THESE

présentée par

Jérôme DÜRR

pour obtenir le titre de

DOCTEUR
de
L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

spécialité Sciences des Matériaux

(Arrêté du 23 novembre 1988)

Contribution à l'étude structurale du système $BaBiO_3$ dopé par du plomb ou par du potassium

Soutenue le 15 Janvier 1993

JURY :

Président :	M. Cyrot
Examinateur :	C. Chaillout
	C. Escribe Filippini
	J. P. Pouget
	D. Raoux

Thèse préparée au Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S. (Grenoble)

SOMMAIRE

A INTRODUCTION p. 1

B CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES PHYSIQUES DU SYSTEME $K_xBa_{1-x}BiO_3$ p. 5

I ASPECT STRUCTURAL DE LA SOLUTION SOLIDE $K_xBa_{1-x}BiO_3$ p. 5

1) Structure p. 5
2) Evolution de la structure en fonction de la température p. 8
3) Microstructures et structure locale p. 10

II PROPRIETES PHYSIQUES p. 12

1) Propriétés de transport et magnétiques p. 12
2) Autres propriétés physiques p. 17

III LES DIFFERENTES METHODES DE PREPARATION DE LA PHASE $K_xBa_{1-x}BiO_3$ p. 20

1) Introduction p. 20
2) Poudres p. 20
3) Monocristaux p. 24
4) Couches minces p. 27
5) Conclusion p. 27

C SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA PHASE $K_xBa_{1-x}BiO_3$ p. 31

I CARACTERISATION PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES CRISTAUX PREPARES ELECTROCHIMIQUEMENT p. 31

1) Préparation du composé p. 31
2) Paramètres de maille p. 32
3) Susceptibilité magnétique à basse température p. 33

4) Dosage des éléments chimiques par microanalyse à dispersion d'énergie p. 35
5) Discussion p. 41

II CARACTERISATION DE LA NOUVELLE PHASE K-Na-Ba-Bi-O p. 44
1) Introduction p. 44
2) La microsonde p. 44
3) Résultats p. 45

III ETUDE DU TAUX DE POTASSIUM DANS LES CRISTAUX PREPARES PAR FLUX p. 46
1) Préparation p. 46
2) Mesures de susceptibilité magnétique alternative p. 48
3) Dosage des éléments chimiques p. 49
4) Conclusion p. 59

IV CONCLUSION p. 60

D ETUDES STRUCTURALES DANS LE SYSTEME $BaBiO_3$ DOPE p. 61

I INTRODUCTION p. 61

II ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X D'UN CRISTAL DE $BaBiO_3$ FAIBLEMENT DOPE EN POTASSIUM p. 62
1) Problématique p. 62
2) Collecte des intensités diffractées p. 63
3) Traitement des données p. 64
4) Discussion p. 70

III ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X D'UN CRISTAL DE $BaBiO_3$ FAIBLEMENT DOPE EN PLOMB p. 72
1) Introduction p. 72
2) Qualité des cristaux p. 72
3) Collecte et traitements des intensités diffractées p. 73
4) Discussion p. 75

IV DETERMINATION STRUCTURALE DE LA PHASE K-Na-Ba-Bi p. 77
1) Introduction p. 77
2) Collecte des intensités diffractées p. 78
3) Affinements structuraux p. 78
4) Discussion p. 80

E MISE AU POINT D'UN SUSCEPTOMETRE ET APPLICATIONS p. 83

I INTRODUCTION p. 83

II LE SUSCEPTOMETRE p. 84
1) Appareillage p. 84
2) Etalonnage-sensibilité p. 84

III APPLICATION A DES MONOCRISTAUX DE $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ p. 86
1) Introduction p. 86
2) Qualité des cristaux p. 86
3) Traitements thermiques p. 86
4) Action mécanique p. 88

F CONCLUSION p. 91

BIBLIOGRAPHIE p. 93

A - INTRODUCTION

Depuis la découverte en 1986 par Bednorz et Müller de la supraconductivité à 28 K dans l'oxyde de cuivre $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ [1], l'étude des composés à valence mixte a connu un regain d'intérêt.

C'est le cas du système pérovskite $BaBiO_3$ dopé. Connu pour présenter des propriétés supraconductrices autour de 10 K, le composé dopé au plomb, $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ (Sleight 1975 [2]), a inspiré des recherches plus récentes qui ont abouti à la découverte des propriétés supraconductrices, autour de 30 K, dans le composé dopé au potassium ou au rubidium $M_xBa_{1-x}BiO_3$ (M=K ou Rb) (Mattheiss 1988 [3]).

L'absence du caractère bidimensionnel présent dans les cuprates supraconducteurs (plans de type CuO_2) fait de $BaBiO_3$ dopé un composé à part dans l'étude des phénomènes de supraconductivité à haute température critique.

Dans la phase au plomb, la valence formelle du bismuth est de 4+ pour une stœchiométrie en oxygène O_3 ; elle est indépendante du taux de substitution alors que, dans l'oxyde $K_xBa_{1-x}BiO_3$, elle varie en 4+x. Un tel degré d'oxydation de 4+, à cause de la structure électronique du bismuth, n'a pas été observé dans des oxydes simples où le cation bismuth existe seulement à l'état Bi^{3+} ou Bi^{5+}. D'autre part, selon un modèle de bande simple, on s'attend à ce que l'oxyde $BaBiO_3$ présente un comportement métallique du fait de la délocalisation du dernier électron 6s du cation Bi^{4+}. Or le matériau est isolant.

La réponse à ce problème a été apportée par des études structurales (diffraction neutronique [4], EXAFS [5]) qui ont mis en évidence, à température ambiante, la dismutation du bismuth en Bi^{3+} et Bi^{5+}. Ces études établissent clairement que les atomes de bismuth occupent deux sites cristallographiquement indépendants où les distances moyennes cation-oxygène sont plus grandes dans un cas que dans l'autre. L'apparition de cette onde de densité de charge (C.D.W.) provoque l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi et la bande, résultant de l'hybridation O(2p)-Bi(6s), est alors complètement occupée. Ainsi, la localisation des charges 6s sur la moitié des sites du bismuth permet d'expliquer les propriétés de transport de $BaBiO_3$. Cependant, il faut noter que l'observation structurale d'une telle dismutation n'est pas toujours évidente. En effet, il a été démontré, par diffraction neutronique sur poudre que, suivant le mode de préparation des échantillons, les cations Bi^{3+} et Bi^{5+} s'ordonnaient plus ou moins sur les deux sites indépendants [6].

Lorque le bismuth est suffisamment substitué par du plomb (x = 0.7) le composé devient métallique [7] ; il présente alors, à basse température, des propriétés supraconductrices (Tc = 13 K pour x = 0.75). Il semble que l'introduction du plomb Pb^{4+} dans la structure perturbe le phénomène de dismutation et provoque, quand la dilution est suffisamment importante, la délocalisation des électrons.

Bien que la substitution ne se fasse plus sur le même site, la supraconductivité dans la phase au potassium (ou au rubidium) apparaît, de la même façon, au voisinage d'une transition isolant-métal (x=0.3) [8]. L'apparition de la supraconductivité dans ce système (Tc = 30 K pour x = 0.4), avait été prévue par Mattheiss. Son idée était qu'en substituant le baryum bivalent par du potassium monovalent, on étendait la largeur du domaine métallique vers la composition isolante $BaBiO_3$ pour laquelle l'interaction électron-phonon est maximale.

On voit donc que l'état de valence du bismuth et la localisation ou non des charges semblent être des critères déterminants pour les propriétés de transport de ces matériaux. Des études structurales détaillées révélant le nombre de sites offerts au bismuth et permettant de déterminer la coordinance des cations sont de ce fait très importantes pour la compréhension des propriétés physiques de ces phases.

Ce type d'étude nécessite d'avoir des composés à la stœchiométrie parfaitement définie. Or, si la préparation du composé $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ sous forme de poudre ou de monocristaux semble bien maîtrisée depuis déjà longtemps, celle de la phase $K_xBa_{1-x}BiO_3$ reste encore problématique. Des études préliminaires sur des poudres préparées au laboratoire avaient montré les difficultés rencontrées pour obtenir de façon reproductible des produits homogènes au niveau stœchiométrique tant en potassium qu'en oxygène. Nous avons donc décidé de travailler sur des monocristaux bien caractérisés du point de vue de la stœchiométrie et éventuellement des propriétés physiques.

Une partie très importante de notre travail a donc consisté à caractériser finement par analyse E.D.X. (Energy Dispersive X-ray) des monocristaux obtenus par électrocristallisation ou par flux qui nous ont été fournis par différents groupes de chercheurs. C'est ce que nous développerons dans une première partie.

Dans la deuxième partie, nous exposerons les résultats d'une étude structurale faite par diffraction des rayons X sur des monocristaux de $BaBiO_3$ faiblement dopés en potassium et en plomb. Nous présenterons dans cette même partie les résultats concernant la détermination structurale d'une nouvelle phase, apparue dans ce système, qui contient aussi sodium.

Par ailleurs, nous donnerons des résultats concernant des essais de réduction sur des cristaux de la phase au plomb ainsi que la mise au point, l'optimisation et l'étalonnage d'une bobine permettant de mesurer l'aimantation de cristaux de petite taille.

Avant de présenter ce travail, nous rappellerons, brièvement, les différents résultats publiés dans la littérature sur les propriétés structurales et physiques du composé $K_xBa_{1-x}BiO_3$.

B - CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LA STRUCTURE, LES PROPRIETES PHYSIQUES ET LA PREPARATION DU SYSTEME $K_xBa_{1-x}BiO_3$

I - ASPECT STRUCTURAL DE LA SOLUTION SOLIDE $K_xBa_{1-x}BiO_3$

1) Structure :

Structure de base :

La structure de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ dérive de la structure cubique pérovskite ABO_3 (paramètre de maille a_P). Celle-ci peut être décrite par un arrangement tridimensionnel d'octaèdres d'oxygène reliés les uns aux autres par leurs sommets. On peut la représenter aussi par un empilement de cuboctaèdres d'oxygène qui mettraient leurs faces carrées en commun. Les cations de type A (Ba,K) et de type B (Bi) occupent respectivement le centre des octaèdres et le centre des cuboctaèdres (*figure B1*).

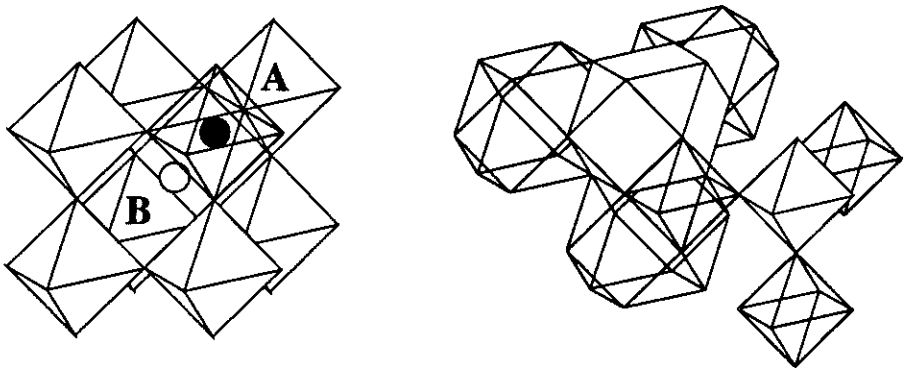


Figure B1 : Structure pérovskite

Diagramme de phase structural :

Pei et al. [9], en 1990, ont été les premiers à étudier la structure de la solution solide $K_xBa_{1-x}BiO_3$ dans son ensemble. A partir d'une étude de diffraction neutronique sur poudre, ils ont établi le diagramme structural de cette phase en fonction du taux de potassium et de la température (*figure B2*).

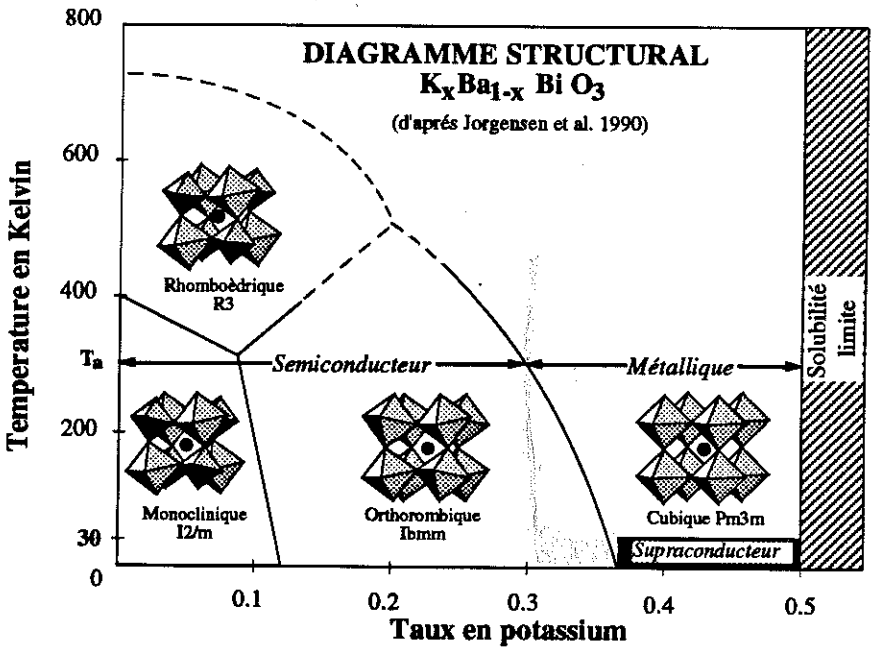


Figure B2 : Diagramme de phase structural de la solution solide $K_xBa_{1-x}BiO_3$ [9]

A l'ambiante, les auteurs ont mis en évidence trois symétries :

- monoclinique I2/m (n°12-tables internationales vol. I) pour la composition x = 0.
- orthorhombique Ibmm (n°74) pour x = 0.1, 0.2 et 0.25.
- cubique Pm3m (n°221) pour x = 0.3, 0.35, 0.4, 0.5.

L'apparition de la symétrie cubique va de pair avec l'apparition des propriétés supraconductrices à basse température *(figure B3)*. Les auteurs n'ont pas observé de discontinuité dans le volume de l'unité formulaire : le paramètre de maille pérovskite équivalent, a_P, décroît régulièrement lorsqu'on substitue le baryum par du potassium *(figure B4)*.

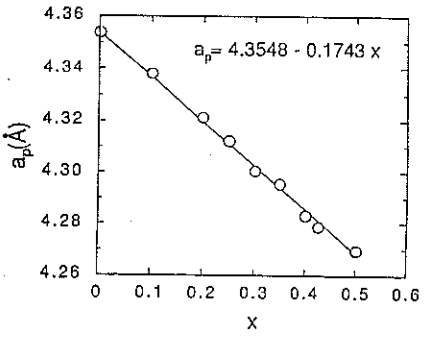


Figure B3 : Variation du paramètre de maille a_P en fonction du taux de potassium x [9]

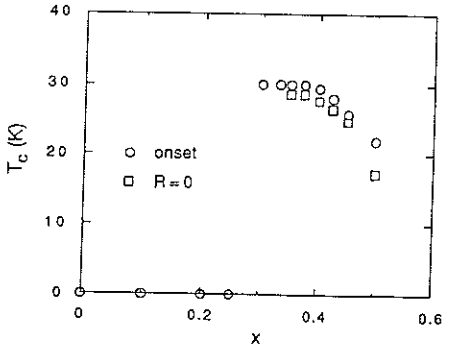


Figure B4 : Variation de la température critique Tc en fonction du taux de potassium x [9]

Formes et orientations des octaèdres :

Dans les composés faiblement ou moyennement dopés ($x < 0.3$), l'orientation et la distorsion des octaèdres d'oxygène sont telles que la structure, au lieu d'être décrite dans une maille cubique simple ($a_p \times a_p \times a_p$) est décrite dans une maille centrée quatre fois plus grande ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$). Les axes a et b de cette dernière sont donnés par les diagonales [110] et [$\bar{1}$10] de la maille cubique d'origine alors que l'axe c, en doublant a_p, est donné par la direction pérovskite [001].

Pour $BaBiO_3$ la symétrie est monoclinique. La diposition des octaèdres d'oxygène, les uns par rapport aux autres, est du type a^-,b^+,c^0 en notation de Glazer [10] [11] (les octaèdres pivotent autour de deux directions propres). En plus des rotations, se produit une différenciation en volume entre les octaèdres voisins ("breathing mode"). Les cations bismuth occupent alors deux sites octaédriques cristallographiquement indépendants avec un état de valence proche de 3+ dans un cas et proche de 5+ dans l'autre.

Schneemeyer et al. [12] pour leur part, ont réalisé une étude par diffraction X sur un monocristal de composition $K_{0.04}Ba_{0.96}BiO_3$. La structure a été affinée dans le groupe d'espace Immm (n°70). Les cations Bi occupent deux sites cristallographiques distincts, mais cette fois les octaèdres sont alignés.

