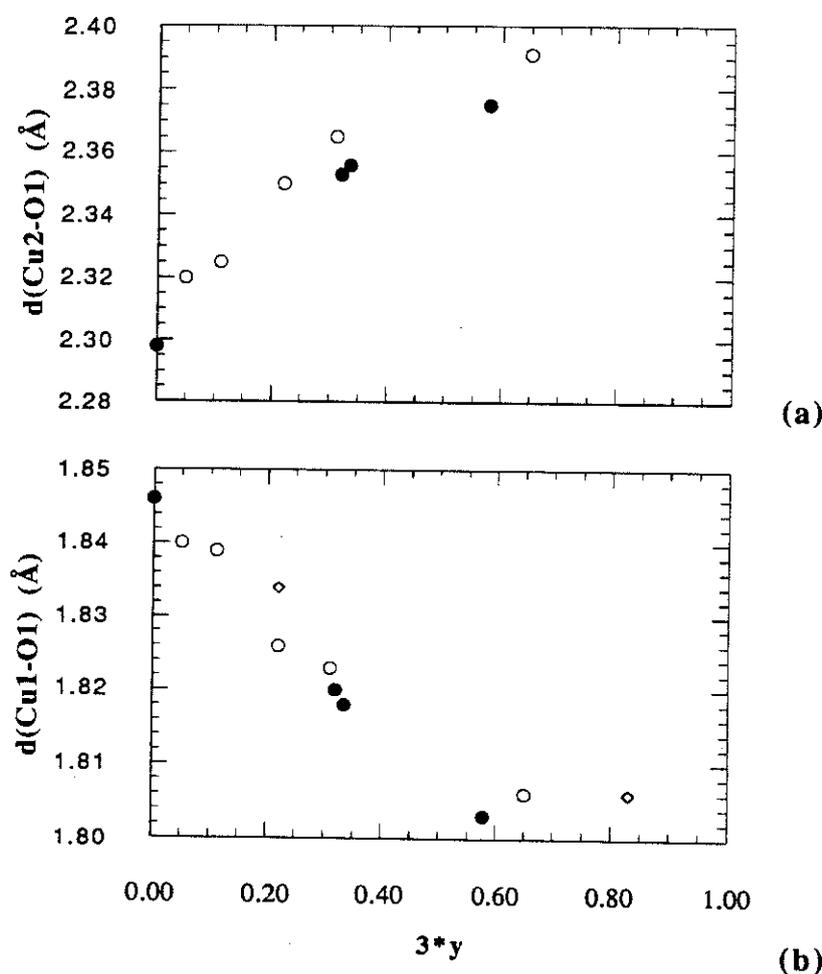


Fig. 9.

Evolution des distances Cu/Co1-O1 (a) et Cu2-O1 (b) en fonction de $3y$ pour les composés $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$ oxydés. Symboles fermés : ce travail et références [14, 21], symboles ouverts : références [13, 10], (cf. partie V, p. 65).

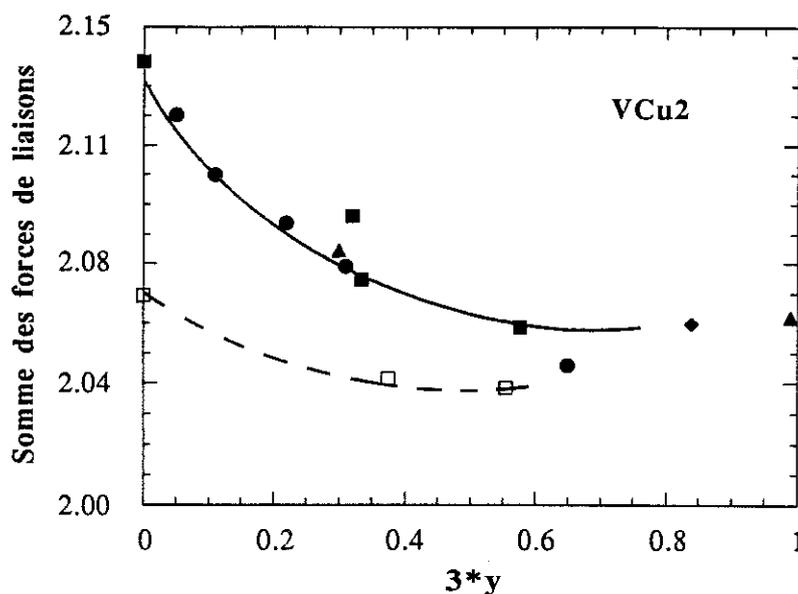
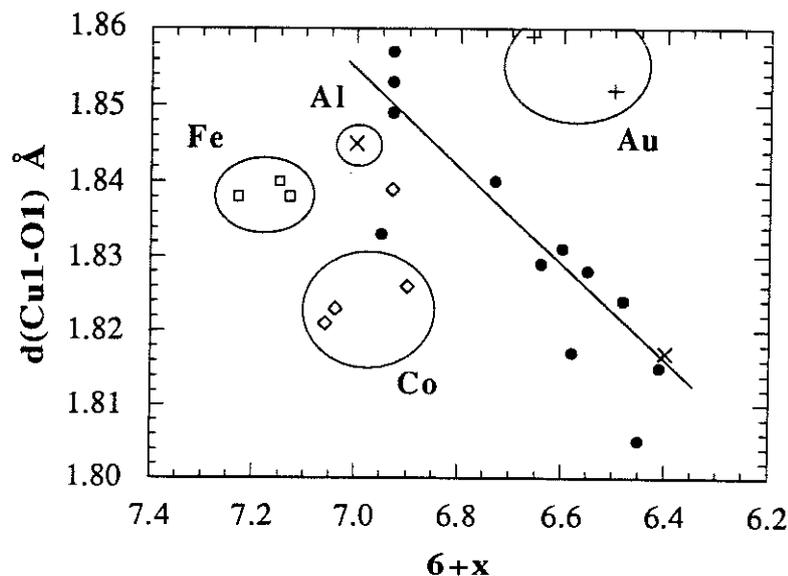


Fig. 10.

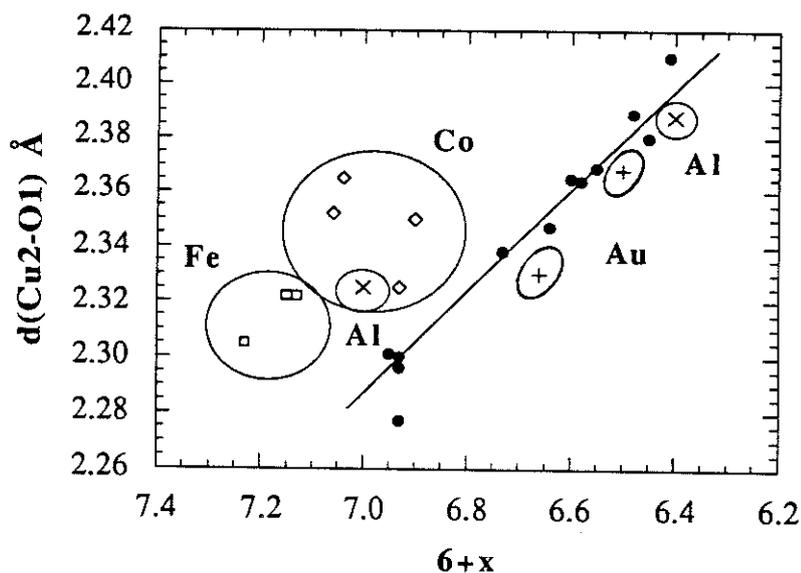
Calcul de la valence formelle du site Cu2 à partir des distances Cu2-O en fonction de $3y$ pour les composés $YBa_2(Cu_{1-y}Co_y)_3O_{6+x}$ oxydés (symboles fermés) et réduits (symboles ouverts). Symboles carrés : ce travail et références [14, 15, 18], cercles, triangles et losanges : [13, 16 et 10].