Dans la "partie orthorhombique" du diagramme ($0.1<x<0.3$), Pei et al. ont, quant à eux, décrit la structure dans le groupe d'espace Ibmm. Il n'y a qu'un type de site octaédrique occupé par le bismuth. L'orientation des octaèdres d'oxygène est du type a^-,a^-,c^0 (rotation alternée autour de la direction pérovskite [110]).

Signalons toutefois, qu'une symétrie cubique a été rapportée par Wignacourt et al. [13] pour le dopage $x = 0.13$ (diffraction X sur monocristal).

Pour les compositions où $K_xBa_{1-x}BiO_3$ est supraconducteur ($0.35<x<0.5$), les différents auteurs [9][12] s'accordent pour décrire la structure dans le groupe d'espace, de symétrie cubique, Pm3m. Dans ce cas, les polyèdres sont tous identiques et sont parfaitement alignés.

2) Evolution de la structure en fonction de la température :

Etudes à haute température :

L'étude de ces composés à haute température est importante car elle peut apporter des informations sur les mécanismes de dismutation du bismuth.

En 1979, Cox et Sleight [14] ont étudié la structure de $BaBiO_3$ en fonction de la température. Ils ont mis en évidence une transition structurale monoclinique-rhomboédrique vers 400 K qui correspond, dans la notation de Glazer, à une transition de type $a^-,b^+,c^0 \rightarrow a^-,a^-,a^-$ (orientation des octaèdres vers la direction pérovskite [111]). La structure a été affinée dans le groupe d'espace $R\bar{3}$ (n°148). Le "breathing mode" existe toujours. Signalons qu'un changement de symétrie analogue à celui de Cox a été observé par Pei dans la phase au potassium pour la composition x = 0.1 (voir figure B2).

Vers 750 K, Cox et al. [14] ont observé une autre transition vers une symétrie cubique.

Plus récemment, Sakuma et al. [15] et Pei et al. [16] ont rapporté qu'à 520 °C la structure de $BaBiO_3$ se décrivait dans une maille pérovskite double ($2a_p$).

De leur côté, Chaillout et al. [17] ont montré après étude par diffraction neutronique sur monocristal qu'au dessus de 860°C la symétrie devenait quadratique et que conjointement la population d'un des sites d'oxygène diminuait.

Par ailleurs, des simulations numériques du réseau dynamique de $BaBiO_3$ [18] prédisent l'existence d'une phase intermédiaire entre le domaine $R\bar{3}$ et le domaine cubique à haute température. Cette phase aurait une symétrie rhomboédrique $R\bar{3}c$ (n°167) et ne présenterait pas le "breathing mode".

Etudes à basse température :

En 1988, Kwei et al. [19] ont réalisé, par diffraction neutronique sur poudre, une étude comparative de la structure à l'ambiante et à basse température (10 K). L'échantillon analysé présentait des propriétés supraconductrices à 29 K avec un taux de potassium donné à 0.4. Ils n'ont pas observé de changements structuraux notables à basse température, la symétrie restant cubique (Pm3m). Ils ont montré que seules les composantes perpendiculaires à la direction Bi-Bi du facteur thermique anisotrope de l'oxygène étaient sensibles à la température (*figure B5*).

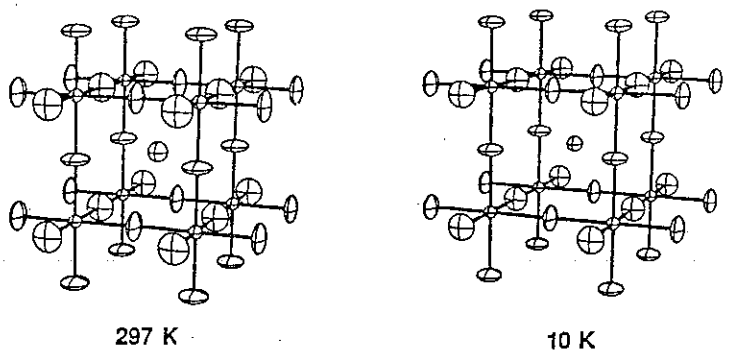


Figure B5 : Schéma de la structure de $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$ à 297 K et 10 K mettant en évidence les ellipsoïdes de vibration thermique des atomes d'oxygène [19]

De leur côté, Ono et al. [20] ont observé, par diffraction des rayons X, sur un cristal supraconducteur de composition $K_{0.7}Ba_{0.3}BiO_3$ (Tc = 29 K), un dédoublement de raies vers 250 K. Ils ont interprété ce dédoublement par une transition cubique-quadratique (*figure B6*). De plus, en affinant les paramètres structuraux dans le groupe quadratique P 4/mmm (n°123), ils ont mis en évidence une discontinuité dans la variation du facteur thermique global à une température voisine de celle de la transition supraconductrice (*figure B7*).

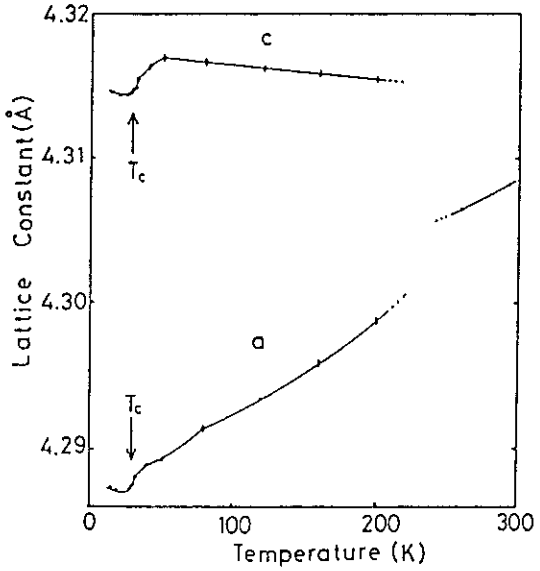


Figure B6 : Variation des paramètres de maille en fonction de la température pour $K_{0.7}Ba_{0.3}BiO_3$[20]

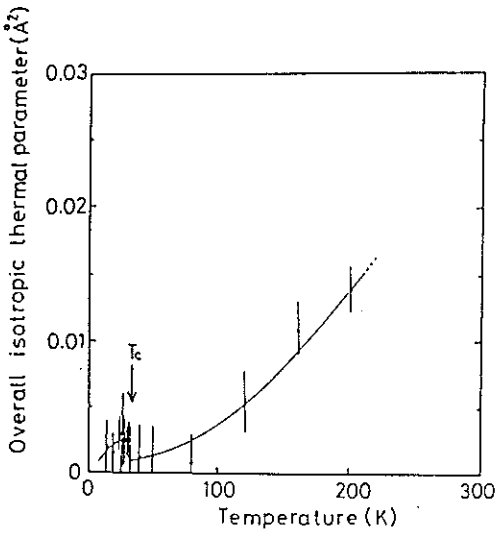


Figure B7 : Variation du facteur thermique global en fonction de la température pour $K_{0.7}Ba_{0.3}BiO_3$[20]

3) Microstructures et structure locale :

Microscopie électronique :

Sur le composé $K_xBa_{1-x}BiO_3$, Hewat et al. [21] ont observé par diffraction électronique l'apparition d'une surstructure, dans les directions pérovskites de type [110], autour de la plupart des taches de diffraction.

Comme dans le cas des composés $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ et $BaBiO_3$, étudiés par Chaillout et al. [22], l'apparition de la surstructure semble être causée par le faisceau électronique : celui-ci aurait pour effet de réduire partiellement le composé, ce qui induirait des déplacements cationiques, et donnerait naissance à une onde transverse de distorsion dans les directions de type [110].

Les auteurs ont mis en évidence que la période de cette onde de modulation était fonction du taux de dopage en potassium. La période diminue quand x augmente et elle tend à devenir commensurable avec le réseau à l'approche de la composition supraconductrice ($p \approx 0.25 \times d_{110}^*$ pour $x \approx 0.34$).

Pour expliquer ces résultats, des modèles invoquant des déplacements, par rapport aux positions moyennes, de Bi^{3+} et de Bi^{5+} ou bien des déplacements de Bi^{3+} et d'O^{2-}, ont été proposés. Par contre, l'hypothèse d'un ordre chimique entre le potassium et le baryum a été écartée.

Par ailleurs, les photos haute résolution des plans (100) ont montré la présence de microdomaines maclés de très petite taille ($\approx$ 20 nm) disposés à 90° les uns des autres.

Verwerft et al. [23] ont interprété différemment l'apparition de l'onde de modulation. Pour eux, le faisceau électronique n'a pas la puissance suffisante pour réduire le composé, mais par contre, il pourrait provoquer la migration des défauts déjà existants (lacunes d'oxygène par exemple). Ces défauts s'ordonneraient alors en "clusters" et favoriseraient la stabilisation de l'onde de modulation. Verwerft pense, qu'à l'origine, il existerait dans le composé non-irradié une fluctuation dynamique des charges induite par les déplacements des bismuth dans les octaèdres d'oxygène.

Structure locale autour du bismuth :

Salem-Sugui et al. [24] ont étudié sur le composé $K_xBa_{1-x}BiO_3$ l'ordre local autour du bismuth par spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure).

Les spectres ont été enregistrés au seuil L(III) du bismuth sur 3 échantillons de compositions différentes ($x = 0.4$, $x = 0.2$ et $x = 0$) et pour des températures variables

(13 K < T< 295 K). Les oscillations EXAFS $k^3\chi(k)$, expérimentales et simulées, de la première couche ainsi que leurs transformées de Fourier sont représentées sur la *figure B8* pour les trois compositions.

Les spectres EXAFS de x = 0 et x = 0.2, relatifs à la première sphère de coordination du bismuth, présentent un battement entre 9 et 12 $Å^{-1}$. Ce battement témoigne d'une distribution de distances. L'analyse des spectres révèle la présence de deux distances Bi-O pour le composé non dopé (d = 2.29 Å et d = 2.11 Å) ainsi que pour le composé $K_{0.2}Ba_{0.8}BiO_3$.(d = 2.24 Å et d = 2.09 Å). Par contre, pour le taux x = 0.4, les auteurs n'ont trouvé qu'une seule distance Bi-O (d = 2.14 Å).

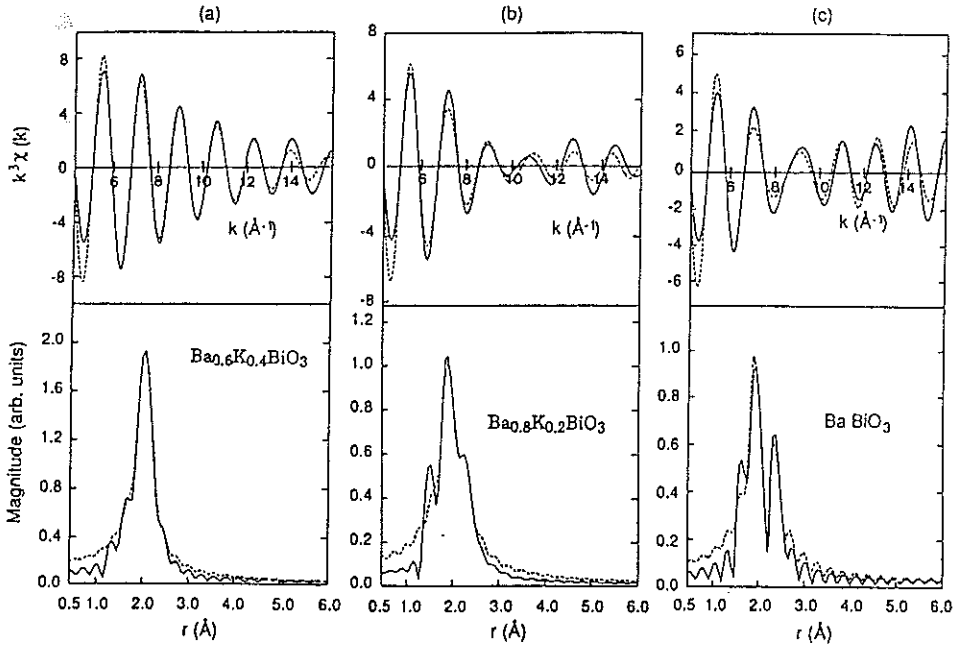


Figure B8 : Spectres EXAFS obtenus pour $K_xBa_{1-x}BiO_3$ avec x = 0.4, 0.2, et 0 [24].

II - PROPRIETES PHYSIQUES

1) Propriétés de transport et magnétiques :

Poudres :

A la suite de la découverte de la supraconductivité dans des échantillons multiphasés de (Ba,K)BiO_3 par Mattheiss [3], puis des travaux de Cava pour purifier la phase [25], plusieurs équipes ont entrepris des mesures de susceptibilité magnétique pour déterminer le rôle du dopage sur l'effet Meissner.

C'est le cas, de Welp et al. [26] qui, sur des poudres préparées selon le procédé mis au point par Hinks [27], ont mis en évidence la supraconductivité dans le coeur du matériau (*figure B9*). Les courbes d'aimantation ont été obtenues avec un SQUID après refroidissement soit dans un champ de 2 Oe (Field Cooled), soit en champ nul (Zero Field Cooled). On note la différence de comportement de l'aimantation en fonction du taux de dopage. Dans le tableau B I sont rapportés en fonction du taux de dopage la température de transition, Tc, la largeur de transition, ΔTc, et le pourcentage approximatif du volume supraconducteur, F(%).

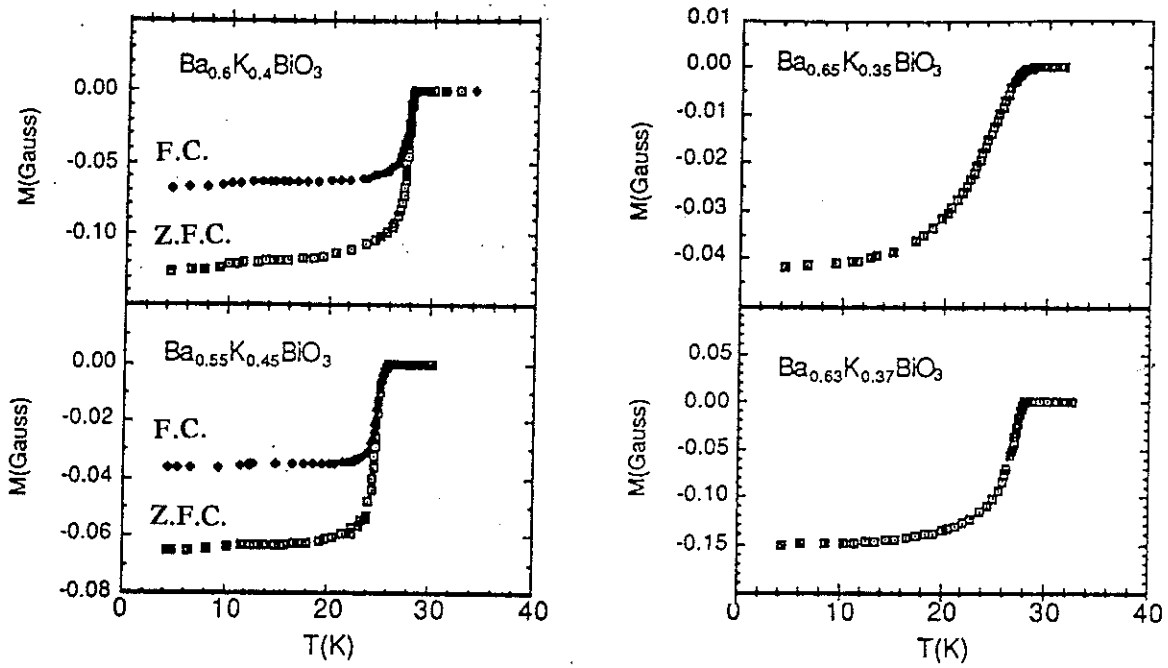


Figure B9 : Courbes d'aimantation (Field Cooled et Zero Field Cooled) pour des échantillons de différentes stœchiométries [26]

Tableau B I [26]

x	Tc (K)	ΔTc (K)	F (%)
0.35	27.0	10	25
0.37	27.7	7.5	85
0.40	28.0	2.6	60
0.45	25.6	1.7	35

Par une mesure de résistivité sur le composé (Ba,K)BiO_3, Hinks et al. [28] ont mis en évidence un effet isotopique important en substituant progressivement l'oxygène ^{16}O par ^{18}O (A→B→C) puis en introduisant ^{16}O de nouveau (C→D) (*figure B10*).

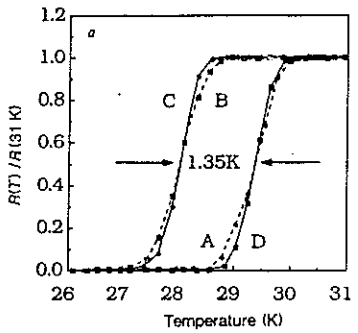


Figure B10 : Mise en évidence de l'effet isotopique dans (Ba,K)BiO_3 [28]

Parallèlement, des mesures de résistivité électrique sur $K_xBa_{1-x}BiO_3$ ont été réalisées par Dabrowski et al. [29] sur des poudres de composition nominale en potassium x = 0.35, 0.40 et 0.45. La *figure B11a* donne la variation de la résistivité pour ces 3 échantillons en fonction de la température. On note que plus le dopage augmente, plus la résistivité diminue. Sur la *figure B11b* est rapportée la transition supraconductrice. Ces mesures ont été faites en courant continu selon la méthode standard "4 fils".

En 1989 Folkerts et al. [8] ont publié des travaux similaires à ceux de Welp [26], d'une part, et de Dabrowski [29], d'autre part, pour une gamme de dopage en potassium plus étendue (*figure B12*). Les courbes de susceptibilité et de résistivité mettent aussi en évidence la relation entre le taux de dopage en potassium, d'une part, et le comportement de la température de transition supraconductrice et de la résistivité (semi-conducteur→métallique quand x augmente) d'autre part. On retrouve dans ces travaux une valeur maximale de Tc = 28 K pour un taux de potassium x = 0.4.

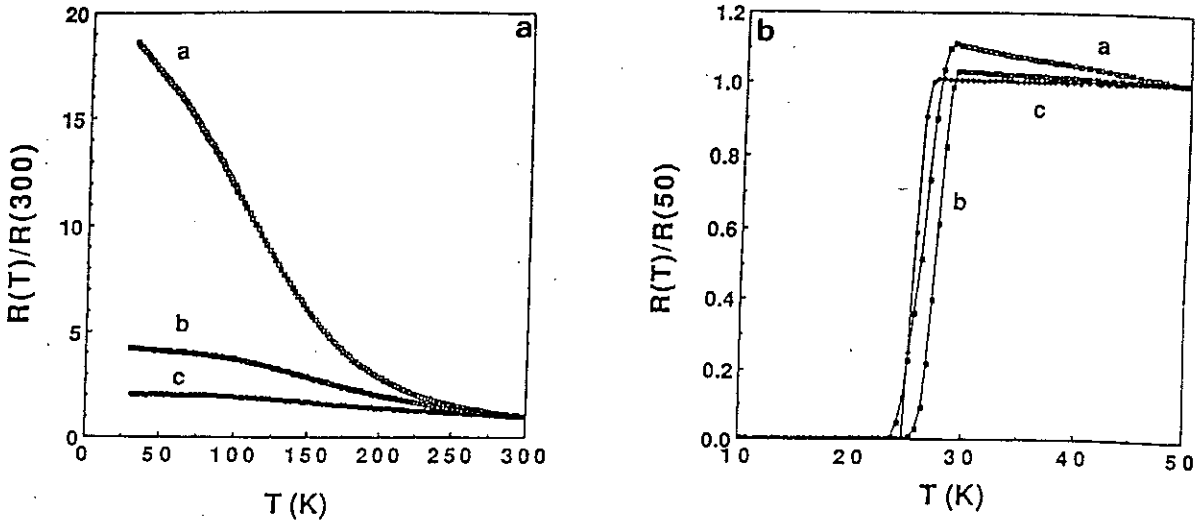


Figure B11 : Variation de la résistivité (a) et de la température supraconductrice (b) en fonction de la température pour des poudres de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ avec x = 0.35(a), 0.40 (b) et 0.45 (c) [29]

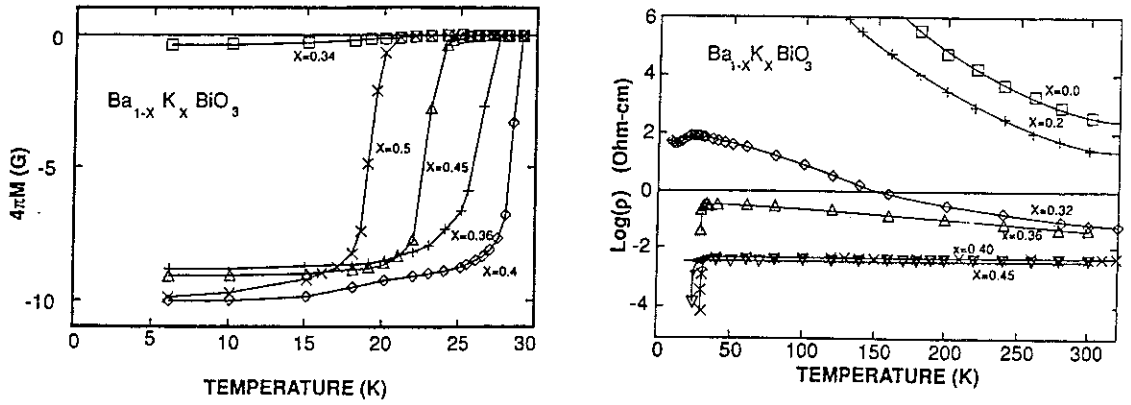


Figure B12 : Variation de la susceptibilité et de la résistivité de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ en fonction de la température pour différentes valeurs de x [8]

Monocristaux :

Très récemment, en 1992, Y. Nagata et al. [30] ont publié les premières mesures de transport sous champ magnétique sur des monocristaux.

Leurs échantillons ont été synthétisés par voie électrochimique selon la méthode de Norton [31]. La résistivité électrique a été mesurée dans la direction [100] pour plusieurs échantillons dont les durées de croissance étaient différentes (*figure B13a).*

Pour le cristal obtenu après 48 heures de croissance (taux de dopage x donné à 0.38, taille 7 x 7 x 7 mm, Tc = 30 K) une étude du champ critique Hc_2 en fonction de la température, selon la direction [100], a été menée à bien (*figure B13b*).

La variation de Tc en fonction du courant *(figure B13c)* ainsi que la variation du courant critique en fonction du champ magnétique, à 5 K, ont été mesurées sur ce même échantillon (*figure B13d).*

De cette étude, les auteurs ont pu donner, à partir des équations de Ginsburg-Landau, une longueur de cohérence $\xi(T = 0\ K)$ et une longueur de pénétration λ du supraconducteur respectivement égales à 45 Å et 0.37 µm.

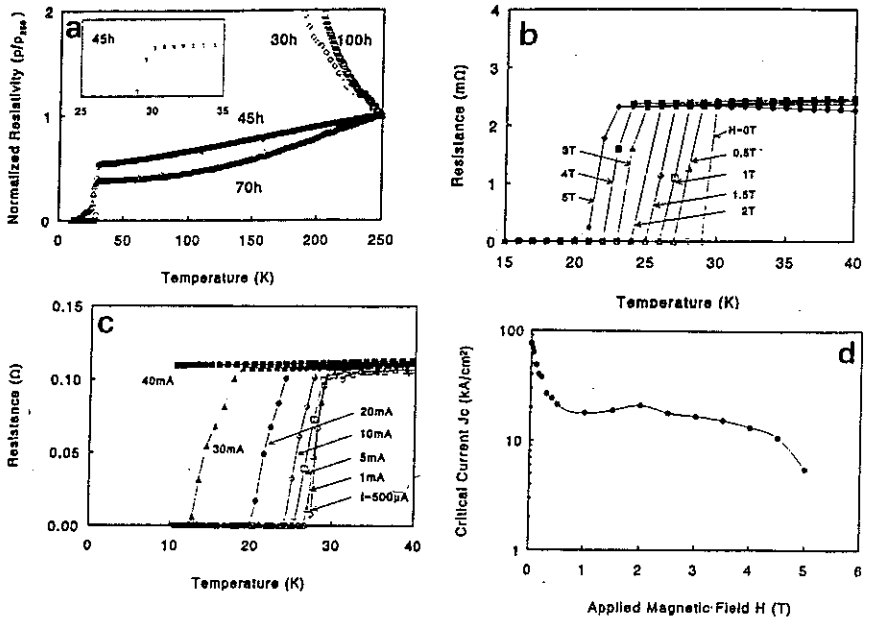


Figure B13 : Variation de la résistivité électrique en fonction de la température

a) pour des échantillons de durées de croissance différentes

b) pour différents champs magnétiques appliqués

c) pour différents courants appliqués

d) Variation du courant critique en fonction du champ magnétique appliqué

Des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées, à la même époque, par Seidler [32] sur un monocristal de composition $K_{0.37}Ba_{0.63}BiO_3$ (taille 0.5 x 0.3 x 0.3 mm, Tc = 29 K). L'échantillon a été préparé par une méthode électrochimique similaire. La valeur de $\xi(T = 0\ K)$ est donnée à 58 ±1 Å et λ à 0.12 ± 0.02 µm. A partir de cette étude, les auteurs ont pu donner la variation de

l'énergie d'activation du mouvement des vortex en fonction de la température (*figure B14*).

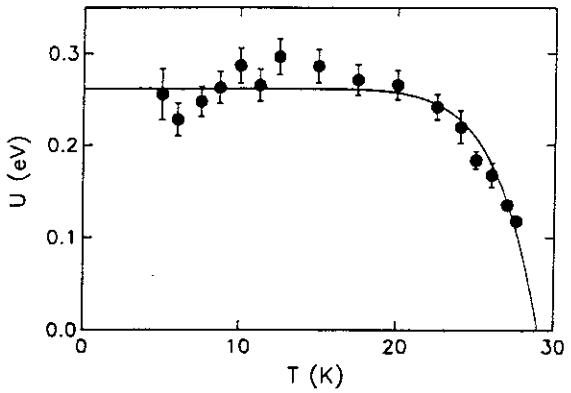


Figure B14 : Variation de l'énergie d'activation du mouvement des vortex en fonction de la température [32]

Couches minces :

Sato [33], en 1989, a mesuré pour la première fois le coefficient d'effet Hall sur une couche mince de composition $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$. Contrairement aux attentes, le dopage est trouvé de type n (R_H = -3 10^{-4} cm^3C^{-1} à l'ambiante). Les mesures de Fillipini et Marcus sur monocristaux [34] ont confirmé ces résultats (*figure B15*).

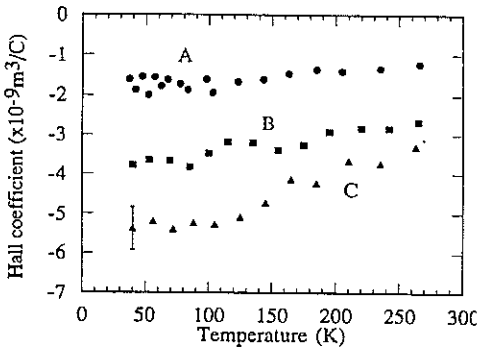


Figure B15 : Effet Hall [34]

Citons enfin Hellman et al.[35] qui, en 1991, ont mis en évidence des régimes de résistivité différents selon la forme du composé (poudre, monocristal, couche mince) (*figure B16*).

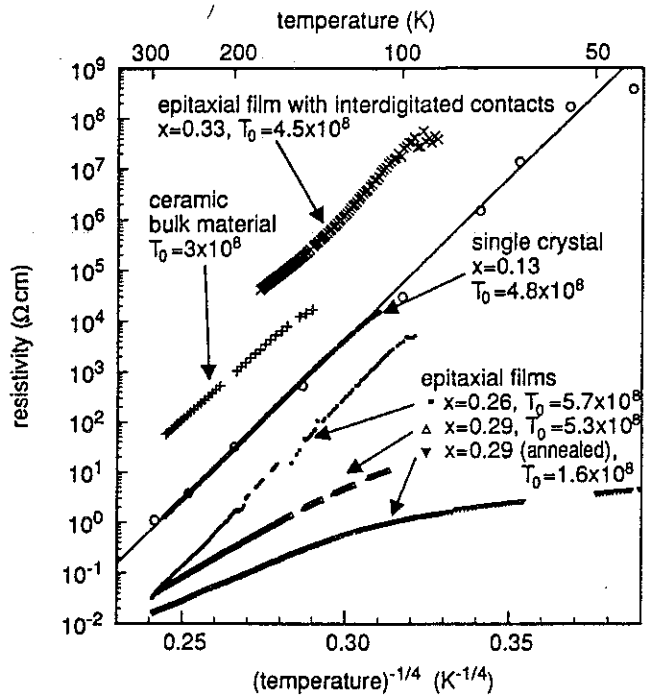


Figure B16 : Variation de la résistivité de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ en fonction de la température [35]

2) Autres propriétés physiques :

Optique :

En 1989, Mc Carty et al. [36] ont réalisé une étude de la phase $K_xBa_{1-x}BiO_3$ en fonction de la température par spectroscopie Raman. Deux échantillons polycristallins (du type de ceux de Hinks) ont été analysés : l'un, de composition $K_{0.2}Ba_{0.8}BiO_3$, non supraconducteur (*figure B17a*), l'autre, de composition $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$, supraconducteur à 28 K (*figure B17b*). L'évolution différente des deux spectres en fonction de la température (forme dissymétrique à basse température du pic à 348 cm^{-1} pour le composé supraconducteur) peut être interprétée comme l'existence d'un couplage électrons-phonons.

Dans le même temps, Schlesinger [37] a réalisé les premières expériences de réflectivité infrarouge sur des poudres de composition $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$ (*figure B18*). De la variation de la réflectivité infrarouge en fonction de la température et du champ magnétique, Schlesinger a obtenu un rapport $2\Delta/kTc$ de 3.5 ± 0.5 en accord avec la théorie B.C.S.. Sato [33] rapporte des mesures de réflectivité similaires sur des couches minces.

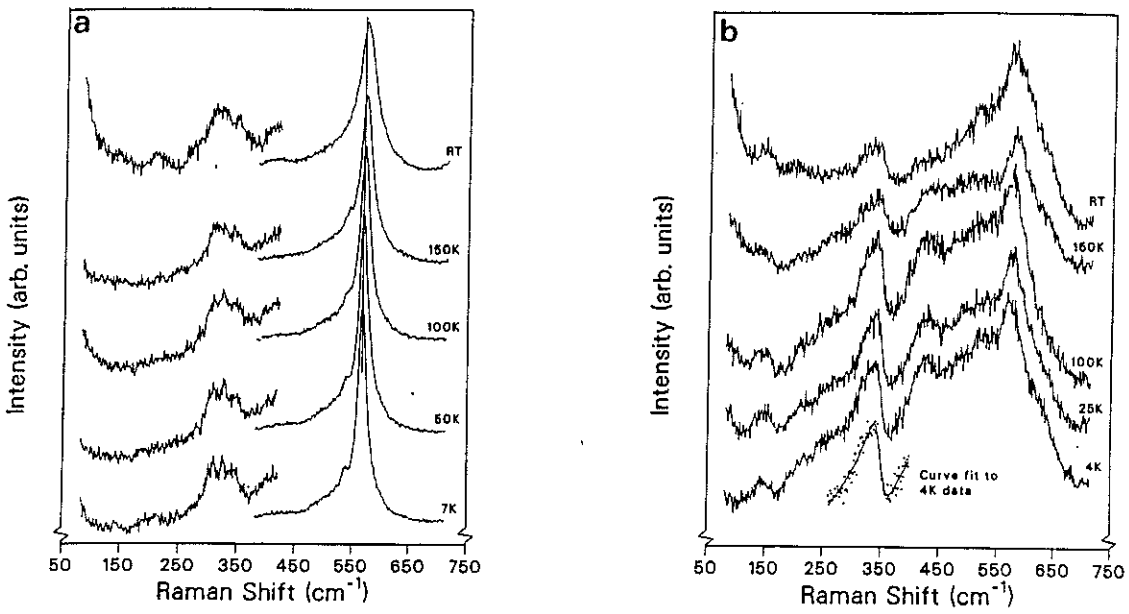


Figure B17 : Evolution du spectre Raman en fonction de la température pour un composé
a) non supraconducteur ($K_{0.2}Ba_{0.8}BiO_3$)
b) supraconducteur ($K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$) [36]

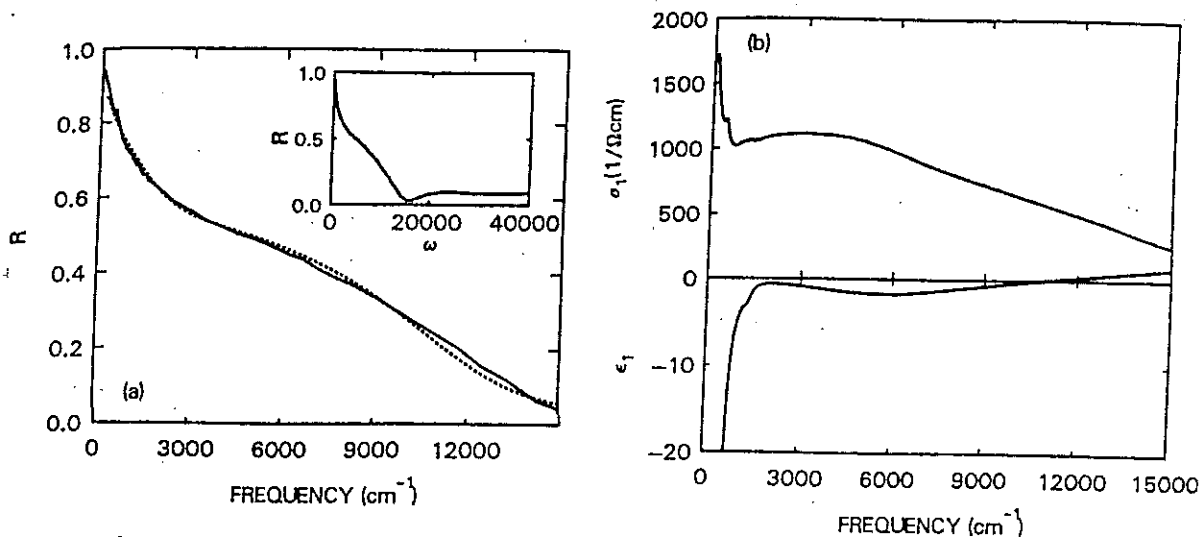


Figure B18 : (a) Réflectivité optique
(b) Conductivité et constante diélectique [37]

Chaleur spécifique :

Hundley [38], d'une part, et Stupp [39], d'autre part, ont mesuré la chaleur spécifique à basse température d'échantillons polycristallins de $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$ (*figure B19*). Aucune discontinuité n'a été observée à basse température .