En comparant les distances Cu-O des composés 123(Au) [17, 18] avec celles des composés 123 non substitués [19, 11] pour une stœchiométrie en oxygène donnée, nous observons une augmentation de $\approx 2\%$ de la distance Cu/Au-O1 et une quasi stabilité ou légère diminution de la distance Cu2-O1 dans le composé 123(Au). La conséquence la plus notable de la substitution par l'or est de maintenir la distance Cu2-O1 relativement courte, effet qui est à rapprocher de la faible sensibilité de la valeur de T_c à l'insertion des atomes d'or.

Dans les composés oxydés $YBa_2(Cu,M)_3O_{6+x}$ ($M=Co, Fe, Al$) les distances (M, Cu1)-O1 sont plus courtes que les distances Cu1-O1 dans les composés purs ayant le même contenu en oxygène [20, 21, 22, 19, 11, 13]. En conséquence, la distance apicale Cu2-O1 est plus grande. L'or a un effet inverse sur ces liaisons chimiques. Les figures 11 a et b montrent l'évolution des distances Cu/M1-O1 et Cu2-O1 pour plusieurs substituants en fonction du contenu en oxygène x . Les points noirs et la ligne correspondent aux valeurs obtenues pour les composés 123 non dopés.



(a)



(b)

Fig. 11.

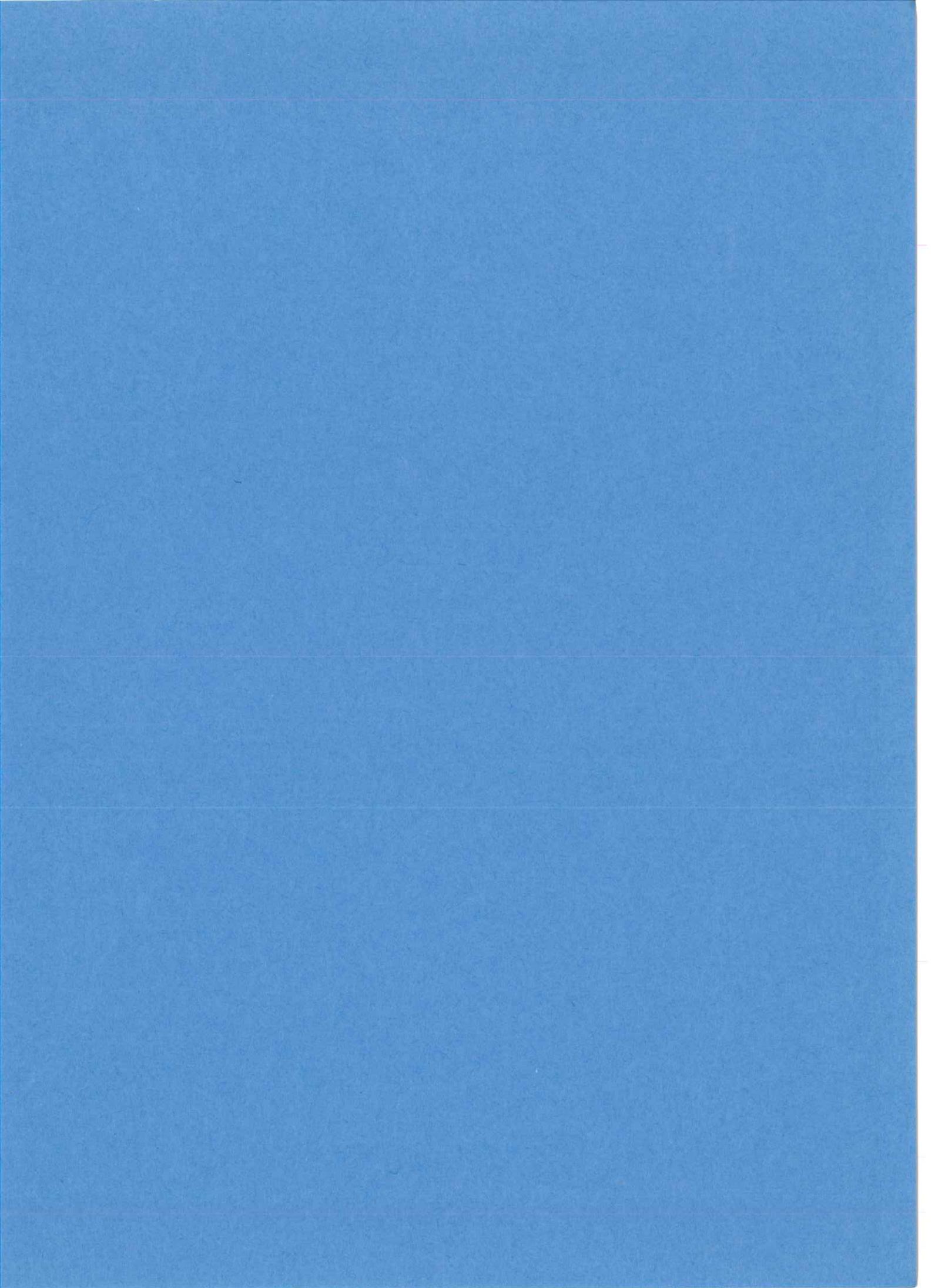
Distances Cu/M1-O1 (a) et Cu2-O1 (b) en fonction du contenu en oxygène $6+x$ pour les composés $YBa_2(Cu_{1-y}M_y)_3O_{6+x}$. Symboles fermés : 123 non substitué, losanges ouverts : 123(Co), carrés ouverts : 123(Fe), croix : 123(Al), croix verticales : 123(Au).

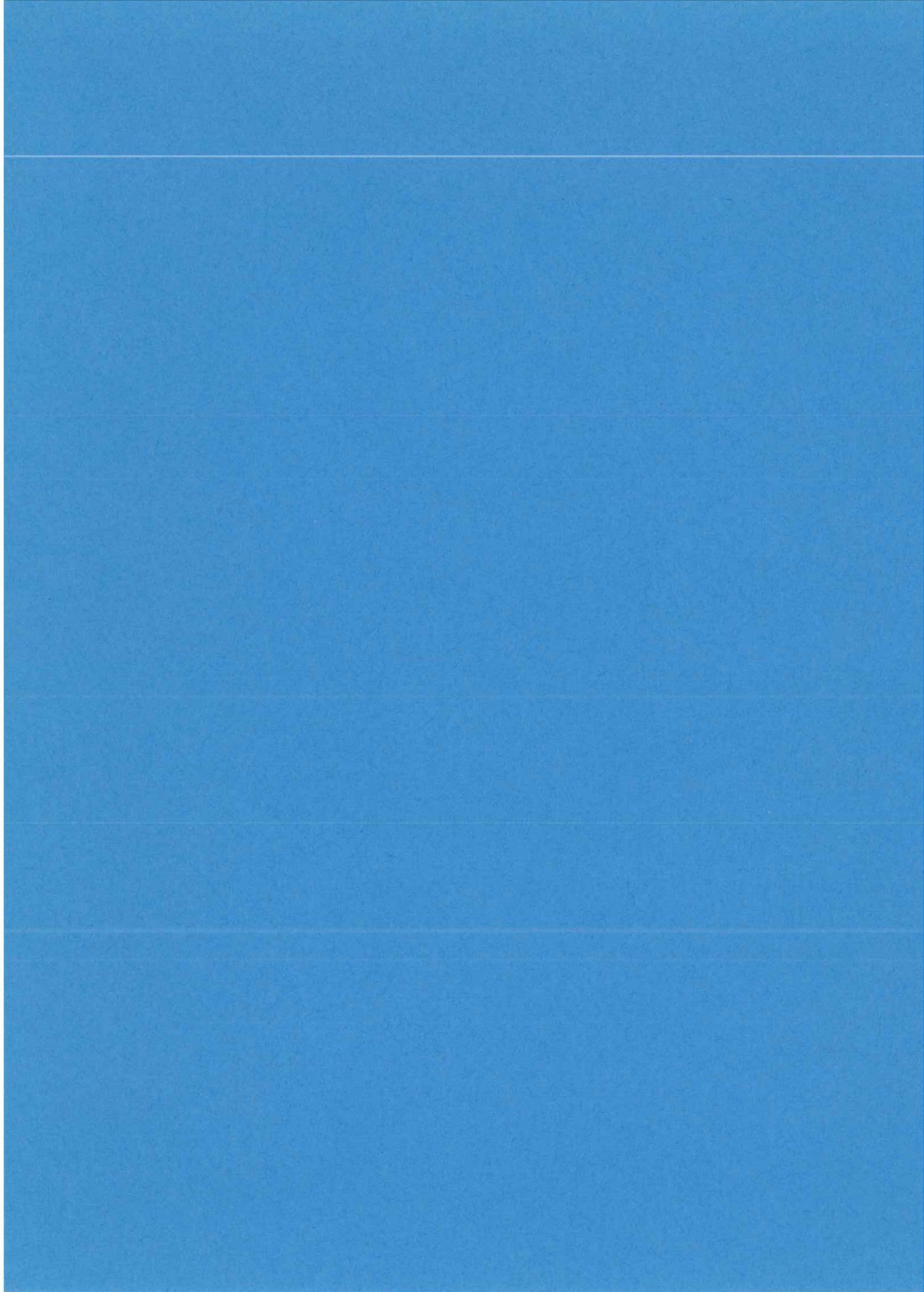
Contrairement aux effets de la substitution par les atomes de cobalt ou de fer, l'or induit une diminution de la distance Cu2-O1. La diminution de la valeur de Tc observée lorsque $M=Co$ ou Fe peut être associée à l'augmentation de la distance Cu2-O1 alors que l'insensibilité du Tc aux faibles substitutions par l'or peut être reliée à un effet de pression des cations Au^{3+} sur l'atome d'oxygène apical. Ce résultat indique que l'action du substituant qui occupe le