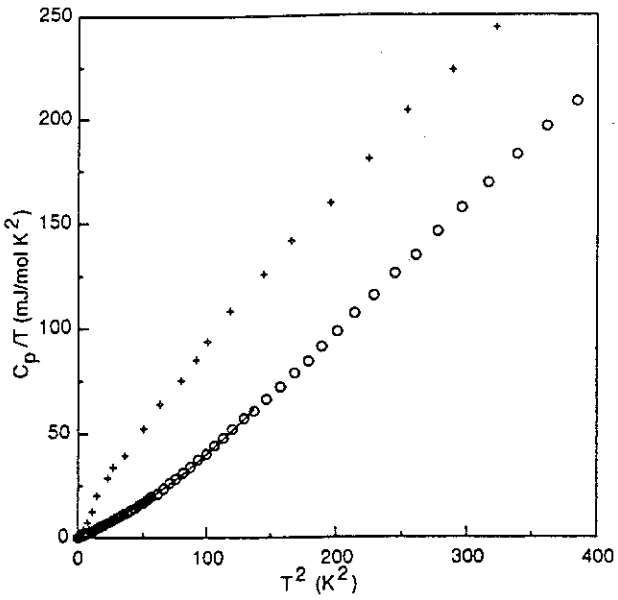


Figure B19 : Variation de la chaleur spécifique en fonction de T^2 pour des échantillons polycristallins de $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$ ((o)[38], (+) [39])

R. Kuentzler et al [40] ont effectué des mesures semblables de chaleur spécifique, mais, cette fois, sur des échantillons polycristallins non dopés ($BaBiO_3$), dopés au potassium ($K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$) et dopés au rubidium ($Rb_{0.35}Ba_{0.65}BiO_3$). Le fait qu'on ne détecte pas de discontinuité vers Tc est interprété par une faible densité d'états au niveau de Fermi.

III - LES DIFFERENTES METHODES DE PREPARATION DE LA PHASE $K_xBa_{1-x}BiO_{3-\delta}$

1) Introduction :

C'est en 1988 que Mattheiss et al. [3] mirent en évidence, pour la première fois, un effet Meissner dans le système K-Ba-Bi-O. Les premiers échantillons étaient préparés par réaction, à 900°C et sous un flux d'oxygène, d'un mélange constitué de poudres de K_2CO_3, $BaCO_3$ et Bi_2O_3 dans un creuset en platine pendant 2 heures. Une température de transition supraconductrice de 22 K était alors obtenue pour une préparation initiale légèrement surstœchiométrique en potassium (K/Ba/Bi dans le rapport molaire 24/90/100). Malheureusement, un faible volume de ce composé, moins de 10 %, était supraconducteur.

Par diffraction des rayons X, Mattheiss identifia le matériau comme étant constitué, en majorité, d'une phase de type pérovskite (ABO_3) similaire à celle du composé substitué $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ [2]. Les rayons ioniques du baryum et du potassium étant pratiquement identiques (respectivement 1.36 Å et 1.38 Å [41]), cette étude suggéra d'écrire le nouveau composé sous la forme $K_xBa_{1-x}BiO_3$.

Différentes méthodes de préparation ont alors été proposées par divers groupes afin d'obtenir une phase pure.

2) Poudres :

Réaction de poudres à haute température dans un tube scellé :

Afin d'éviter le départ de l'élément alcalin potassium, très volatil à ces températures, Cava et al. [25] ont proposé une synthèse en deux temps :

- 1 : Réaction d'un mélange de poudres de BaO, Bi_2O_3 et de KO_2 en excès à 675°C, pendant 3 jours, dans un tube scellé en argent.
- 2 : Recuit sous oxygène du composé à 475°C pendant 45 minutes suivi d'un refroidissement rapide à l'air.

Au cours de la première étape Cava a observé la formation d'une phase marron non supraconductrice qui était recouverte partiellement d'une substance blanchâtre riche

en potassium. Celle-ci disparaissait ensuite, en se vaporisant, lors du recuit sous oxygène et, par ailleurs, le composé, rendu bleu foncé, devenait alors supraconducteur.

Une température critique maximale de 30 K et un volume supraconducteur de 25% ont été atteints pour une composition nominale en cations K/Ba/Bi dans le rapport 60/80/100. Cependant, une légère surstœchiométrie en potassium a été détectée par microanalyse E.D.X. (Energy Dispersive X-ray) sur le composé final ($K_{0.54}Ba_{0.6}BiO_x$). Cette observation, associée à une légère contribution paramagnétique à basse température (courbes de susceptibilité magnétique) ont amené Cava et al. à soupçonner la présence de K_2O dans le composé stœchiométrique $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$.

D'autre part, la température de recuit sous oxygène semble être un paramètre important. En effet, un changement significatif du paramètre de la maille pérovskite (obtenu à partir de 6 raies d'un cliché de diffraction sur poudre) a été rapporté par les mêmes auteurs sur l'échantillon $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$:

- 4.2926 (7) Å pour une température de recuit de 475°C.
- 4.2881 (5) Å pour une température de 425°C.

Parallèlement à la diminution du paramètre de maille, un signal diamagnétique plus faible est observé. Par contre la température critique (valeur onset) reste inchangée.

De leur côté, S. Kondoh et al. [42] ont été les premiers à observer une résistivité électrique nulle à basse température sur le composé $K_xBa_{1-x}BiO_3$. Un échantillon de stœchiométrie 70/75/100 préparé par la méthode décrite par Cava a présenté une chute abrupte de la résistivité à partir de 32 K et cela jusqu'à 29 K où elle devenait nulle. La couleur du composé était marron foncé ou bleu foncé.

Jin et al [43] ont employé une méthode de synthèse sensiblement identique (température de préparation légèrement plus élevée de 700°C puis 500°C) dans le but d'effectuer le même type de mesures physiques. Pour un rapport cationique nominal de 60/120/100 les auteurs ont observé une chute brutale de la valeur de la résistance électrique vers 32 K, mais néanmoins sur un domaine de température plus large que celui de Kondoh (ΔT = 10 K). Un comportement pseudométallique à basse température et un faible volume supraconducteur de l'échantillon donné par une mesure au SQUID (2 %) ont été interprétés par la coexistence de deux phases :

- l'une, supraconductrice, localisée à la surface de l'échantillon (comportement métallique).
- l'autre, semiconductrice, majoritaire dans le coeur du matériau.

Le composé ne présente pas une couleur bleue, comme précédemment, mais noire "anthracite". Au bout d'un certain temps l'échantillon exposé à l'air voit sa surface devenir marron. Les auteurs n'excluent pas une réaction du potassium avec l'humidité.

Réaction de poudres à haute température en atmosphère réductrice puis oxydante :

Au cours de leurs premières tentatives pour obtenir $K_xBa_{1-x}BiO_3$ (sous atmosphère d'oxygène), Hinks et son équipe n'ont réussi qu'à fabriquer un mélange biphasé constitué des oxydes $BaBiO_3$ et $KBiO_2$. La difficulté à incorporer l'élément alcalin dans la structure $BaBiO_3$ leur suggéra :

- dans un premier temps, de créer une demi-lacune d'oxygène par potassium introduit dans la pérovskite de façon à garder la valence formelle du bismuth à 4+.
- dans un deuxième temps, de combler les lacunes d'oxygène en oxydant le composé.

La méthode de synthèse suivante fut proposée [27] [29] :

- Réaction à l'état solide d'un mélange de poudres (KO_2, BaO et Bi_2O_3) en proportions stœchiométriques à 725°C pendant 1 heure sous atmosphère d'azote.
- Recuit sous atmosphère d'oxygène à une température de 550°C pendant 1 heure suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.

Pour des taux nominaux en potassium compris entre 0 et 0.33 la phase $K_xBa_{1-x}BiO_3$ a été identifiée parmi du $BaBiO_3$ et du $KBiO_2$. Cependant, aucun effet Meissner n'a été observé. Par contre, pour des taux compris entre 0.33 et 0.4, les auteurs ont obtenu la phase recherchée de couleur bleue présentant une transition supraconductrice vers 30 K. De plus, cette phase a été retrouvée partiellement entre 0.4 et 0.5 avec cependant des températures de transition supraconductrice plus faibles qui tendaient vers zéro au fur et à mesure qu'on s'approchait du taux 0.5. La symétrie de cette phase, déterminée à partir de clichés de diffraction X sur poudre, est cubique.

Curieusement, l'affinement des paramètres structuraux par la méthode de Rietveld a donné pour chaque composition des taux de substitution (x) inférieurs aux valeurs

nominales. Par exemple, le composé $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$, pour lequel une Tc maximale de 27K a été mesurée (a_p = 4.2932 (1) Å) présentait en fait, après affinement, un taux de substitution de 0.29. Plusieurs hypothèses, comme une erreur dans la stœchiométrie de l'oxyde KO_2, la présence d'une phase amorphe ou bien la volatilisation du potassium sous N_2 ont été avancées pour expliquer ces écarts.

Par la suite, une étude systématique de la structure de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ en fonction de x, par diffraction neutronique sur poudres, a conduit Pei et al. [9] à s'interroger sur l'exactitude de la longueur de Fermi du baryum (grandeur rendant compte de l'interaction élastique des neutrons avec les noyaux). En prenant une longueur de Fermi de 0.55 10^{-12} cm, valeur légèrement supèrieure à celles rencontrées dans la littérature (0.525 10^{-12} cm [44] et 0.512 10^{-12} cm [8]) les auteurs ont pu faire correspondre les taux de substitution tirés des affinements avec les compositions de départ. Cette manipulation a été justifiée par l'absence d'autres phases. Une loi de variation linéaire du paramètre de la maille pérovskite (a_p) en fonction du taux de potassium (x) a été alors proposée :

$$a_p = 4.3548 - 0.1743\ x$$

Bien que la symétrie du composé ne soit pas cubique pour un faible taux de dopage ($x < 0.35$), a_p doit être considéré, sur ce domaine, comme étant le paramètre d'une maille cubique dont le volume serait équivalent à celui de la nouvelle maille. La formule est applicable pour x compris entre 0 et 0.5. Cette dernière valeur semble être, d'après les auteurs, la limite de solubilité du potassium dans ce type de structure pérovskite simple.

Au cours de leurs premières études, Hinks et al.[27] ont mis en évidence l'importance de la température de recuit sous oxygène. En effet, une température de 475°C au lieu de 550°C provoque sur le composé $K_{0.6}Ba_{0.4}BiO_3$ la chute de sa température critique de 27 K à 21.4 K. Cette différence est mise sur le compte de l'apparition des lacunes d'oxygène.

La présence de telles lacunes a été prouvée par ailleurs lors d'une étude isotopique où le départ réversible de l'oxygène dans le composé a été observé indirectement : ^{18}O a pu être introduit dans la structure et a provoqué une diminution sensible de la température de transition supraconductrice [28].

Afin de mieux comprendre le comportement physico-chimique du système, une étude structurale à haute température a été entreprise par cette même équipe [45][46][47][48]. La combinaison des résultats d'analyse thermogravimétrique et des résultats de diffraction neutronique sur une poudre de composition $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$ a permis de montrer :

- d'une part, un départ d'oxygène de la structure en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène, la stœchiométrie limite $K_{0.6}Ba_{0.4}BiO_{2.3}$ (valence du Bi de 3+) étant atteinte vers 720°C pour une pression partielle d'oxygène de 1%.

- d'autre part, une décomposition partielle de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ en $KBiO_2$ à partir de 550°C. La thermodynamique du système est telle qu'au dessus de 700°C il y a recombinaison des composés en $K_xBa_{1-x}BiO_y$.

Folkerts et al. [8] ont préparé, dans des conditions similaires à celle de Hinks (processus de réduction puis oxydation), des poudres de $K_xBa_{1-x}BiO_y$ dans un tube en quartz. Cette équipe a proposé un traitement final de la poudre, sous une atmosphère d'azote et à une température légèrement inférieure au point de fusion du mélange, qui a eu pour effet de diminuer la largeur des transitions supraconductrices des différentes compositions testées.

3) Monocristaux :

Synthèse par méthode de flux :

Parallèlement à ces recherches, plusieurs méthodes de préparation dans un flux ont été proposées dans la littérature, afin d'obtenir des cristaux a priori plus homogènes que les poudres, mieux adaptés aux mesures physiques (transport, suceptibilité magnétique, chaleur spécifique...) et permettant de réaliser des études cristallographiques plus fines.

Wignacourt et al. [13] ont été les premiers à obtenir des monocristaux de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ à la surface d'un bain riche en potassium. Le bain était constitué par les hydroxydes et oxydes suivants : $KOH\text{-}nH_2O$, $Ba(OH)2\text{-}8H_2O$ et Bi_2O_3. Les

proportions cationiques étaient de 6 atomes de baryum pour 10 atomes de bismuth, le potassium étant mis en excès.

A la température de fusion du mélange, vers 360°C, des cristaux de couleur noire et de symétrie cubique se formaient à la surface (20 µm x 30 µm x 40 µm). Bien que non supraconductrice, cette phase a fait l'objet d'une caractérisation structurale par Wignacourt. La diffraction des rayons X sur un monocristal, de paramètre de maille cubique 4.3223 (5) Å, a révélé la présence de 13% de potassium sur le site du baryum.

L. Schneemeyer et son équipe [12] ont utilisé, dans la préparation, du KOH déshydraté qui permet, selon eux, d'augmenter le pouvoir oxydant du bain et par là-même d'accroître le taux de substitution en potassium. Selon les préparations, des cristaux supraconducteurs de températures critiques comprises entre 22 et 30.5 K ont été obtenus.

Pour donner une idée de l'excès en potassium dans le bain, un rapport en cations K/Ba/Bi de 2760/100/100 permet d'observer la supraconductivité à 22 K.

Une température de transition supraconductrice de 30.5 K a été observée sur des cristaux provenant de deux préparations différentes. Leurs paramètres de maille sont très voisins :

- 4.277 (7) Å pour les uns (bain de composition 322/25/100).
- 4.287 (6) Å pour les autres (bain de composition 758/58/100).

A l'inverse du rapport K/Ba, le rapport Bi/Ba nominal semble donc n'avoir que peu d'influence sur l'introduction du potassium dans la structure.

D'autre part, L. Schneemeyer nota que si la surface du bain était en contact avec de l'oxygène plutôt que de l'air, la valeur de la température critique n'était pas modifiée mais que, par contre, la transition était élargie de façon sensible. Cet effet a été interprété comme étant dû à une moins bonne homogénéité du matériau .

Afin de relier au taux de potassium, d'une part les propriétés physiques et, d'autre part la symétrie des composés, une étude structurale par diffraction des rayons X a été entreprise sur deux cristaux différents :

- l'un, non supraconducteur et de symétrie orthorhombique (paramètre de maille pseudocubique a_P = 4.3352 (3) Å) présente une stœchiométrie $K_{0.04}Ba_{0.96}BiO_3$. La composition du bain n'est pas communiquée

- l'autre, supraconducteur à 30.5 K et de symétrie cubique (a_P = 4.2870 (6) Å) s'écrit sous la forme, après affinement, $K_{0.37}Ba_{0.63}BiO_3$. Les cations K/Ba/Bi dans le bain sont dans le rapport déjà cité 758/58/100.

Enfin, Jones et al. [49] ont obtenu, par la même méthode, une température critique de 34 K sur une préparation où les cations étaient dans le rapport 900/100/100. Néanmoins deux paramètres de maille ont été rapportés (4.27 Å et 4.24 Å), l'un correspondant à une maille pseudocubique et l'autre cubique.

Electrocristallisation :

Les difficultés à synthétiser $K_xBa_{1-x}BiO_3$ par des méthodes dites "classiques" amenèrent Norton [31] à essayer une voie électrochimique.

Dans un bain fondu constitué de KOH, $Ba(OH)_2$-$8H_2O$ et Bi_2O_3, Norton plongea deux électrodes en platine parcourues par un courant. A 240°C, pour un rapport en cations K/Ba/Bi de 3100/50/100 et pour une densité de courant de 10 mA/cm^2, des cristaux de quelques dizaines de microns se formèrent à la surface de l'anode au bout de 40 minutes. En même temps, se déposait à la cathode du bimuth pur.

Norton a identifié deux phases pérovskites sur l'anode par diffraction X : l'une de paramètre cubique 4.27 Å et l'autre de paramètre 4.29 Å. Un dosage, par microanalyse E.D.X., de la surface des cristallites qui présentaient une couleur bleue, a révélé une stœchiométrie proche de $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_x$. Il a été rapporté par la suite, dans une communication privée [13] que ces cristaux donnaient un signal supraconducteur en dessous de 15 K.

A la suite de ces travaux préliminaires, Rosamilia et al [50] ont optimisé le rapport en cations à 9000/100/100 pour lequel une largeur de transition supraconductrice relativement étroite a été observée (de 30 K à 26.5 K). Les cristaux aussi de couleur bleue, mais plutôt foncée, ont alors un paramètre de maille a_p de l'ordre de 4.29 Å (calculé à partir de la raie 220). L'électrolyse a été faite, cette fois-ci, à 300°C avec un dispositif à anode tournante. La croissance électrochimique s'est faite pendant une durée plus longue, de 16 h. La densité de courant initiale était similaire (environ 5 mA/cm^2).

Norton, dans une publication plus récente [51], a mis en évidence l'influence de la température d'électrolyse sur la qualité de ses cristaux. A basse température, vers 250°C, les cristallites ne sont pas homogènes. Certains cristaux présentent des faces de couleur "bronze" qui ont une stœchiométrie proche de $K_{0.2}Ba_{0.8}BiO_y$ (mesurée par microanalyse). Par ailleurs, le coeur, plutôt bleu, a tendance à avoir un taux de potassium plus élevé voisin de la stœchiométrie $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_x$. Les pics de diffraction sont larges et ne permettent pas de connaître a_p de façon précise. Par contre, à plus haute température, vers 350°C les cristaux semblent d'aspect extérieur plus homogène : la transition supraconductrice se produit à 32 K et devient étroite ($\Delta T = 2$ K). Norton a pu donner, dans ce cas, un paramètre de maille de 4.2913 (9) Å.

Mise à part la composition du bain, de légères différences expérimentales par rapport aux premières synthèses de Norton sont à noter : surface de l'électrolyte en contact avec une atmosphère inerte, durée d'expérience plus longue, de l'ordre de deux jours, et température plus élevée.

4) Couches minces :

Signalons brièvement, les études récentes pour synthétiser $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$ en couches minces, les différentes températures critiques supraconductrices obtenues ainsi que les largeurs de transition (*tableau B II*) :

Tableau B II

Auteurs	Méthodes	Tc (K)	ΔT (K)
Sato [33]	Pulvérisation cathodique	23	0.2
Takahashi [52]	Pulvérisation cathodique	16	plutôt étroite
Stark [53]	Décomposition de précurseurs mixtes	25	plutôt large
Hellman [54]	Epitaxie par jet moléculaire	20-25	plutôt étroite
Moon [55]	Ablation laser	28	2

5) Conclusion:

La préparation des poudres de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ par un processus de synthèse en deux temps (réduction/oxydation) semble, à l'heure actuelle, la méthode la mieux maîtrisée et la mieux comprise du point de vue chimique. Cependant, des désaccords subsistent entre plusieurs équipes [27][8] concernant, en particulier, l'influence du taux

de potassium sur la température de transition supraconductrice (*figure B20*). Ces résultats contradictoires mettent en évidence la difficulté à contrôler la quantité de dopage réelle dans les poudres puisqu'il est possible de faire correspondre les données des uns par translation, selon l'axe des x, de celles des autres.

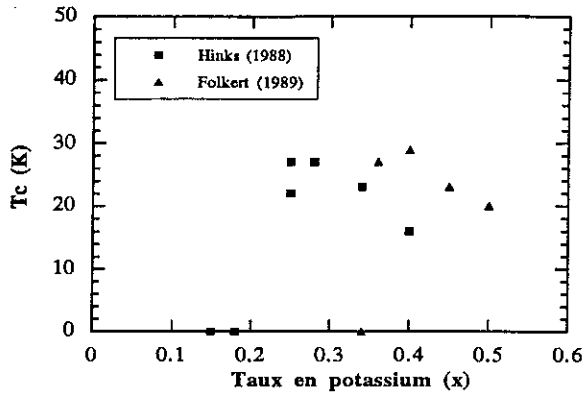


Figure B20 : Variation de Tc en fonction du taux de potassium x rapportée par Hinks et al. [27] et Folkert et al.[8]

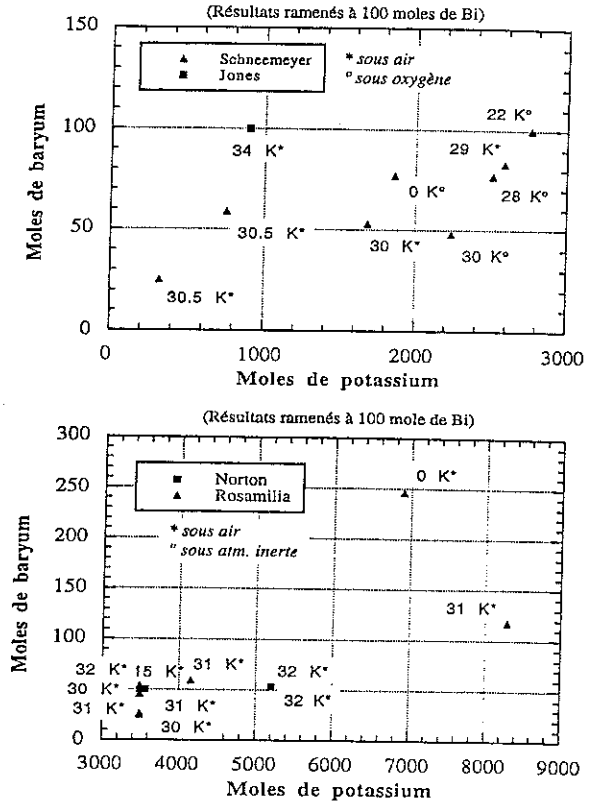


Figure B21 : Températures critiques de cristaux préparés par flux et par électrocristallisation (Schneemeyer et al. [12], Jones et al. [49], Norton [31], Rosamilia et al. [50])

Les résultats rapportés dans la littérature sur la fabrication des monocristaux montrent que les conditions de préparation ne sont pas encore bien optimisées [31][50][51]. Les deux diagrammes, qui donnent les températures critiques des cristaux obtenus par flux ou par électrocristallisation *(figure B21)*, illustrent la disparité des résultats.

Dans l'objectif d'une étude des propriétés physiques et structurales, une collaboration étroite entre l'équipe de C. Escribe-Filippini et J. Marcus (Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides) et notre équipe a vu le jour afin de produire et de caractériser des monocristaux de la phase $K_xBa_{1-x}BiO_3$.

Les connaissances actuelles concernant la préparation de cette phase ont amené plusieurs interrogations sur :

- d'une part, la qualité même des cristaux obtenus soit par électrocristallisation soit par flux (transition et volume supraconducteurs, homogénéité de composition, impuretés, couleurs).
- d'autre part, les caractéristiques structurales du système K-Ba-Bi-O dans son ensemble (étendue de la solution solide, présence d'autres phases).

C - SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA PHASE $K_xBa_{1-x}BiO_{3-\delta}$

I - CARACTERISATION PHYSIQUE ET CHIMIQUE DES CRISTAUX PREPARES ELECTROCHIMIQUEMENT

Pour chacun des échantillons étudiés, nous avons réalisé des mesures à la fois du paramètre de maille cubique (a_p), de la susceptibilité magnétique à basse température (χ') et du taux de potassium (x) en surface et dans le coeur du cristal.

1) Préparation du composé :

Les cristaux nous ont été fournis par J. Marcus et C. Fillipini du L.E.P.E.S. [56], [57]. Ils sont préparés selon la méthode électrochimique décrite par Norton [31].

Un mélange de poudres de KOH, $Ba(OH)_2$-$8H_2O$ et Bi_2O_3, dans le rapport molaire de 365 K, 5 Ba et 10 Bi, est porté à une température de 210 °C. Après fusion des constituants, le bain présente un aspect homogène et transparent. Deux électrodes en platine sont alors plongées dans la préparation. Un courant de quelques mA est imposé aux électrodes par un générateur d'intensité de type Keythley. Aucune précaution particulière n'est prise en ce qui concerne la surface du bain qui est en contact avec l'air ambiant.

Au bout de plusieurs heures, l'anode en platine est retirée du bain devenu opaque. On observe alors, sur celle-ci, des cristallites recouverts d'une gangue blanche.

Lavée à l'eau puis séchée, l'électrode fait apparaître une multitude de petits cristaux (≈50 à 200 µm). De forme cubique, ils présentent une couleur noire, bleu vif ou violette. Le plus souvent, ces couleurs sont observées sur des faces différentes d'un même cristal.

Tableau C I

Cristaux	KOH / $Ba(OH)_2$-$8H_2O$ / Bi_2O_3	Courant	Durée
A-B	20 g / 1.6 g / 2.37 g	5 mA	6 h
C	10 g / 0.8 g / 1.185 g	5 mA	17 h
D-E-F-G	10 g / 0.8 g / 1.185 g	1 mA	17 h

Nous avons isolé, d'une part, des cristaux aux reflets bleutés supposés supraconducteurs (A, B, C, D, E, F) et, d'autre part, un cristal aux reflets violets (G). Les préparations présentaient un volume de bain, un courant d'électrode ou une durée d'expérience différents *(tableau C I)*. Néanmoins, la composition de chaque bain possédait le même rapport cationique (365/5/10).

2) Paramètres de maille :

Le paramètre a_p de la maille de type pérovskite est déterminé à partir d'un film de diffraction des rayons X obtenu à l'aide d'une chambre de Gandolfi qui, en imposant un mouvement quasi aléatoire au cristal dans le faisceau X, donne un cliché de diffraction semblable à celui d'une poudre. Les films, après avoir été développés, sont densitométrés à l'aide d'un scanner (KEJ LS-20) pour déterminer avec précision la position des raies de diffraction. Le paramètre de maille et le décalage du zéro sont affinés ensuite par moindres carrés.

Le tableau C II donne les paramètres de maille ainsi obtenus avec le nombre de raies prises en compte dans l'affinement et la dimension approximative de chaque cristal observé par microscopie électronique à balayage.

Tableau C II

Cristaux	paramètre de maille (Å)	nombre de raies	taille (µm x µm x µm)
A	4.283 (5)	5	150x150x150
B	4.2801 (5)	7	140x140x140
C	4.278 (2)	6	150x150x150
D	4.276 (2)	8	160x230x200
E	4.271 (4)	5	70x100x100
F	4.272 (1)	6	140x180x150
G	8.552 (1)	6	50x50x50

Le cristal G, d'aspect extérieur violet foncé, a un paramètre de maille double de celui des premiers cristaux. En effet, les clichés de précession obtenus pour ce cristal nous ont indiqué la présence d'une surstructure qui double le paramètre de maille pérovskite dans les trois directions. Cette phase va donc faire l'objet d'une étude particulière (parties C II et D IV).

Le coefficient d'absorption des rayons X pour la longueur d'onde employée (K_α du Fer-1.9373 Å) est important. Il est de 2700 cm^{-1} environ pour la stœchiométrie $K_{0.5}Ba_{0.5}BiO_3$ ce qui représente une atténuation de 50 % de l'intensité du faisceau incident à 2.5 µm de la surface. Les paramètres de maille que nous donnons ici ne seront donc représentatifs que de la surface du matériau.

3) Susceptibilité magnétique à basse température :

Appareillage :

Nous avons mesuré la susceptibilité magnétique alternative de nos 6 cristaux sur l'appareillage mis au point par J. L. Tholence au C.R.T.B.T..

Le principe du susceptomètre est fondé sur une mesure d'inductance mutuelle [58]. L'appareil comporte deux enroulements :

- l'un, primaire, d'excitation (300 spires/cm, i = 1 mA)
- l'autre, secondaire, comportant deux bobines montées en opposition-série, qui permet la mesure de la mutuelle inductance du circuit (2 x 2500 spires/cm).

Ce montage à "extraction", qui voit l'échantillon passer mécaniquement d'une position haute à une position basse dans l'enroulement secondaire, permet d'éliminer la réponse du circuit à vide en soustrayant le signal "bas" du signal "haut".

Le cryostat dans lequel est plongée la tige porte-échantillon est du type "I.L.L. orange".

Les courbes rapportées sur la figure C1 sont tirées de la mesure de l'inductance mutuelle du circuit (plus précisément de la composante en phase par rapport au signal d'excitation du primaire). Cette mesure est proportionnelle à la susceptibilité magnétique apparente χ' du matériau.

χ' est exprimée en unité électomagnétique par unité de volume. Pour cela un étalonnage de l'expérience a été effectué à l'aide d'une sphère d'indium dont le volume de 13 mm^3 est postulé supraconducteur dans sa totalité. La variation d'inductance mutuelle, à la température de transition supraconductrice de l'indium (Tc = 3.4 K) est alors prise équivalente à $-3/8\pi$ u.e.m./cm^3 (unité C.G.S).

Résultats :

Le refroidissement s'est fait dans un champ de 0.37 10^{-4} T. La fréquence était de 119 Hz. L'acquisition s'est faite lors de la remontée en température (25°/h).

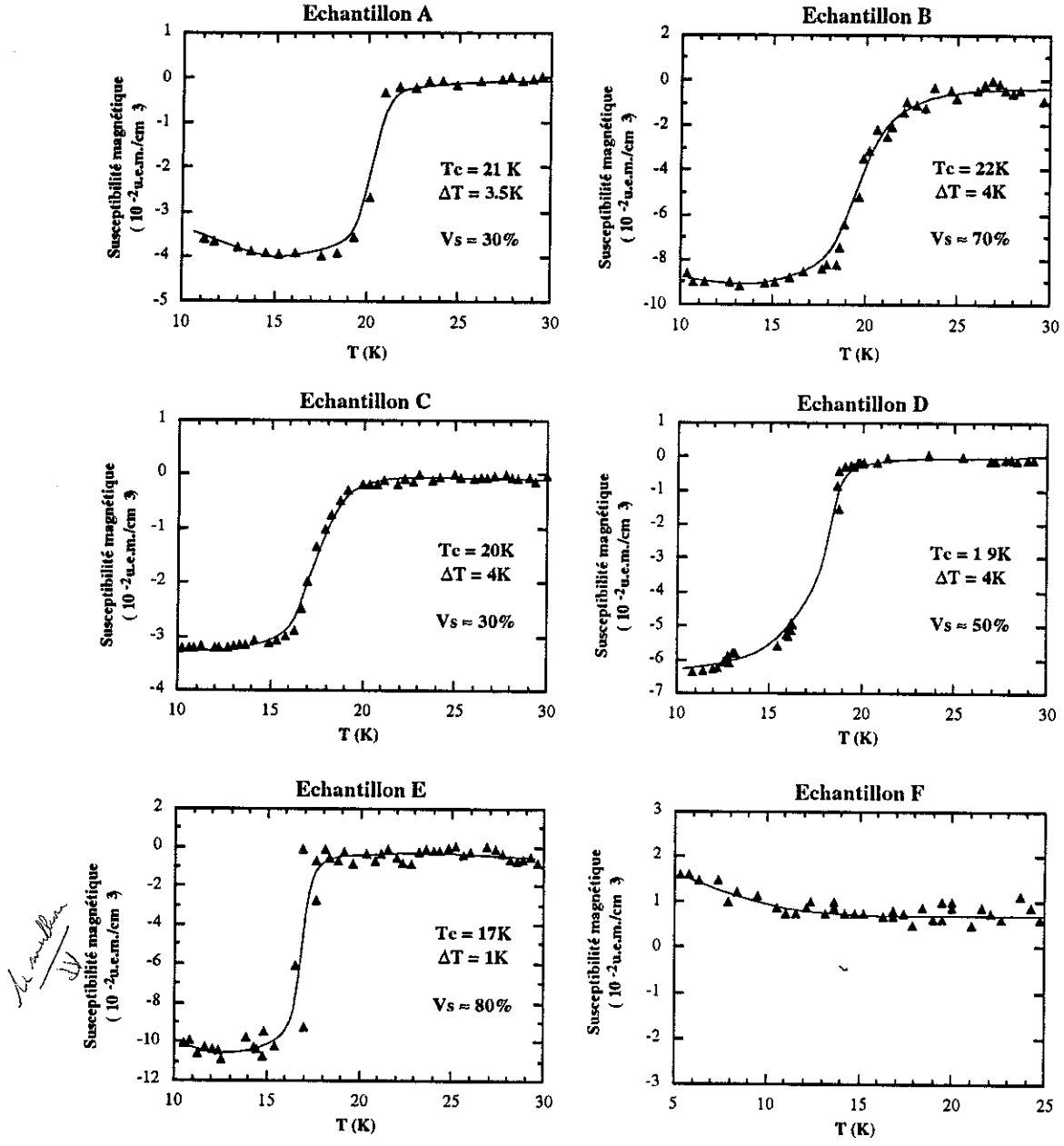


Figure C1 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour différents échantillons.