"réservoir" de porteurs, est un effet de dépression ou de pression et se fait par l'intermédiaire de l'oxygène apical. Ceci confirme le rôle important de cet oxygène pour le transfert des porteurs (trous) dans les composés 123.

-
- [1] F. Bridges, J.B. Boyce, T. Claeson, T. H. Geballe, J. M. Tarascon, *Phys. Rev. B* **39**, (1989), 11603.
 - [2] J.C. Grenier, S. Ghodbane, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* **14**, (1979), 831.
 - [3] I.D. Brown and D. Altermatt, *Acta Cryst.* **B41**, (1985), 244.
 - [4] J. Chenavas, "Synthèse et caractérisation de matériaux nouveaux obtenus sous haute pression", Thèse, (1973), p.21.
 - [5] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32**, (1976), 751.
 - [6] D.L. Wood, J.P. Reimeika, *J. Chem. Phys.* **46**, (1967), 3595.
R. Krishnan, *Phys. stat. sol. (b)* **73**, (1976), K51.
 - [7] M. Lenglet, R. Guillamet, J. Dürr, D. Gryffroy, R.E. Vandenberghe, *Solid State Comm.* **74**, (1990), 1035.
 - [8] P. Zolliker, D.E. Cox, J.M. Tranquada, G. Shirane, *Phys. Rev. B* **38**, (1988), 6575
J.M. Tarascon, P. Barboux, P.F. Miceli, L.H. Greene, G.W. Hull, *Phys. Rev B* **37**, (1988), 7458.
 - [9] N.W Ashcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, chap. 31, 658.
 - [10] P.F. Miceli, J.M. Tarascon, P. Barboux, L.H. Greene, B.G. Bagley, G.W. Hull, M. Giroud, J.J. Rhyne, D.A. Neumann, *Phys. Rev. B* **39**, (1989), 12375.
 - [11] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr, *Physica C* **165** (1990) 419.
 - [12] R.J. Cava, B. Batlogg, K.M. Rabe, E. A. Rietman, P K. Gallagher and L.W. Rupp Jr, *Physica C* **156** (1988) 523.
 - [13] R. Sonntag, D. Hohlwein, A. Hoser, W. Prandl, W. Schäfer, R. Kiemel, S. Kemmler-Sack, S. Lösch, M. Schlichenmaier and A.W. Hewat, *Physica C* **159** (1989) 141.
 - [14] J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L. Tholence, R. Tournier, *Europhys. Lett.* **3**, (1987), 1301.
 - [15] P. Bordet, C. Chaillout, J.J. Capponi, J. Chenavas, M. Marezio, *Nature* **328**, (1987), 306.
 - [16] T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono, M. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, (1987), L1727.
T. Kajitani, K. Kusaba, M. Kikuchi, Y. Syono, M. Hirabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, (1988), L354.

-
- [17] H. Renevier, J.L. Hodeau, T. Fournier, P. Bordet, M. Marezio, *Physica C* **172**, (1990), 183.
- [18] W. Wong-Ng, F.W. Gayle, D.L. Kaiser, S.F. Watkins and F.R. Fronczek, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4220.
- [19] J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, L.J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus and W.K. Kwok, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 1863.
- [20] T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, N.P. Singh, R.L. Opila, B. Batlogg, L.W. Rupp and D.W. Murphy, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 8365.
- [21] J.L. Hodeau, P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenavas, M. Godinho, A.W. Hewat, E.A. Hewat, H. Renevier, A.M. Spieser, P. Strobel, J.L. Tholence and M. Marezio, *Progress in High Tc Superconductivity Vol 12* (1988) 91.
- [22] M. Francois, A. Junod, K. Yvon, A.W. Hewat, J.J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio and P. Fischer, *Solid State Commun.* **66** (1988) 1117.





ANNEXE I
DIFFUSION DES RAYONS X ET DES ELECTRONS PAR LES CRISTAUX
IMPARFAITS : APPROXIMATION CINEMATIQUE [1].

A.I.1. INTRODUCTION

Dans cette partie nous exposerons et discuterons le problème de la diffusion du rayonnement X ou électronique par les cristaux imparfaits dans le cadre de la théorie cinématique [2]. Les hypothèses pour la validité de la théorie cinématique sont les suivantes :

- 1) Le rayonnement est diffracté une seule fois.
- 2) L'intensité du rayonnement diffusé est beaucoup plus faible que l'intensité du rayonnement incident. En d'autres termes la décroissance du faisceau incident peut être négligée.
- 3) Les interférences complexes entre les ondes à l'intérieur du cristal sont ignorées.

Nous considérerons seulement les structures cristallines altérées pour lesquelles il est possible de définir des sous réseaux "moyens" (altérations de la première classe) et dont le volume est "assez grand" pour ignorer les effets de tailles. La première classe des altérations regroupe principalement les défauts ponctuels (lacunes, atomes substitués, atomes interstitiels) et les petits amas de défauts ponctuels qui ne peuvent être distingués indépendamment dans le réseau réciproque du cristal étudié. Ces altérations créent des écarts à la stricte périodicité de la densité de pouvoir diffusant (densité électronique pour le rayonnement X) et des champs de contraintes qui provoquent des déplacements atomiques. Nous allons montrer [3] que l'image dans le réseau réciproque d'une structure cristalline perturbée par des défauts de la première classe est la superposition de pics " δ " qui représentent la moyenne périodique de la structure et d'un fond continu de diffusion qui représente les écarts à la périodicité.

A. I. 2. EXPRESSIONS GÉNÉRALES DE L'INTENSITÉ DE DIFFUSION DU RAYONNEMENT X ET ÉLECTRONIQUE PAR UNE STRUCTURE CRISTALLINE PARFAITE.

L'image dans l'espace réciproque d'une structure cristalline idéale de volume fini est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la densité électronique (Patterson) du cristal. La distribution de l'intensité est un ensemble de fonctions très étroites centrées sur les noeuds du réseau réciproque et dont l'intensité intégrée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Le facteur de structure étant la transformée de Fourier de la densité électronique [3] limitée à une maille du réseau direct.