Remarque : les fractions supraconductrices que nous rapportons ne sont que des valeurs approchées de la fraction réelle car, d'une part, le volume des échantillons n'est pas

connu parfaitement et, d'autre part, nous supposons que les parties supraconductrices du cristal ont une forme sphérique.

Ces résultats ne nous ont pas permis de déduire les valeurs optimales des paramètres de croissance pour avoir les meilleures propriétés supraconductrices possibles. On constate en effet une grande diversité de comportement pour des cristaux issus d'un même bain (par exemple E et F). La largeur assez importante des transitions ($\Delta Tc \approx 4K$ sauf dans le cas de E (1K)) laisse à penser que les cristaux ne sont pas homogènes en composition. C'est pour cette raison que nous avons entrepris un dosage des éléments chimiques en surface et à l'intérieur de ces cristaux.

4) Dosage des éléments chimiques par microanalyse à dispersion d'énergie :

Acquisition et traitement des données de microanalyse :

Le dosage des éléments chimiques est réalisé sur le microscope électronique à balayage JEOL JSM 840 A du laboratoire. L'acquisition et le traitement des données se font par le programme d'analyse quantitative "Quantex (5.07)" de Kevex.

Les pourcentages massiques des éléments sont tirés des intensités des raies d'émission X consécutivement à l'excitation des niveaux d'énergie atomiques par le faisceau d'électrons du microscope.

Pour une tension d'accélération donnée des électrons, typiquement 15 kV, un spectre intensité/énergie des photons X est enregistré pendant une centaine de secondes. La discrimination en énergie est réalisée par une diode en silicium-lithium reliée à une chaîne de comptage multicanaux.

Après soustraction des pics de fuite et du bruit de fond, les intensités intégrées des raies K du potassium ($K\alpha_1$,$K\alpha_2$,$K\beta_1$), L du baryum ($L\alpha_1$,$L\alpha_2$, $L\beta_1$...) et M du bismuth (M_VN_{VI}, M_VN_{VII}, $M_{IV}N_{VI}$...) [59] sont extraites du spectre par déconvolution par des gaussiennes. Le rapport entre ces intensités et celles provenant d'échantillons standards mesurées dans les mêmes conditions permet, après corrections Z.A.F. des effets de matrice (numéro atomique, absorption et fluorescence [60]), de connaître les pourcentages massiques des différents éléments présents (précision inférieure à 1% dans les meilleurs cas).

Malheureusement, l'oxygène ne peut pas être quantifié convenablement à cause des problèmes d'absorption dans le matériau et au niveau du détecteur. Par ailleurs, le

modèle de correction Z.A.F. n'est pas bien applicable aux éléments légers. Néanmoins, on peut prendre l'oxygène en compte dans le traitement des données de microanalyse (car lui aussi participe aux effets de matrice) en associant à chacun des éléments un nombre d'oxygènes au prorata des valences cationiques. Ainsi, on associera à un atome K^+ un demi atome O^{2-} et à un atome Ba^{2+} un atome O^{2-}. En ce qui concerne l'atome de bismuth qui possède une valence formelle fonction du taux de potassium ($K_x^{1+} Ba_{1-x}^{2+} Bi^{4+x} O_3^{2-}$), nous prendrons un taux d'oxydation intermédiaire de 4.5 soit 9 atomes d'oxygène pour quatre atomes de bismuth (en fait, une légère modification du rapport bismuth/oxygène dans le programme de microanalyse n'a que très peu d'incidence sur le calcul du pourcentage massique des cations).

Résultats :

Analyse préliminaire de l'extérieur des échantillons :

Dans un premier temps, nous avons analysé la composition de la surface des cristaux (celle qui se présentait). L'épaisseur sondée correspondant à la "poire" d'émission X est de l'ordre du µm. Les cristaux sont lavés préalablement, pendant quelques secondes, dans une solution d'acétone, d'alcool et d'eau soumise à des ultrasons. Le dosage quantitatif du potassium, du baryum et du bismuth est réalisé à partir de références internes au programme de Kevex. Les pourcentages massiques sont donnés normalisés à 100% par le programme. Les pourcentages en nombre (tirés des pourcentage massiques) et le taux $x = K/(Ba+K)$ sont donnés dans le tableau C III. Chaque résultat est la moyenne de trois acquisitions géographiquement différentes (surface balayée environ 10 μm^2 pour une acquisition).

Pour l'échantillon B nous avons obtenu une variation importante de la composition suivant le point où s'effectuait l'analyse (écart-type important). La valeur de x n'est donc qu'une valeur moyenne peu représentative.

Par ailleurs, on constate dans ce tableau que l'échantillon F présente un taux de dopage très différent des autres échantillons. Ceci pourrait expliquer pourquoi F n'est pas supraconducteur.

Ces résultats révèlent également un déficit anormal du bismuth par rapport aux autres éléments. Plusieurs causes, inhérantes à la méthode de quantification, peuvent être avancées pour expliquer les différences observées :

- la surface n'est pas plane ce qui induirait des variations d'intensité.

- l'échantillon n'est pas parfaitement débarrassé des phases parasites qui recouvriraient sa surface (traces d'oxyde de potassium par exemple).
- les témoins du programme d'analyse seraient inexacts.

Afin de remédier à ces différents problèmes, nous avons, d'une part, poli les cristaux afin d'obtenir des surfaces planes et propres et, d'autre part, nous avons utilisé pour les dosages des témoins d'analyse mesurés sur des composés bien définis.

Tableau C III

Tension d'accélération 20 kV

Temps d'acquisition 100 s

Courant électronique 450 pA environ

Temps mort du détecteur 25 %

Corrections Z.A.F sans standard

Résultats normalisés à 100%

Echantillon	% K	% Ba	% Bi	x
A	20 (1)	33 (1)	46.0 (1)	0.38 (2)
B	19 (6)	37 (7)	43 (1)	0.35 (2)
C	26.1 (8)	30 (1)	43.9 (7)	0.36 (2)
D	26.6 (7)	29.3 (5)	44.1 (4)	0.39 (1)
E	27.2 (2)	27 (1)	46 (1)	0.41 (1)
F	14.4 (4)	44 (1)	41 (1)	0.25 (1)

Préparation des échantillons :

Les cristaux sont enrobés dans de la résine en étant maintenus au fond du moule par un adhésif. Ils sont ensuite polis avec des pâtes diamant dont les granulométries sont choisies de plus en plus fines (jusqu'au $1/10^{ème}$ de µm). Les cristaux sont attaqués en profondeur (jusqu'à la moitié de l'épaisseur environ) ; cette étape est très délicate à cause de la petitesse des échantillons (A et C ont été perdus). La surface ainsi obtenue est alors recouverte d'une couche conductrice en carbone de quelques nanomètres d'épaisseur pour assurer l'évacuation des charges électriques. Les éléments témoins sont polis et carbonés dans des conditions identiques.

Analyse de l'intérieur des cristaux :

Nous avons effectué un ensemble d'acquisitions à plusieurs endroits de la surface de nos échantillons. Pour chaque zone analysée d'un même cristal, nous avons réalisé cinq acquisitions distantes les unes des autres de 1 à 2 µm. Les paramètres expérimentaux de cette analyse sont donnés dans le tableau C IV.

Les pourcentages massiques moyennés sur les 5 points ainsi que le taux x et le rapport (K+Ba)/Bi correspondant sont donnés, pour chaque cristal, dans les tableaux C V à C VIII. Le rapport (K+Ba)/Bi permet de signaler toute anomalie de composition. Lorsqu'il est proche de 1, il confirmerait que le dopage en potassium s'effectue effectivement sur le site A de la pérovskite (à condition qu'il n'y ait pas de substitution Ba/Bi).

Le taux de potassium x et le rapport (K+Ba)/Bi ont été calculés à partir des pourcentages atomiques déduits des pourcentages massiques.

Par ailleurs, nous avons réalisé, dans les mêmes conditions d'analyse, des profils de concentration (pas inférieur à 10 µm) à la surface de certains de nos échantillons.

Les photographies des différents cristaux prises au microscope électronique à balayage (image en électrons rétrodiffusés sensible au contraste de numéro atomique) sont données sur les figures C2 à C5. Sur chacune, nous avons indiqué les différentes zones étudiées (comprenant 5 points d'analyse). D'autre part, nous y avons porté les directions dans lesquelles les profils de concentration avaient été mesurés. Sur les figures C4, C6 et C8 nous avons tracé ces profils, le zéro de l'abscisse correspondant au centre du cristal. La surface de l'échantillon B étant très fracturée, nous n'avons pas pu faire de profil de concentration.

Tableau C IV

Tension d'accélération : 15 kV

Temps d'acquisition : 100 s

Courant : 550 pA environ

Temps mort du détecteur : 25 %"

Correction Z.A.F avec standards.

Standards et fenêtres d'intégration :

Potassium : KYF_4 : 3.03 keV-3.80 keV

Baryum: $BaPbO_3$: 4.20 keV-5.34 keV

Bismuth : Bi_2CuO_4 : 2.09 keV-3.80 keV

Déconvolution gaussienne

Tableau C V : Echantillon B

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	2.9 (3)	27.8 (6)	53 (1)	0.27 (3)	1.1 (1)
2	2.9 (3)	26.6 (4)	53 (1)	0.27 (3)	1.05 (9)
3	3.9 (5)	23.1 (3)	57.3 (7)	0.37 (4)	1.0 (1)
4	3.9 (8)	22.5 (4)	57 (2)	0.38 (6)	1.0 (2)
5	4.3 (5)	21.4 (4)	57.0 (9)	0.41 (4)	1.0 (1)

Tableau C VI : Echantillon D

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	2.6 (4)	28.7 (2)	54.9 (7)	0.24 (3)	1.05 (9)
2	3.4 (5)	27.5 (5)	55.0 (7)	0.30 (3)	1.1 (1)
3	4.4 (1)	23.6 (3)	57.5 (6)	0.40 (1)	1.0 (1)

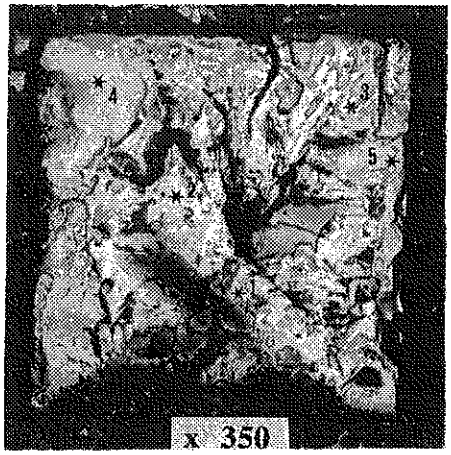


Figure C2 : Echantillon B

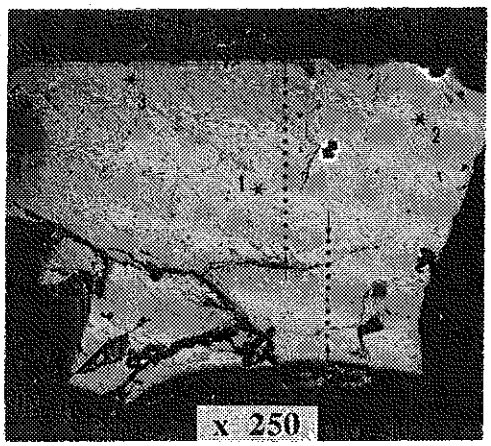
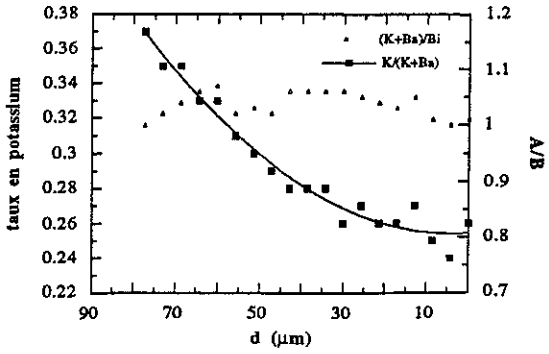


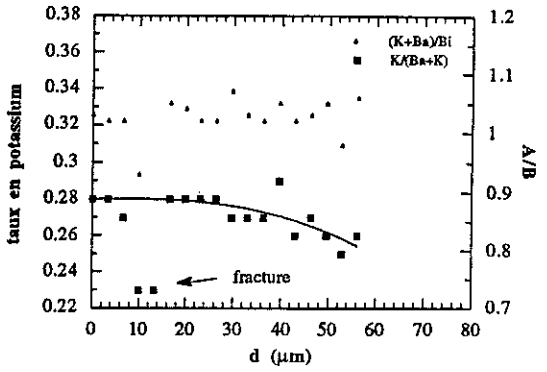
Figure C3 : Echantillon D

Tableau C VII : Echantillon E

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	3.5 (5)	24.5 (2)	59 (1)	0.34 (4)	1.0 (1)
2	3.9 (6)	23.5 (3)	60 (1)	0.37 (4)	0.9 (1)
3	4.1 (5)	24.0 (4)	56.9 (9)	0.38 (4)	1.0 (1)
4	4.1 (6)	23.8 (6)	58 (2)	0.38 (5)	1.0 (1)
5	4.4 (2)	22.6 (4)	59.0 (5)	0.41 (2)	0.98 (5)



Zone 1



Zone 2

Figure C4 : Profils de concentration de l'échantillon D

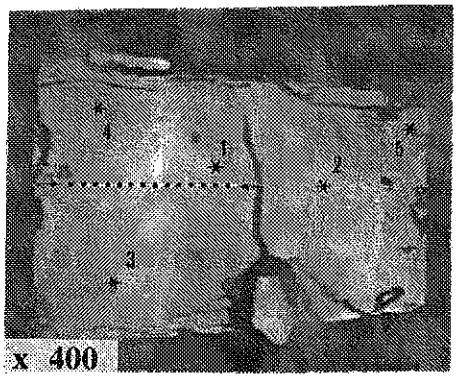


Figure C5 : Echantillon E

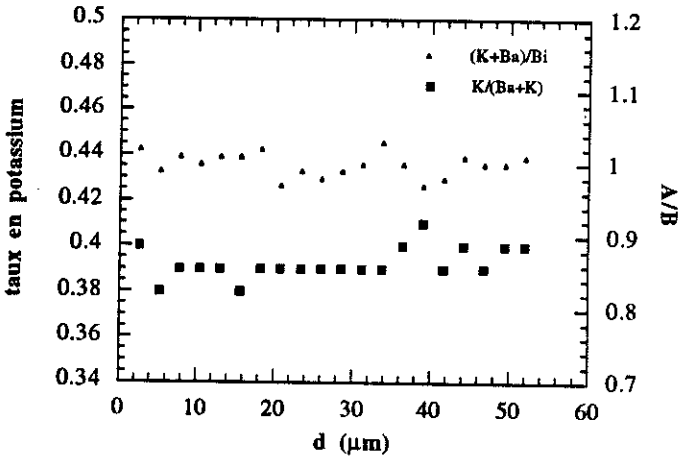


Figure C6 : Profil de concentration de E

Tableau C VIII : Echantillon F

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1 *	2.67 (7)	28.2 (3)	50.4 (5)	0.25 (1)	1.13 (4)
2 *	3.32 (8)	28.9 (3)	53.5 (5)	0.29 (1)	1.15 (4)
3 *	3.18 (5)	27.0 (3)	50.6 (5)	0.29 (1)	1.15 (3)
4 *	3.33 (9)	26.9 (3)	53.6 (5)	0.30 (1)	1.10 (4)
5	3.3 (2)	26.1 (3)	55 (1)	0.31 (2)	1.04 (6)
6 *	3.8 (1)	27.1 (3)	55.1 (6)	0.33 (1)	1.11 (4)
7	3.7 (7)	24.6 (2)	57.1 (6)	0.34 (5)	1.0 (1)
8	3.9 (1)	24.2 (2)	57 (1)	0.36 (1)	1.02 (4)

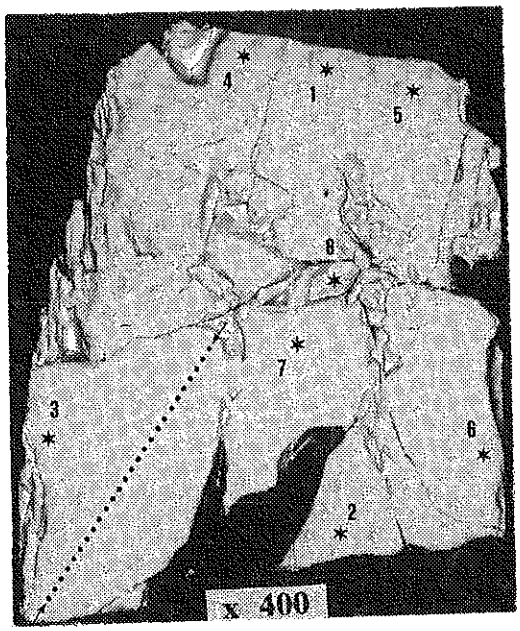


Figure C7 : Echantillon F

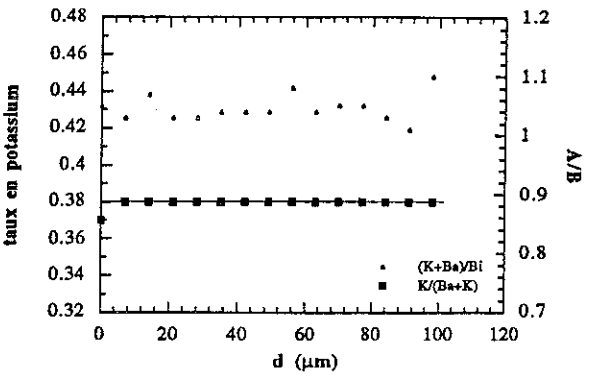


Figure C8 : Profil de concentration de F

5) Discussion :

Sauf pour certaines zones de l'échantillon F marquées d'une étoile *, nous constatons que le rapport (Ba+K) / Bi est égal à 1, compte tenu des déviations standards. Ceci n'est pas la preuve, comme nous le verrons au chapitre D, que le potassium est entièrement situé sur le site du baryum, mais est en accord avec une formulation du type ABO_3.