Il est en effet toujours possible de décomposer une fonction (sympathique) en une série d'ondes planes. Pour une fonction $f(\mathbf{r})$ qui a la périodicité d'un réseau de Bravais, c'est à dire que $f(\mathbf{r}+\mathbf{R})=f(\mathbf{r})$ pour tout \mathbf{r} et tout \mathbf{R} du réseau, seules les ondes planes qui ont la périodicité du réseau sont utilisées pour la décomposition. La distribution de la densité électronique dans un volume fini V peut s'écrire comme le produit d'une distribution infinie $\rho(\mathbf{r})$ par une fonction "forme" $S(\mathbf{r})$:

$$S(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})=S(\mathbf{r})\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{K}}\rho_{\mathbf{K}}e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \quad (1)$$

où \mathbf{K} est un vecteur du réseau réciproque et v le volume de maille. Les coefficients de Fourier de la décomposition sont donnés par :

$$\rho_{\mathbf{K}}=\int_{\text{maille}} d\mathbf{r}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}\rho(\mathbf{r}) \quad (2)$$

L'expression (2) est la transformée de Fourier [4] limitée à une maille du réseau direct de la densité électronique. C'est aussi, par définition, le facteur de structure. La transformée de Fourier de (1) donne :

$$F(\mathbf{k})=S(\mathbf{k})*\rho(\mathbf{k})=\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{K}}\rho_{\mathbf{K}}\delta(\mathbf{k}-\mathbf{K})*S(\mathbf{k}) \quad (3)$$

où "*" désigne le produit de convolution et "δ" la fonction de Dirac, $S(\mathbf{k})=\text{TF}(S(\mathbf{r}))$ et $\rho(\mathbf{k})=\text{TF}(\rho(\mathbf{r}))$.

Si les dimensions de $S(\mathbf{r})$ sont très supérieures aux distances interatomiques alors, il est raisonnable d'écrire:

$$|F(\mathbf{k})|^2=|S(\mathbf{k})|^2*|\rho(\mathbf{k})|^2 \quad (4)$$

De (3) et (4) il vient que :

$$|F(\mathbf{k})|^2 = \frac{1}{v^2} \sum_{\mathbf{K}} |\rho_{\mathbf{K}}|^2 \delta(\mathbf{k}-\mathbf{K}) |S(\mathbf{k})|^2 \quad (5)$$

Ainsi la distribution de l'intensité pour un cristal parfait dont la taille est limitée dans l'espace direct est un ensemble de pics étroits centrés sur les noeuds du réseau réciproque, pondérés par le module au carré du facteur de structure pris en ces points, et qui s'étendent comme le module au carré de la transformée de Fourier de la fonction forme.

Le cas d'une structure parfaitement périodique comme il a été supposé ci-dessus est naturellement un cas d'école et il existe une très grande variété de structure altérées qui peuvent être caractérisées par leurs effets de diffusion du rayonnement. Comme nous l'avons signalé l'introduction de défauts de la première classe conserve une structure moyenne, c'est à dire que la distribution de l'intensité d'une réflexion vraie est toujours décrite par une fonction "δ". L'influence des défauts se manifeste par un déplacement des réflexions de Bragg, par la variation de leur intensité intégrée qui résulte des modifications du facteur de structure, par un affaiblissement de l'intensité de type Debye-Waller lié aux altérations statiques et enfin par l'apparition d'une diffusion diffuse pour des angles différents de ceux de Bragg du fait de l'altération de la périodicité.

A.I.3. FONCTION DE PATTERSON D'UNE STRUCTURE PERIODIQUE EN MOYENNE. CRISTAL IMPARFAIT DU PREMIER ORDRE.

S'il existe une structure moyenne, alors la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ peut s'écrire :

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle + \Delta\rho(\mathbf{r}) \quad (6)$$

avec

$$\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \rho(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \quad (7)$$

où N est le nombre de mailles du réseau direct et R un vecteur du réseau moyen de Bravais. Le premier terme de (6) représente la densité électronique moyenne qui est la partie périodique de la décomposition de $\rho(\mathbf{r})$, tandis que le second terme représente les écarts à la structure moyenne qui ne sont généralement non périodiques. Par définition $\langle \Delta\rho(\mathbf{r}) \rangle = 0$.

Rappelons que l'image dans le réseau réciproque de la structure cristalline est la transformée de Fourier de la fonction $P(\mathbf{r})$ d'auto-corrélation (ou fonction de Patterson) de la densité électronique.

$$P(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) * \rho(-\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) d\mathbf{R} \quad (8)$$

Compte tenu de (6), la fonction de Patterson peut s'écrire :

$$P(\mathbf{r}) = \langle \rho(\mathbf{r}) \rangle * \langle \rho(-\mathbf{r}) \rangle + \Delta\rho(\mathbf{r}) * \Delta\rho(-\mathbf{r}) \quad (8)$$

Le premier terme de (8) est la fonction de Patterson de la partie périodique de la densité électronique tandis que le second est celle de la partie qui représente les écarts à la périodicité.

La transformé de Fourier de (8) donne :

$$I(\mathbf{k}) = I_1(\mathbf{k}) + I_2(\mathbf{k}) = |\overline{F(\mathbf{k})}|^2 + |\Delta F(\mathbf{k})|^2 \quad (9)$$

où $\overline{F(\mathbf{k})}$ et $\Delta F(\mathbf{k})$ sont les transformées de Fourier respectives de $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ et $\Delta\rho(\mathbf{r})$, \mathbf{k} est un vecteur de l'espace réciproque. Ainsi puisque $\langle \rho(\mathbf{r}) \rangle$ est périodique la fonction $I_1(\mathbf{k})$ est un "peigne de fonctions de Dirac" centrées sur les noeuds du réseau réciproque. La fonction $I_2(\mathbf{k})$ qui est la transformée de Fourier d'une fonction non périodique prend des valeurs non nulles dans tout l'espace réciproque et donne lieu à une diffusion diffuse [5] qui se manifeste par la présence d'un voile sur les clichés de diffraction.

A.I.4. EXPRESSIONS GÉNÉRALES DE L'INTENSITÉ DU RAYONNEMENT X ET ÉLECTRONIQUE DIFFUSÉE PAR UNE STRUCTURE CRISTALLINE IMPARFAITE [6].

Il existe deux philosophies pour étudier la diffusion des structures cristallines imparfaites. La première consiste à additionner les amplitudes complexes du rayonnement émis par chaque centre (atomes) diffuseur pour construire l'image d'interférence [7]. L'intensité totale diffusée (diffraction, diffusion diffuse) est ensuite exprimée en fonction de moyennes sur des configurations de paires atomiques. Dans le cas simple d'une solution solide binaire (deux atomes A et B) on cherchera à décrire la distribution de l'intensité diffusée en fonction de (a) la probabilité conditionnelle de trouver un atome A sur le site m après avoir trouvé un atome B sur le site n, et/ou (b) la moyenne des différences entre les déplacements de A du site m et de B du site n.

La deuxième philosophie suppose d'emblée qu'il existe une structure cristalline moyenne (périodique) qui provoque l'apparition des réflexions de Bragg. La diffusion diffuse étant créée par des ondes de fluctuations de la composition et des déplacements statiques. Cette

démarche amène tout naturellement à utiliser les composantes de Fourier des déplacements et des fluctuations de concentration. Nous avons choisi d'exposer et d'utiliser cette approche qui permet, mise à part l'élégance des démonstrations, d'exprimer l'intensité de la diffusion diffuse en fonction des coefficients des décompositions en série de Fourier des déplacements et des fluctuations de concentration. Cette méthode permet une analyse qualitative d'une part, notamment pour l'interprétation des règles d'extinction, et quantitative d'autre part, puisque les équations de la théorie de l'élasticité se simplifient considérablement en passant aux composantes de Fourier.

Dans les limites de l'approximation cinématique, l'intensité de diffusion des rayons X en unité électronique [8] s'écrit :

$$I = \left| \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} dV \right|^2 \quad (10)$$

où $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique au point \mathbf{r} , $\mathbf{k} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1$ est le vecteur de diffraction égal à la différence entre les vecteurs d'onde diffusé et incident. V est le volume du cristal. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ peut s'écrire :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^N \sum_{\gamma=1}^v \rho_{s\gamma}(\mathbf{r}) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{s\gamma} - \Delta\mathbf{R}_{s\gamma}) \quad (11)$$

où $\rho_{s\gamma}(\mathbf{r})$ est la densité électronique de l'atome $s\gamma$ dans la maille s , $\mathbf{R}_{s\gamma}$ repère le noeud de la structure cristalline moyenne le plus proche de l'atome s , $\Delta\mathbf{R}_{s\gamma}$ représente le déplacement de l'atome $s\gamma$ par rapport au noeud "moyen", n et N sont respectivement le nombre d'atomes dans une maille et le nombre de mailles du cristal. De (10) et (11) il vient que l'intensité de diffusion peut s'écrire :

$$I = \left| \sum_{s=1}^N \sum_{\gamma=1}^v f_{s\gamma} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{s\gamma}} e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta\mathbf{R}_{s\gamma}} \right|^2 \quad (12)$$

où

$$f_{s\gamma} = \left| \int_V \rho_{s\gamma}(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}'} dV \right|^2 \quad (13)$$

est le facteur de diffusion atomique de l'atome $s\gamma$. La formule (12) exprime l'intensité de diffusion dans le cas le plus général d'une structure cristalline. Bien que la structure soit

le facteur de diffusion moyen d'un noeud du sous réseau γ , il est défini comme la moyenne sur toutes les mailles s des termes $f_{s\gamma} e^{ik \cdot \Delta R_{s\gamma}}$

$$f_{\gamma} = \sum_i c_{\gamma A_i} f_{A_i} e^{-M_{\gamma A_i}} \quad (14)$$

où $c_{\gamma A_i}$ est la concentration d'atomes A_i sur le sous réseau γ , f_{A_i} est le facteur de diffusion atomique de l'atome A_i . Le terme $e^{-M_{\gamma A_i}}$ est un facteur d'affaiblissement de l'amplitude de diffusion des atomes A_i présents sur le sous réseau γ , dû aux déplacements statiques. Le facteur de structure moyen s'écrit immédiatement :

$$\bar{F} = \sum_{\gamma=1}^v f_{\gamma} e^{ik \cdot R_{\gamma}} \quad (15)$$

Il apparait de (15) que f_{γ} détermine l'intensité des réflexions de Bragg et que seules les fluctuations de ce paramètre font apparaître une intensité non nulle en dehors des pics de Bragg.

A ce stade de l'exposé nous donnons les expressions des développements en série de Fourier des déplacements atomiques et des fluctuations du facteur de diffusion atomique pour le sous réseau γ .

$$\Delta R_{s\gamma} = i \sum_q R_{q\gamma} e^{-iq \cdot R_{s\gamma}} \quad (16a) \quad R_{q\gamma} = -\frac{i}{N} \sum_{s=1}^N \Delta R_{s\gamma} e^{-iq \cdot R_{s\gamma}} \quad (16b)$$

ou

$$R_{q\gamma} = -\frac{i}{V} \int_v dr e^{-iq \cdot r} \Delta R_{s\gamma} \quad (16b)$$

et

$$\Delta f_{s\gamma} = f_{s\gamma} - f_{\gamma} = \sum_q f_{q\gamma} e^{-iq \cdot R_{s\gamma}} \quad (17a) \quad f_{q\gamma} = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^N (\Delta f_{s\gamma}) e^{iq \cdot R_{s\gamma}} \quad (17b)$$

ou

$$f_{q\gamma} = -\frac{i}{V} \int_v dr e^{-iq \cdot r} (\Delta f_{s\gamma}) \quad (17b)$$

où q appartient à la première zone de Brillouin. Les déplacements et les fluctuations des facteurs de structure obéissent aux conditions cycliques de Born-Von Karman.

Dans le cas particulier où la solution solide est constituée de seulement deux atomes A et B alors le facteur de structure atomique peut s'écrire :

$$f_{s\gamma} = c_{s\gamma} f_A - (1 - c_{s\gamma}) f_B \quad (18)$$

avec

$c_{s\gamma} = 1$ si le noeud $s\gamma$ est occupé par un atome A

$c_{s\gamma} = 0$ si le noeud $s\gamma$ est occupé par un atome B

Les fluctuations de concentrations $c_{s\gamma} - c_\gamma$ sont déterminées par leur développement en série de Fourier où c_γ est la concentration de d'atome A sur sur les noeuds γ .

Dans la mesure où les déplacements sont "petits" (par rapport aux distances interatomiques) il est loisible d'effectuer le développement de (12) suivant les puissances de $\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{s\gamma}$. Seuls les deux premiers termes sont conservés pour l'expression de l'intensité de la diffusion.

$$\exp(i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{s\gamma}) = 1 + i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{s\gamma} \quad (19)$$

Après avoir substitué dans (12) les déplacements et les fluctuations du facteur atomique par leur développement en série de Fourier (16a) et (17a), puis usé de l'écriture de \mathbf{k} sous la forme $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ (où \mathbf{K} détermine le lieu de la réflexion vraie le plus proche de l'extrémité de \mathbf{k}) et de $\mathbf{R}_{s\gamma}$ sous la forme $\mathbf{R}_{s\gamma} = \mathbf{R}_s + \mathbf{R}_\gamma$, l'intensité totale diffusée I peut s'écrire sous la forme d'une somme de deux termes. Le premier I_1 décrit l'intensité des réflexions de Bragg :

$$I_1 = \left| \sum_{s=1}^N \bar{F} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_s} \right|^2 \quad (20)$$

où \bar{F} est déterminé par (17) et rend compte des effets des altérations (notamment l'affaiblissement) sur les intensités des réflexions de Bragg. Le second I_2 décrit la distribution de l'intensité de la diffusion diffuse :

$$I_2 = N^2 \left| \sum_{\gamma=1}^v \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_\gamma) [f_\gamma \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{q\gamma} - \Delta f_{q\gamma}] \right|^2 \quad (21)$$

Dans le cas d'une solution solide binaire $f_{q\gamma}$ est remplacé par $(f_A - f_B)c_{q\gamma}$ où $c_{q\gamma}$ est l'amplitude de l'onde de vecteur \mathbf{q} dans le développement en série de Fourier des fluctuations de concentration. L'expression (21) exprime que si les déplacements sont petits, dans les limites de l'approximation cinématique l'amplitude de la diffusion

diffuse est une fonction linéaire des déplacements et des fluctuations de la densité de pouvoir diffusant.

Le carré du premier terme de (21) représente la contribution à l'amplitude de la diffusion diffuse provenant exclusivement des déplacements atomiques par rapport de leur position moyenne. Le carré du second terme vient du désordre entre des atomes qui ont des facteurs de diffusion différents. Enfin le terme croisé représente les interférences des ondes de diffusion.