En ce qui concerne l'échantillon F, seul cristal étudié non supraconducteur, certaines zones présentent un taux en potassium proche de celui des autres échantillons (en particulier dans la zone balayée). Par contre au bord du cristal, on note des différences importantes :

- le taux x est plus faible
- le rapport (Ba+K)/Bi est supérieur à 1.

Cette dernière valeur pourrait indiquer l'existence d'impuretés, d'un autre type d'arrangement atomique ou d'une répartition différente des cations K, Ba et Bi sur les sites A et B de la pérovskite.

Les analyses effectuées sur des échantillons polis nous ont montré que les cristaux pouvaient présenter des variations importantes de concentration en potassium. Bien que le nombre de cristaux étudiés soit insuffisant pour tirer des conclusions générales, il semble

qu'en cas d'inhomogénéité le taux de substitution diminue lorsqu'on va vers le centre du cristal *(figure C4 zone 1 et figure C9)*. Dans le cas de D, la figure C4 montre une variation continue, d'autant moins rapide qu'on s'approche du coeur du matériau. Sur l'échantillon B (figure C2) nous avons observé une frontière nette entre deux zones de couleurs différentes (noire et bleue). La zone bleue correspond à une valeur de $x \approx 0.38$. Cette valeur est proche de celle que nous avions obtenue pour cet échantillon avant polissage ($x \approx 0.35$). La même remarque s'applique au profil 1 de l'échantillon D *(figure C4)*.

La variation du taux de potassium du coeur vers l'extérieur des cristaux est probablement liée à une évolution dans le temps des caractéristiques chimiques du bain ; on n'a pas pu maîtriser cette évolution en jouant sur des paramètres tels que la durée de l'expérience ou le volume du bain (B et D sont autant inhomogènes), la valeur du courant (E semble homogène alors que D est inhomogène)...

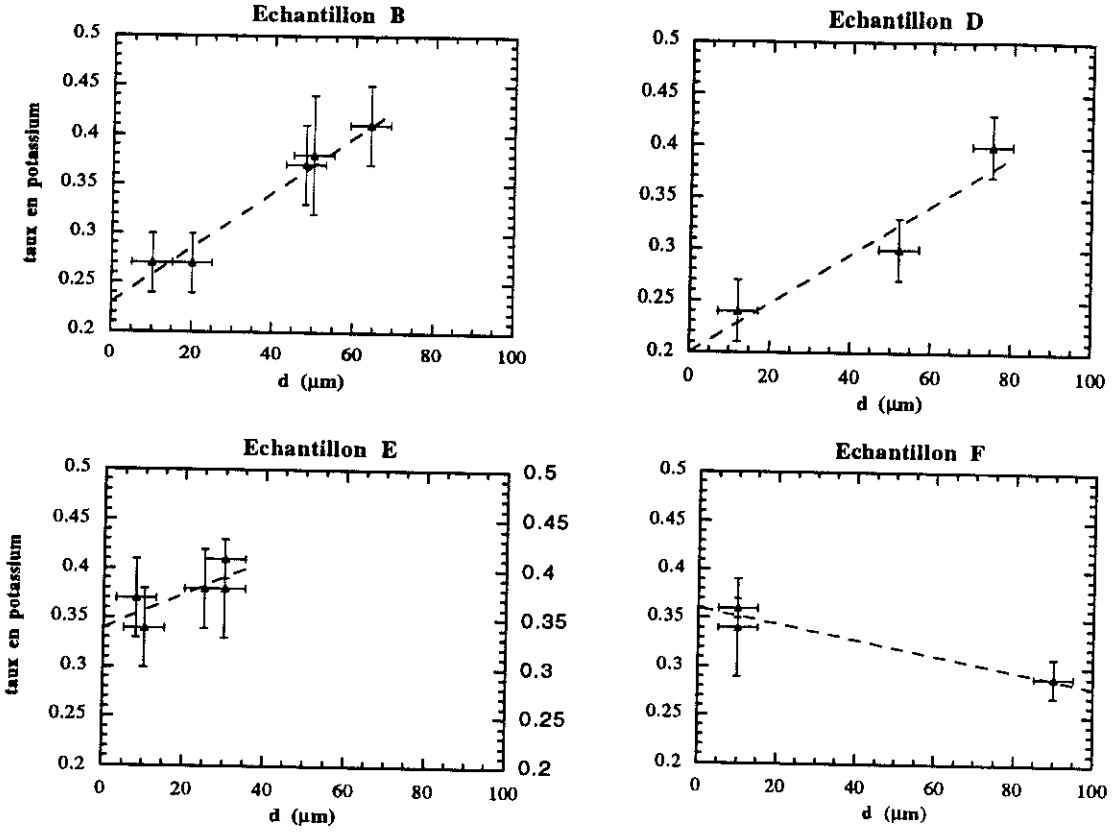


Figure C9 : Concentration en potassium mesurée en différents points des cristaux B, D, E et F (l'origine des abscisses est au centre du cristal).

Quelques cristaux néanmoins paraissent homogènes au moins dans certains plans, comme semblerait indiquer le profil de l'échantillon E *(figure C6)*. Ceci pourrait expliquer que la transition supraconductrice soit nettement plus étroite pour l'échantillon E ($\Delta Tc \approx 1K$) que pour les autres ($\Delta Tc \approx 4K$). La mesure de la largeur de la transition

supraconductrice en susceptibilité alternative semble donc être une méthode non destructive satisfaisante pour tester l'homogénéité des cristaux en volume, à condition qu'ils ne contiennent pas de phase non supraconductrice.

Du fait de l'inhomogénéité des cristaux et en particulier de la connaissance incomplète de leur composition à l'intérieur, il est difficile d'établir une courbe $Tc = f(x)$. Cependant les valeurs obtenues pour B, D et E, de composition bien caractérisée, restent inférieures à celles rencontrées dans la littérature pour des taux semblables en potassium *(figure B4 [9])*. Ceci peut être attribué à la présence d'un peu de sodium, présent comme impureté dans le KOH utilisé pour la préparation de ces cristaux, et mis en évidence par une analyse à la microsonde (description au chapitre C II).

II - CARACTERISATION DE LA NOUVELLE PHASE K-Na-Ba-Bi-O

1) Introduction :

Les cristaux aux reflets violets (G) ont été caractérisés par analyse chimique. Comme il s'agissait d'une nouvelle phase, nous avons voulu connaître précisément les éléments qui entraient dans sa composition et leurs proportions respectives. Pour cela, nous avons effectué les dosages par microanalyse à dispersion de longueurs d'onde.

2) La microsonde :

Description de la méthode de dosage :

Dans son principe, la méthode de dosage de la microsonde est similaire à celle de la microanalyse mais les raies de fluorescence sont données non pas par un système à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Xrays.) mais par un dispositif à dispersion de longueur d'onde (Wavelength Dispersive Xrays). Pour cela, plusieurs cristaux analyseurs, dont les distances interréticulaires d sont adaptées aux différents domaines spectraux, permettent par réflexion de discriminer en énergie les photons X. Dans le tableau C IX, nous donnons les différents cristaux employés dans notre problème pour détecter l'émission des éléments et la distance interréticulaire correspondante :

Tableau C IX

Elément	Radiation	Cristal	d (Å)
Oxygène	K_α	Multicouche diamant/SiO_2 (PC1)	30
Potassium	K_α	Pentaérythritol (PET)	4.37
Strontium	L_α	Phtalate acide de thallium (TAP)	12.875
Baryum	L_α	Pentaérythritol (PET)	4.37
Bismuth	M	Pentaérythritol (PET)	4.37

Après acquisition des pics de fluorescence désirés, les données sont traitées par le programme "PAP" similaire au programme "Quantex" de microanalyse (calcul des ratios, corrections Z.A.F.,...). Ici cependant la valeur de l'intensité d'une raie est prise au

maximum du pic au lieu d'être une donnée intégrée comme c'est le cas en spectrométrie E.D.X. [60].

Avantages de la microsonde :

La bonne résolution en énergie (5 à 50 eV au lieu de plus de 100 eV en E.D.X.) et la présence de multiples harmoniques, qui sont propres à ce type de spectrométrie, permettent dans certains cas de lever des ambiguités sur la présence ou non d'un élément.

Contrairement à la microanalyse, un tel dispositif à dispersion associé à un compteur à gaz permet de doser les éléments légers de façon satisfaisante. D'une part, parce que le signal de comptage autorisé par un détecteur à gaz est plus important (plusieurs milliers de coups par seconde contre un millier environ pour la diode en silicium-lithium) et d'autre part, parce que les longueurs d'onde élevées ne sont pas fortement absorbées à la surface du détecteur comme c'est le cas pour la diode solide.

3) Résultats :

Cette étude a révélé que les cristaux G contenaient du sodium en plus des cations Ba, K, et Bi. Une analyse sur trois points (à la surface d'un cristal et à l'intérieur de 2 cristaux polis) a donné les résultats figurant dans le tableau C X. Pour comparaison nous avons indiqué, dans le même tableau, les compositions obtenues sur les cristaux B, D et F polis (chapitre C I). On voit que sur ces derniers le taux de sodium est plus faible que sur les cristaux de type G.

Le sodium provient vraisemblablement des impuretés contenues dans les composants du bain et particulièrement du sel de KOH qui contient 0.5% de Na.

La détermination de la structure de cette phase, non supraconductrice, fait l'objet du chapitre D III.

Tableau C X

Zone	Na % m	K % m	Ba % m	Bi % m	K/(Ba+K)	(Ba+K)/Bi
G (surface)	1.1	1.8	33.6	50.3	0.16	1.21
G (centre)	1.1 (1)	2.07 (2)	27.8 (5)	46.4 (4)	0.21 (2)	1.15 (7)
G (centre)	1.1 (1)	2.1 (2)	28.5 (5)	48.3 (4)	0.21 (2)	1.13 (7)
B (centre)	0.45 (4)	2.4 (2)	29.0 (5)	54.2 (5)	0.22 (2)	1.05 (6)
B (bordure)	0.24 (2)	4.0 (3)	24.6 (4)	57.8 (5)	0.36 (2)	1.02 (7)
D (centre)	0.57 (5)	2.5 (2)	29.4 (5)	53.2 (5)	0.25 (2)	1.03 (6)
F (centre)	0.32 (3)	3.6 (3)	25.2 (4)	56.7 (5)	0.33 (2)	1.02 (7)
F (bordure)	0.60 (6)	2.9 (2)	28.9 (5)	52.6 (5)	0.26 (2)	1.13 (7)

III - ETUDE DU TAUX DE POTASSIUM DANS LES CRISTAUX $K_xBa_{1-x}BiO_{3-\delta}$ PREPARES PAR FLUX

Compte tenu des problèmes d'homogénéité importants rencontrés dans les cristaux préparés par électrochimie, nous nous sommes intéressés à des échantillons préparés par une méthode plus classique, la méthode de flux, et nous les avons caractérisés.

1) Préparation :

Echantillons faiblement dopés ($x < 0.10$) :

Les cristaux faiblement dopés proviennent de deux sources :

La première série d'échantillons a été préparée par L. Schneemeyer (AT & T Bell Laboratories) [12] selon la méthode décrite au paragraphe B III p. 24 (cristaux H).

La deuxième série d'échantillons (cristaux I) a été préparée au Laboratoire par P. Strobel de la manière suivante :

Un mélange constitué, d'une part, de KOH (4.748 g) et de K_2CO_3 (1.136 g) dans la proportion eutectique et, d'autre part, de $Ba(OH)_2$-$8H_2O$ (6.158 g) et de Bi_2O_3 (4.648 g) est introduit dans un four préalablement porté à la température de 520°C. Le mélange des poudres devient rapidement fondu et au bout de quelques minutes, à cause, semble-t-il, de l'évaporation de l'eau de la potasse, le bain se solidifie partiellement. L'expérience est cependant poursuivie à cette température et, après 12 heures, on note au fond du creuset la présence de petits cristaux cubiques et noirs (quelques centaines de µm).

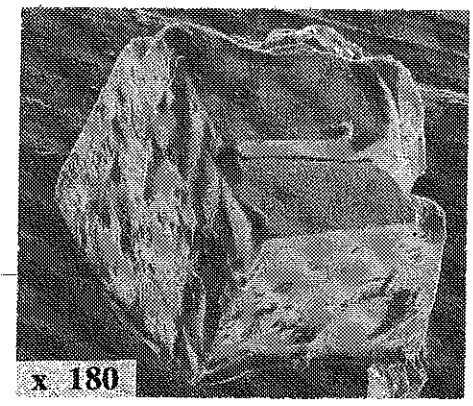


Figure C10 : Photo du cristal H

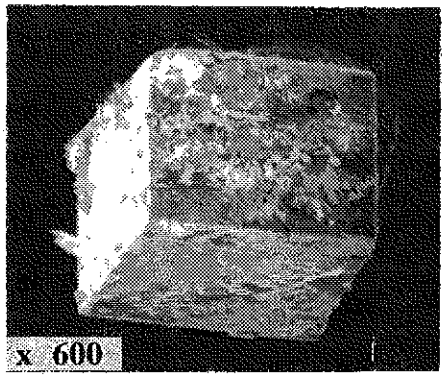


Figure C11 : Photo du cristal I

Echantillons fortement dopés ($x > 0.10$) :

Ces cristaux nous ont tous été fournis par J. Marcus et C. Fillipini du L.E.P.E.S. [56].

Ils ont été synthétisés à partir d'un mélange de KOH, $Ba(OH)_2$-$8H_2O$ et Bi_2O_3 porté à une température de 430°C, très supérieure à la température de fusion du mélange (200°C). La montée en température se fait par étapes en étant progressivement ralentie : 100°/h de 20°C à 100°C, 10°/h de 100°C à 200°C et 3°/h de 200°C à 430°C. Quand la température de 430°C est atteinte, la préparation est alors refroidie, jusqu'à l'ambiante, très lentement (- 3°/h) de façon à respecter au mieux l'équilibre thermodynamique. La croissance des cristaux se produit à l'interface du "flux" et de l'air.

Trois préparations, dont les caractéristiques sont rapportées dans le tableau C XI, ont été étudiées.

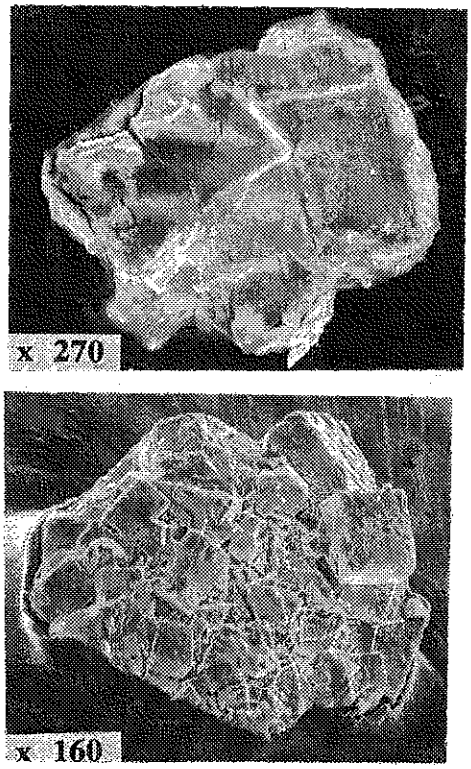
Tableau C XI

Préparation	K/Ba/Bi	$KOH/Ba(OH)_2$-$8H_2O/Bi_2O_3$	Creuset
J	1750/50/100	14.307g/2.3g/3.392g	ZrO_2
K	416/25/100	4g/1.517g/4.48g	ZrO_2
L	3503/50/100	10g/0.8g/1.85g	Pt

Les cristaux qui nous intéressent sont séparés du flux de couleur jaunâtre (riche en potassium et en bismuth) et sont lavés à l'eau et à l'alcool. Les cristaux présentent tous un aspect extérieur noir mais, d'une préparation à l'autre, leur forme et leur taille varient :

- dans J, les cristaux sont de forme plutôt cubique et la dimension des arêtes atteint 100 µm (*figure C12a*)
- dans L, les cristaux sont en majorité sous forme de plaquettes et leur taille est plus petite (50 µm x 50 µm x 10 µm). Le plus souvent ces cristaux sont mâclés (imbrications simples ou multiples) (*figure C12c*).
- dans K, les deux morphologies de cristaux sont rencontrées (*figure C12b*)..