-
- [1] C'est la première approximation de Born qui suppose que l'amplitude de l'onde diffusée est très petite par rapport à celle de l'onde incidente. Il a démontré que l'amplitude diffusée est la transformée de Fourier du champ de potentiels. Cette approximation est parfois appelée "single-scattering approximation". (Voir par exemple J.M. Cowley, *Diffractions Physics*, 1975, (North-Holland Publishing company) chap. I).
- [2] On trouvera dans les livres édités par S. Amelinckx, R. Gevers and J. Van Landuyt, (1978), "*Diffraction and Imaging Techniques in Material Science*", Vol 1 et 2., les exposés de S.R. Gevers et M.J. Whelan traitant des théories cinématique et dynamique de la diffraction des électrons.
- [3] Voir par exemple : J.M.Cowley, *Diffractions Physics*, 1975, (North-Holland Publishing company), chap. V.
- [4] Pour se distinguer les physiciens mettent un "-" dans l'exponentielle tandis que les cristallographes mettent un "+".
- [5] Le terme "Diffraction" est réservé pour désigner la diffusion sur la partie périodique de la densité électronique qui donne lieu aux réflexions vraies centrées sur les noeuds du réseau réciproque.
- [6] M.A. Krivoglaz, "Théorie de la diffusion diffuse des rayons X et des neutrons thermiques par les cristaux réels", Masson et Cie, éditeurs, (1969).
- [7] Voir dans le livre édité par J.B. Cohen, J.E. Hilliard, "Local arrangements studied by X-ray diffraction", (1965), l'exposé de revue de C.J. Sparks et B.Borie dans lequel est décrit en utilisant cette théorie, une méthode d'analyse des modulations de la diffusion de Laue par l'ordre local et les déplacements atomiques. Voir également dans le livre de M.A.Krivoglaz (1969) chap 5.
- [8] L'intensité en unité électronique est définie comme le rapport de l'intensité de la diffusion du cristal (à de grande distances par rapport à ses dimensions) à l'intensité de la diffusion par un électron classique placé au même point que le cristal.

ANNEXE II BIBLIOGRAPHIE

Nous présentons dans cet annexe une liste, non exhaustive, de publications concernant les substitutions dans le composé 123. La signification des sigles pour les revues ainsi que celle des mots clés est donnée en fin de partie.

SUBSTITUTION AVEC L'ELEMENT CO SEUL.

1er Auteur	Rev.	Année	Vol.	Pages	Subst.	Mots-Clés
He	PLA	1988	132	217	Co	PXD CD HE
Hillebrecht	SSC	1988	67	379-84	Co	PES ERM
Kajitani	JJAP	1987	26	L1727-30	Co	PXD PND
Kiemel	JLCM	1988	143	L11-6	Co	PAR
Kimishima	JJAP	1988	27	L1123-4	Co	PXD ERM MSTR MSM
Langen	SSC	1988	65	973-6	Co	Tc PAR
Miceli	PRB	1988	38	9209-12	Co	PND MSTR
Sankawa	JJAP	1988	27	L28-30	Co	TGA Tc
Shindo	JJAP	1987	26	L1667-9	Co	Tc
Sonntag	PHC	1989	159	141-9	Co	PND PAR BONDL CHANAL Tc ERMT
Zolliker	PRB	1988	38	6575-82	Co	PND MSTR
Miceli	PRB	1989	162-3	51	Co	MT MSTR PHD
Renevier	PP	1989	Stanford		Co	ED XANES EXAFS MSM ANNL
Schmahl	PML	1989	60	241-8	Co	PAR PXD HREM ED MICSTRUC
Ichihashi	JJAP	1988	27	L594-7	Co	O/T HREM ED MICSTRUC TB ANNL(VAC)
Miceli	PRB	1988	37	5932	Co	PND BONDL Tc

Miceli	PP	1989	Stanford		Co	PND BONDL CHT Tc PHD
Sengupta	PHC	1990	165	125-30	Co	IR RAMAN
Kakahana	PRB	1989	40	6787-96	Co	PAR ERM Tc RAMAN MSM

SUBSTITUTION AVEC L'ELEMENT FE SEUL.

1er Auteur	Rev.	Année	Vol.	Pages	Subst.	Mots-Clés
Andrianov	PHC	1990	166	248-54	Fe	MSB
Baggio-Saitovich	PRB	1988	37	7967-70	Fe	MSB
Baggio-Saitovitch	PP	1989			Fe	MSB
Baggio Saitovitch	PRB	1990	41	2103-8	Fe	MSB
Baggio-Saitovitch	SSC	1990	74	27-9	Fe	MSB
Balagurov	PHC	1989	158	265-8	Fe	PND
Balagurov	ZPB	1989	76	153-8	Fe	PND
Bara	SSC	1988	66	431-4	Fe	MSB
Bieg	PHC	1988	153-5	952-3	Fe	PAR MSB Tc
Blue	PRB	1988	37	5905-8	Fe	MSB
Bordet	SSC	1988	66	435-9	Fe	PND ED
Bremert	JAP	1989	65	1018-22	Fe	ERM MSB PAR
Causa	JAP	1988	63	4164	Fe	PAR ERM MSM Tc
Dalmas de Réotier	PP				Fe	PND MSB MSM
Dengler	PP	1989	ICAME Budapest		Fe	MSB
Donnelly	PHC	1988	156	579-86	Fe	MSB EXAFS MEB PAR
Dunlap	PHC	1989	158	397-405	Fe	PND MSB
Dunlap	PHC	1988	153-5	1100-4	Fe	ERM MSB
Eibschütz	PRB	1988	38	2896-9	Fe	MSB
Eibschütz	PRB	1988	38	8858-61	Fe	MSB

Hartmann-Boutron	PP	1989			Fe	MSB
Hennion	PHC	1989	159	124-30	Fe	PND SpG ENS QENS
Hiroi	SSC	1988	65	1549-54	Fe	ATH
Hiroi	JJAP	1988	27	L580-3	Fe	ED HREM MICSTRUC
Imbert	JDPH	1988	49	7-11	Fe	MSB
Ishikawa	PHC	1988	153-5	890-1	Fe	PAR Tc
Junod	PP	1988			Fe	PAR MSM
Katano	PRB	1990	41	2009-16	Fe	PND BOND L MSM
Katsuyama	MRB	1989	24	603-10	Fe	PAR ERM ANN (830°C, N ₂) Tc
Katsuyama	phc	1990	165	404-14	Fe	PND MSB ERM
Kimball	PHC	1988	156	547-54	Fe	MSB
Kistenmacher	PRB	1987	36	8877-80	Fe	PAR Tc
Koizumi	JJAP	1989	28	L203-6	Fe	EXAFS
Krekels	PHC	1991	173	361-376	Fe	ED HREM TEM
Lines	PHC	1990	166	235-47	Fe	PAR MSB
Lyubutin	PHC	1990	169	361-370	Fe	MSB
Maeno	JJAP	1987	26	L1982-84	Fe	PAR ERM MSM
Mehbod	PRB	1987	36	8819-22	Fe	EPMA Tc
Meyer	PP	1989			Fe	MSB
Nath	PHC	1989	161	205-8	Fe	MSB
Nishihara	JPSJ	1989	58	2925-29	Fe	MSB EXAFS
Oda	JJAP	1987	26	L1660-3	Fe	PAR Tc
Ohtani	MRB	1989	24	343-50	Fe	PAR O/T(600°C, O ₂) ERM MSM
Oyanagi	JPSJ	1989	58	2140-6	Fe	XANES
Oyanagi	JPSJ	1989	58	2140-46	Fe	EXAFS
Qiu	JMMM	1987	69	L221-4	Fe	MSB

Qiu	JMMM	1989	78	359-63	Fe	MSB ANN (750°C/10h/N ₂) PAR
Roth	ZPB	1988	71	43-58	Fe	PAR PND ED BONDH HREM
Sarma	PRB	1989	39	12387-90	Fe	XPS XANES
Sedykh	SSC	1988	67	1063-7	Fe	MSB ANNL(N ₂)
Seider	SSC	1989	72	85-8	Fe	FIR Tc ERM
Simopoulos	PRB	1988	38	8931-5	Fe	MSB ANNL(VAC)
Smith	PRB	1990	42	4202-7	Fe	MSB
Suharan	SSC	1988	67	125-7	Fe	MSB
Suryana- rayanan	SSC	1989	70	47-51	Fe	Tc Jc MSM
Takano	PHC	1988	153-5	860-1	Fe	Tc MSB HREM
Takano	JJAP	1987	26	L1862-4	Fe	MSB
Tamaki	SSC	1988	65	43-6	Fe	MSB Tc ERM ANNL(VAC)
Tamaki	PP	1989	ICAME Budapest		Fe	MSB ANNL(VAC)
Tang	PRB	1989	39	12290-2	Fe	PAR Tc
Ullman	PHC	1988	153-5	872-3	Fe	Tc PAR TGA
Vilminot	PHC	1989	160	575-83	Fe	PAR ANN(VAC) Tc MSM
Wordenweber	JAP	1989	65	1648-51	Fe	MICSTRUC TBE FLUPIN HREM
Xia	SSC	1989	70	141-44	Fe	MSB
Xu	PRB	1989	39	6667-80	Fe	PAR PND ERM Tc MSM ED HREM
Yang	PRB	1989	39	6681-9	Fe	XANES EXAFS
Zhao	PRB	1988	38	2486-8	Fe	Tc MSM MSM PXD
Zhao	MPLB	1990	4	153-8	Fe	PXD PAR PND EXAFS ERM MSM
Zhu	PML	1990	62	51-9	Fe	TEM

SUBSTITUTION AVEC L'ELEMENT AU SEUL.

Ier Auteur	Rev.	Année	Vol.	Pages	Subst.	Mots-Clés
Kaiser	APL	1987	51	1040-2	Au	XGTH PHD
Kaiser	JMR	1989	4	745-7	Au	XGTH
Sreitz	APL	1988	52	927-9	Au	PAR MICSTRUC
Winnie Wong-Ng	PRB	1990	41	4220-23	Au	CXD 300&115 K
Holtzberg	JMMM	1988	76-7	626-30	Au	XGTH MSM
Hepp	JSSC	1988	74	433-7	Au	PAR Au3+
Cieplak	PRB	1990	42	6200-8	Au	PAR PND
Cieplak	APL	1990	57	934-6	Au	PAR

CAS OU LES SUBSTITUTIONS NE SONT PAS SEULEMENT REALISEES AVEC LES ELEMENTS CO, FE OU AU. CAS OU LES SUBSTITUTIONS NE CONCERNENT PAS LES ELEMENTS CO, FE OU AU.

Ier Auteur	Rev.	Année	Vol.	Pages	Subst	Mots-Clés
Ausloos	SSC	1988	68	539-45	Al	CD PAR
Ausloos	PRB	1989	39	2729	Cs	CD PAR
Baldha	SSC	1989	71	839-41	Ca	ERM Tc MSM
Balestrino	MRB	1988	23	1119-25	Al	SUPCD XGTH PHD MSM ERM
Baumgartel	PRB	1989	40	6711	Al Co Fe Ga	ATH O/T bond model broken chain / domains
Blunt	PP	1989	Stanford		Co Ni	TBE Tc Jc FLUPIN
Borges	PRL	1987	36	2404-7	Gd Er Yb	PEF ERM
Bornemann	PP				Gd Fe	PXD PAR ERM MSM
Bottyan	PP	1989			Fe Co	MSB
Bourne	PLA	1987	123	34-6	Co Mg Au	ERM

Boyce	PHC	1988	153-5	852-3	Fe Co Ni Zn	EXAFS XANES
Bridges	PRB	1989	39	11603-17	Fe Co	EXAFS XANES
Bringley	PRB	1988	38	2432-38	Co Ni	PAR MSM ERM
Brodtr	ACC	1990	46	354-8	Ca Al	XSTR UTWN EDS
Bykov	JCG	1988	91	302-7	Sr(214) La	PHD in air ERM
Cahen	MRB	1987	22	1581-8	Ag	PXD SUPCD
Cai	PRB	1989	40	6558-63	Ga Al	ATH Monte Carlo Simulation
Clayhold	PRB	1989	39	777-80	Fe Co Ni	TGA HE
Dharma- Wardana	PLA	1987	126	205-8	Metal 3d	ATH
Dirken	PHC	1988			Fe Gd	MSB
Dou	SSC	1988	68	221-5	Metal 3d	
E. Takayama- Muromachi	PHC	1990	172	199-206	Al, Fe, Co Ga	
Fontcuberta	PRL	1986	57	1931-4	Ti	MSB
Franck	PRB	1987	36	2308-10	Al	Tc
Fujita	SSMS	1989	11	284-93	Fe Co	AR
Gupta	PHC	1988	153-5	904-5	Na K	ERM Tc
Hangyo	SSC	1988	67	1171-4	Fe Ni Co	RAMAN
Hechel	PRB	1990	42	2166-73	Fe Co	
Higgins	MRB	1989	24	739-48	Na La Fe	PHD
Hiratani	JJAP	1987	26	L1997-9	Ga	PAR
Hodeau	PHTS	1988	12	91-105	Fe Co	PND ED Co-Fe/Cu ordering
Hodorowicz	JSSC	1988	77	148-55	Eu Ni Co Al Zn	PAR MSM PAR(BaCuO2)
Hor	PRL	1987	58	1891-4	La Nd Sm Eu Gd Ho	PAR Tc MSM PXD ERM
Horn	PRB	1988	38	2930-3	Eu Zn	XANES
Howland	PRB	1989	39	9017-27	Zn Fe Co Ni	DAS
Iguchi	PHC	1988	153-5	892-3	Cd	
Inaba	SSC	1989	70	725-7	Y Nd Gd Dy Er Ni	ERM MSM PAR Tc

Iqbal	PRB	1987	36	2283-6	Ni	Tc RAMAN
Islam	PRB	1989	40	10926-35	Ni Zn Al Fe Co Ga	ATH Tc(BONDL). Others substituants : Cd Ca Sr
Jardim	SSC	1988	68	835-9	Mn	PXD SEM. + PRB 38 4580-3 +PHC 89 159 306-12
Jayaram	PRB	1988	38	2903-5	Zn	Tc
Jones	JACS	1988	110	6716-20	Al Ni Zn	BaAl ₂ O ₄ ERM PAR PXD MSM NMR
Kajitani	JJAP	1988	27	L354-7	Zn Fe Co Ni	PXD PND BONBL
Kistenmacher	PRB	1989	39	12279-82	Metal 3d	ATH
Kistenmacher	PRB	1988	38	8862-7	Metal 3d	AR
Le Dang	SSC	1989	72	89-92	Co Ni	SQUID Tc MSM EPMA SpG
Liang	PHC	1989	157	83-8	La Co Ni	PAR ERM Tc HEF
Licci	PHC	1988	153-5	431-2	Al	XGTH PHD in Al ₂ O ₃
Liu	JSSC	1987	71	371-9	Co Pt	Co ³⁺ Co ²⁺ Pt ⁴⁺
Maeda	PHC	1989	157	483-90	Zn	EXAFS PND
Maeno	PHC	1988	153-5	1105-10	Fe Co Ga	PAR Tc ERMT TGA ANN (INATM)
Maeno	NAT	1987	328	512-14	Fe Co Ni Zn Ga	ERM PAR Tc ERMT
Maeno	JJAP	1987	26	L774-6	Ni	EPMA PAR ERM Tc ERMT
Maeno	JJAP	1987	26	L1982-84	Fe	PAR Tc ERMT MSM
Malik	SSC	1988	67	521-4	Gd Fe	PXD ERM MSB Tc ERMT MSM
Malozemoff	PP to MRB	1987			Ca Sr Ba	ATH
Manthiram	JSSC	1988	73	278-82	Ca	TGA ERM PAR
Mizusaki	JSSC	1989	80	102-11	Sr	TGA Co valence
Moodenbaug	PRL	1987	58	1885-7	Lu	ERM MZM
Moorjani	APL	1988	68	4161	Gd Fe	MSB SUPCD MGM MORD Tc
Mori	PHC	1988	153-5	884-5	Mg	Tc
Murphy	PRL	1987	58	1888-90	R	PAR Tc ERM MSM
Nishi	PLA	1987	126	55-7	Pd	PAR Tc
Nishi	JMSL	1988	7	359-60	Ti	PAR Tc

Okazaki	PP E-MRS	1988	mai, tokyo		Fe Co Ni Zn	PAR HEF Tc ERM
Orlando	PRB	1987	36	2394	Nd Eu Gd Dy Ho Er	Bc2(T) up to 28T ERM anisotropy
Oseroff	SSC	1987	64	241-5	Cr Mn Fe Co Ni Zn	EPR ERM MSM Tc
Perey	JSSC	1988			Pd	XRCP ERM MZM
Rajarajan	PHC	1988	153-5	894-5	K La	EPMA PAR Tc
Remschnig	PHC	1988	153-5	906-7	Zn Cd Hg	PAR MSM Tc
Routbort	PP	1990	ICMC Garmish		Co Ag	DIFFPROC
Sadowski	JL-CM	1989	E- MRS	319-27	Al	XGTH in al crucibles ANNL(O2)
Saini	MPLB	1990	4	105-9	Ni	PXD ERM Cu-K XANES
Saito	JJAP	1987	26	L832-3	Ag	PXD ERM Tc
Shimakawa	JJAP	1988	27	1071-3	Co Ni Zn	PAR(XR) PEF MSM(AC)
Shindo	JJAP	1989	28	L1197-200	La Ca Co	EELS K-edge(O2)
Siegrist	PRB	1988	36	8365-8	Al	CXD Tc
Smith	MRB	1988	23	563-70	Cr	Tc PE
Strobel	SSC	1988	65	585-89	Fe Co Ni Ag Li Pt Cr Mn	PAR ERM MSM Tc
Suryana- rayanan	PHC	1988	153-5	874-5	Al	PAR CD
Takayama- Muromachi	JJAP	1987	26	L2087-90	Co Fe Ni Zn	MSM PXD ANN (INATM)
Tao	JMR	1988	3	248-56	Fe Co Ni	ANAL CXD TGA MZM
Tarascon	PRB	1988	37	7458-69	Zn Fe Co Ni Al	Tc TGA PAR PND MSM ANNL(INATM) MSB
Tarascon	PRB	1987	36	8393-400	Sr Ni Zn	ERM MZM PAR
Tarascon	PRB	1987	36	226	RE	ERM MSM XRCP TG RED(VAC INATM)
Tarascon	PP	1989				"Cationic substitutions in the high Tc superconductors"
Tokiwa					Ca La	PAR Tc
Tomy	SSC	1987	64	889-91	Ag	Tc
Westerholt	PRB	1989	39	11680-9	Zn Fe Co Ni	PAR Tc
Wordenweber	PP	1989	Stanford		Fe Ni Gd	ERM Tc
Wordenweber	PP	1989			Fe Ni	Jc FLUPIN

Xiao	PRB	1987	35	8782-4	Ti Cr Mn Fe Co Ni Zn	ERM MSM Tc MZM
Xiao	NAT	1988	332	238-40	Zn Ga	PND PAR PXD Tc ERM
Xiao	PRL	1988	60	1446-9	Zn Ga	PAR Tc
Xu	PRB	1988	38	7084-6	Ga	PAR Tc MSM
Xu	PSS	1987	103	K113-7	Li La	ERM MSM PXD PAR
Xu	PHC	1990	169	205-216	Fe Co Al Cr Ni Zn	
Yan	JAP	1988	63	821-8	Fe Co Ni Zn Al	PAR BaAl ₂ O ₄ 2115 MSM Tc PXD. Autres substituants : Ca Sc La Zr K Sr Pb Li Mg Ti Nb Si
Zhang	SSC	1989	72	75-79	Cu by Sn Al Zn Ni	TGA ERM Study of Tc vs O ₂ content
Zhao	SSC	1988	67	31-3	Ni	Tc ERM

SIGNIFICATION DES MOTS CLES

ANN	ANNEALING
AR	REVIEW ARTICLE
ATH	THEORETICAL ART
BONDL	BOND LENGTH ANALYSIS
CC	CARRIER CONCENTRATION
CD	CONDUCTIVITY
CHANAL	CHEMISTRY ANALYSIS
CHT	CHARGE TRANSFERT
CND	CRYSTAL NEUTRON DIFFRACTION
CXD	SINGLE CRYSTAL X RAY DIFFRACTION
DAS	DIFFERENTIAL ANOMALOUS X RAY SCATTERING
DIFFPROC	DIFFUSION PROCESS
ED	ELECTRON DIFFRACTION
ENS	ELASTIC NEUTRON SCATTERING
EPMA	ELECTRON PROBE MICROSCOPE ANALYSIS
ERM	ELECTRICAL RESISTIVITY MEASUREMENTS
EXAFS	EXTENDED X RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE
FIR	FAR INFRARED
FLUPIN	FLUX PINNING
HEF	HALL EFFECT
HREM	HIGH RESOLUTION ELECTRON IMAGING
INATM	INERT ATMOSPHERE

Jc	CRITICAL CURRENT
MICSTRUC	MICROSTRUCTURE
MORD	MAGNETIC ORDERING
MSB	MOSSBAUER
MSM	MAGNETIC SUCEPTIBILITY MESUREMENTS
MSTR	MAGNETIC STRUCTURE
MZM	MAGNETIZATION MESUREMENTS
NMR	NUCEAR MAGNETIC RESONNANCE
O/T	TRANSITION ORTHO/TETRA
PAR	CELL PARAMETERS
PEF	PRESSURE EFFECT
PES	PHOTOEMISSION SPECTRA
PHD	PHASE DIAGRAM
PND	POWDER NEUTRON DIFFRACTION
PXD	POWDER X RAY DIFFRACTION PATTERN
SEM	SCANNING ELECTRON MICROSCOPY
SpG	SPIN GLASS
TBE	TWIN BOUNDARY EFECT
Tc	SUPERCONDUCTING TRANSITION
TEM	TRANSMITION ELECTRON MICROSCOPY
TGA	THERMOGRAVIMETRY ANALYSIS
TWN	TWIN
TWNB	TWIN BOUNDARY
VAC	VACUUM
XANES	X RAY ABSORPTION NEAR EDGE SRUCTURE
XGTH	CRYSTAL GROWTH

SIGNIFICATION DES SIGLES POUR LES REVUES

EPL	Europhys. Lett.
ESSC	Europ. Solid State Chem. Conf.
IC	Inorg. Chem.
IETM	IEEE Trans. Magn.
IM	Inorg. Mater.
JACH	J. Appl. Chem.
JACR	J. Appl. Crystallogr.
JACS	J. Amer. Chem. Soc.
JAP	J. Appl. Phys.
JCG	J. Crystal Growth

JCP	J. Chem. Phys.
JDCP	J. de Chimie-Phys.
JDP	J. de Phys.
JDPC	J. de Phys. Coll.
JDPL	J. de Phys. Lettres
JJAP	Jap. J. Appl. Phys.
JLCM	J. Less-common Metals
JLTP	J. Low-Temp. Phys.
JMMM	J. Magn. Magn. Mater.
JMR	J. Mater. Res.
JNMR	J. Magn. Reson.
JPC	J. Phys. Chem.
JPSJ	J. Phys. Soc. Japan
JSSC	J. Solid State Chem.
MPLP	Mod. Phys. Lett. B
MRB	Mater. Res. Bull.
NAT	Nature
PHC	Physica C
PL	Phys. Lett.
PM(A/B)	Philos. Mag. (A/B)
PRB	Phys. Rev. B
PRL	Phys. Rev. Lett.
PRS	Proc. Royal Soc.
PSS	Phys. Status Solidi (A/B)
RECH	La Recherche
RPA	Rev. Phys. Appl.
SA	Scientific Amer.
SCI	Science
SPSS	Soviet Phys. Solid State
SSC	Solid State Commun.
SSP	Solid State Phys.