Les caractérisations (dosage chimique et mesure de susceptibilité) qui sont rapportées par la suite pour les échantillons fortements dopés n'ont pas été effectuées sur des cristaux isolés comme dans la partie I, mais sur des agglomérats de cristaux montrés sur les photos figure C12.



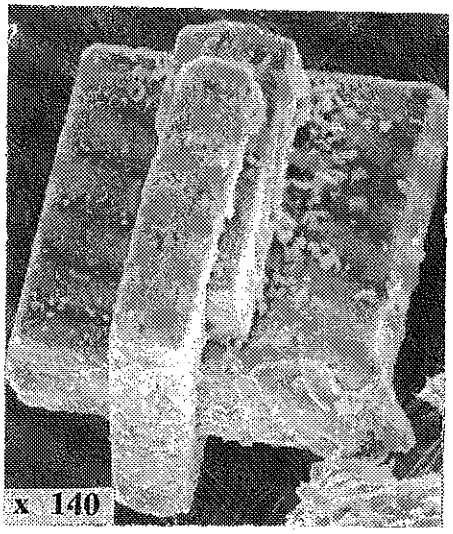


Figure C12: Cristaux étudiés :
a) agglomérat de cristaux J
b) agglomérat de cristaux K
c) cristaux L

2) Mesures de susceptibilité magnétique alternative :

Appareillage :

Nous avons mesuré l'aimantation de nos échantillons (en alternatif) sur le susceptomètre de J. Marcus. La mise au point de cet appareil ayant fait l'objet d'une partie de notre travail, nous le décrirons plus en détail dans le chapitre E.

Résultats :

Une mesure de susceptibilité alternative à basse température sur les échantillons faiblement dopés en potassium H et I a confirmé l'absence de supraconductivité dans cette zone de dopage (*figure C13a.*).

De la même façon, les échantillons J et L ne sont pas supraconducteurs.

La figure C13b donnant la variation de la susceptibilité alternative χ' en fonction de la température pour les cristaux K montre qu'ils sont supraconducteurs (Tc onset $\approx$ 30 K). La largeur de la transition est très importante ($\approx$ 20 K). Ceci suggère des problèmes d'homogénéité similaires à ceux rencontrés pour les cristaux préparés par

électrocristallisation. Cependant, il ne faut pas oublier que cette mesure a été faite sur un ensemble de petits cristaux.

Pour essayer de préciser ces problèmes d'homogénéité nous avons été amenés à polir les échantillons et à les analyser par E.D.X.

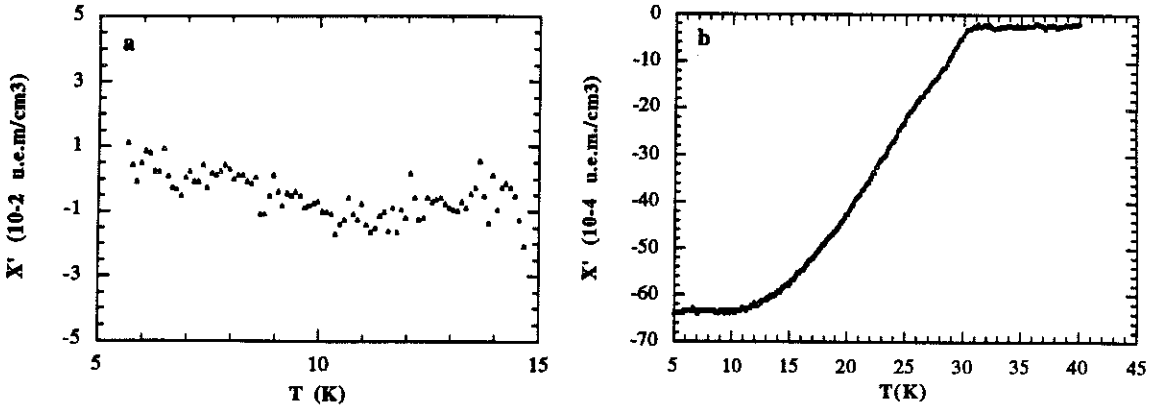


Figure C13 : Susceptibilité alternative mesurée :
a) sur un échantillon I
b) sur un échantillon K

3) Dosage des éléments chimiques :

Introduction :

Les microanalyses des échantillons préparés par flux ont été réalisées dans des conditions identiques à celles des échantillons préparés par électrocristallisation. Cependant, les raies d'émission X des témoins, L pour le bismuth et M pour le baryum, ont été tirées cette fois de l'oxyde $BaBiO_3$ au lieu des oxydes $BaPbO_3$ et Bi_2CuO_4. En effet la précision de l'analyse est d'autant meilleure que la structure et les éléments constituant les standards sont proches du composé étudié. En ce qui concerne l'élément potassium, le même standard KYF_4 a été retenu.

Le composé $BaBiO_3$ a été préparé à partir d'un mélange de poudres de Bi_2O_3 et $BaCO_3$ porté à une température de 1100 °C pendant 6h puis refroidi lentement (-20°/h) jusqu'à 400°C avant l'arrêt du four. Un creuset et un couvercle en zircone ont été utilisés pour éviter la contamination possible dans le cas d'un ensemble en platine.

La préparation de KYF_4 est décrite dans la référence [61].

L'observation systématique d'une sous-stœchiométrie en bismuth dans les premières analyses de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ obtenu par "flux" nous a amenés à contrôler la qualité de l'oxyde $BaBiO_3$ utilisé comme référence. Pour cela, nous avons utilisé la microsonde électronique CAMECA SX50 du Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques de St Martin d'Hères dont nous avons décrit le fonctionnement au paragraphe C II. Nous avons analysé la composition de $BaBiO_3$ au même endroit où nous avions enregistré les raies X de référence du baryum et du bismuth.

Analyse du composé de référence $BaBiO_3$ sur microsonde :

Nous avons pu détecter la présence d'impuretés de strontium bien que les pics de fluorescence K et L de cet élément soient très proches en énergie des pics L et M du bismuth. Par contre, en E.D.X. ces pics ne sont pas résolus.

La photo ci-dessous *(figure C14)*, prise en électrons rétrodiffusés, fait apparaître des structures striées, alternativements claires et foncées, dont l'épaisseur varie :

- dans la zone A elles ont une épaisseur d'environ 7 µm.
- dans la zone B elles sont plus fines (moins de 1 µm).

Les pourcentages massiques des différents éléments sont mesurés dans la zone A et dans la zone B pour deux types de grossissements. Les résultats sont rapportés dans le tableau C XII. Les pics de référence de l'oxygène, du strontium et du baryum sont mesurés préalablement sur des sulfates et le pic de référence du bismuth sur du métal pur (provenance Bureau de Recherche Géologique et Minière). La tension d'accélération et le courant des électrons excitateurs sont respectivement de 15 kV et 40 pA.

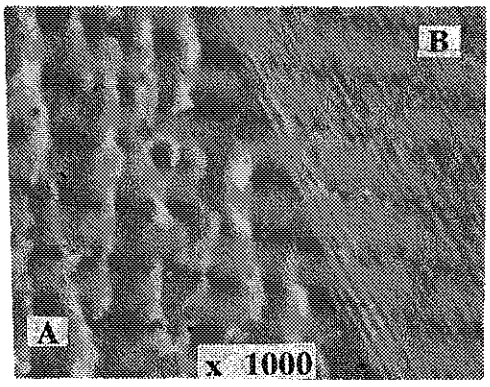


Figure C14 : Image d'un cristal de $BaBiO_3$ en électrons rétrodiffusés

Tableau C XII

		surface balayée	% pds. O	% pds. Sr	% pds. Ba	% pds. Bi	total
1	Zone A	40 µm x 30 µm	13.4 (8)	0.6 (11)	31.3 (6)	54.4 (9)	99.7
2	Zone A-partie claire	1 µm x 1 µm	12.6 (9)	1.2 (9)	27.2 (6)	59.2 (8)	100.2
3	Zone A-partie foncée	1 µm x 1 µm	13.5 (8)	0.4 (11)	33.9 (6)	52.5 (9)	100.3
4	Zone B	40 µm x 30 µm	13.5 (8)	0.6 (11)	31.6 (6)	54.5 (9)	100.2
5	Zone B	1 µm x 1 µm	13.4 (8)	0.7 (10)	31.3 (6)	54.1 (9)	99.5
6	$BaBiO_3$ théorique	----------	12.2	0	34.8	53.0	100

Pour une grande surface d'analyse (lignes n°1 et n°4) les zones A et B présentent des compositions presque identiques, où la quantité de bismuth est légèrement supérieure à celle correspondant à $BaBiO_3$ (ligne n°6).

Dans la partie foncée de la zone A on retrouve la composition $BaBiO_3$ aux erreurs expérimentales près (ligne n°3). Par contre, dans la partie claire on mesure un taux de bismuth plus élevé (ligne n°2). Ces observations expliquent ainsi les différences de contraste de numéro atomique que donne l'image en électrons rétrodiffusés.

Bien qu'on ne puisse pas mettre en évidence $BaBiO_3$ stœchiométrique dans la zone B (ligne n°5), la taille de la sonde étant comparable à l'épaisseur des fines aiguilles, on peut raisonnablement imaginer une structure en feuillets semblable à celle trouvée en A mais dont l'orientation serait différente comme l'illustre la figure C15.

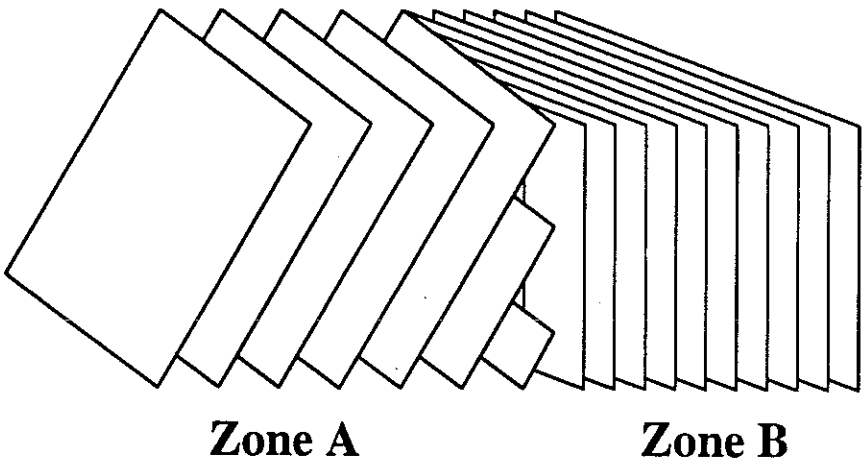


Figure C 15 : Schéma de la morphologie observée sur $BaBiO_3$ (zone B)

Ces données établissent clairement que le composé $BaBiO_3$, à l'endroit où il est analysé, possède une surstœchiométrie en bismuth (Ba/Bi = 0.88).

Désormais, aux pics de référence du bismuth et du baryum enregistrés par E.D.X sur l'étalon seront affectées les compositions déterminées par W.D.X. (13.4 % d'oxygène, 31.4 % de baryum et 54.4 % de bismuth).

Les quantités de baryum et de bismuth dans les composés $BaPbO_3$ et Bi_2CuO_4, utilisés comme étalons lors des premiers dosages, ont pu être déterminées. Les pourcentages massiques sont en bon accord avec ceux calculés à partir de la formule chimique (valeur entre crochets) :

- baryum dans $BaPbO_3$: 33.9 (7) % [34.9 %]
- bismuth dans Bi_2CuO_4 : 78.3 (8) % [76.6 %]

Remarque : afin que les corrections Z.A.F., tenant compte des interactions entre les différentes intensités des raies de fluorescence, puissent être appliquées au mieux aux spectres de $BaPbO_3$ et Bi_2CuO_4, les pics de fluorescence du plomb, dans un cas, ou du cuivre, dans l'autre cas, ont été préalablement enregistrés comme témoins.

Dosage des éléments chimiques :

Echantillons faiblement dopés en potassium :

Nous avons effectué une série de dosages ponctuels par E.D.X. à la surface de 7 cristaux polis faiblement dopés. Les premiers cristaux, préparés par P. Strobel (cristaux H1 et H2) ont été polis et analysés en neuf points. Quatre autres cristaux, préparés par L. Schneemeyer (cristaux I1, I2, I3, I4) ont aussi été étudiés ponctuellement (5 points de mesure). Ces derniers ont fait l'objet d'une attention particulière puisqu'une détermination structurale a été réalisée sur un cristal de la même famille. Un profil a, par ailleurs, été effectué sur un autre cristal de ce même bain (I5).

En ce qui concerne les cristaux I, outre le changement des témoins, plusieurs modifications ont été apportées dans la procédure de microanalyse *(Tableau C XIII)* par rapport au paragraphe I :

- le temps de comptage passe 100 s à 200 s afin d'augmenter la statistique sur les raies d'émission, peu intenses, du potassium.

- la surface polie des échantillons n'est plus recouverte d'une fine couche de carbone. L'évacuation des charges électriques est alors assurée par le dépôt d'une laque conductrice sur le bord du cristal. On s'affranchit ainsi de l'absorption due à la couche de carbone. Cette procédure nécessite évidemment d'enregistrer, à nouveau, les standards débarrassés de tout dépôt.
- les pics sont traités en mode référence au lieu d'être traités en mode gaussienne. En effet, à cause de la superposition de la raie d'émission $K\alpha_1$ du potassium aux raies d'émission M_IN_{II}, $M_{II}N_{IV}$ et M_IN_{III} du bismuth la déconvolution est problématique, les intensités de ces raies étant comparables.

Tableau C XIII

Tension d'accélération : 15 kV
Temps d'acquisition : 200 s
Courant électronique : 550 pA environ
Temps mort du détecteur : 25 %
Correction Z.A.F avec standards

Standards et fenêtres d'intégration :
Potassium : KYF_4 : 3.03 keV-3.80 keV
Baryum: $BaBiO_3$ (corrigé) : 4.20 keV-5.34 keV
Bismuth : $BaBiO_3$ (corrigé) : 2.09 keV-3.80 keV
Déconvolution référence

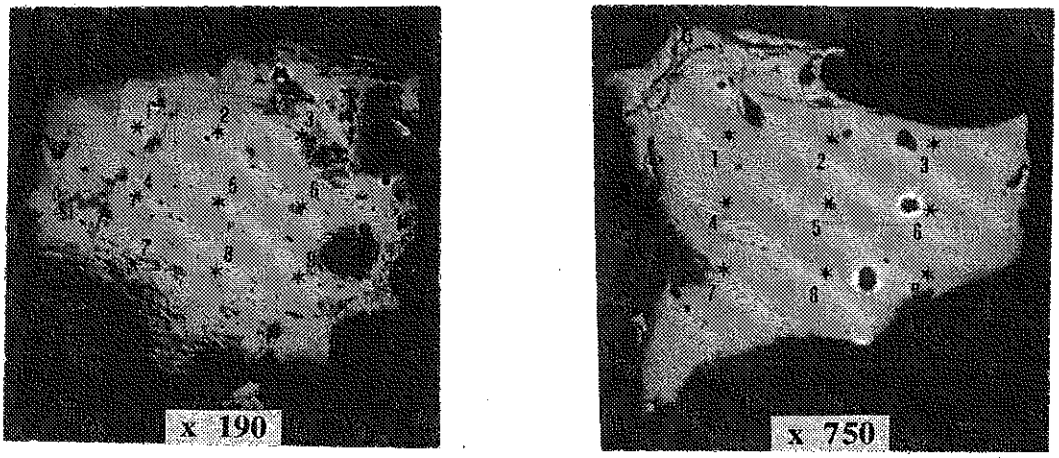


Figure C16 : Photo de la surface analysée des échantillons H1 et H2

Tableau C XIV: Composition moyenne (9 points) dans H1 et H2

Echantillon	K/(K+Ba)	(K+Ba)/Bi
H1	0.10 (1)	0.96 (4)
H2	0.06 (1)	0.92 (4)

Le tableau C XIV montre que la composition est homogène sur la surface d'un plan (figure C16) d'un cristal H. L'écart-type calculé entre les valeurs des différents points est du même ordre de grandeur que la déviation standard donnée par la statistique de comptage (≈ 0.1 sur x et ≈ 0.3 sur (K+Ba)/Bi). Par contre, on constate des variations de composition entre H1 (x ≈ 0.06 (1)) et H2 (x ≈ 0.1 (1)) alors qu'ils proviennent du même bain.

Les résultats concernant les 5 cristaux I sont rapportés sur les tableaux C XV à C XVIII. Les points analysés sont marqués sur les figures C17 et C18.

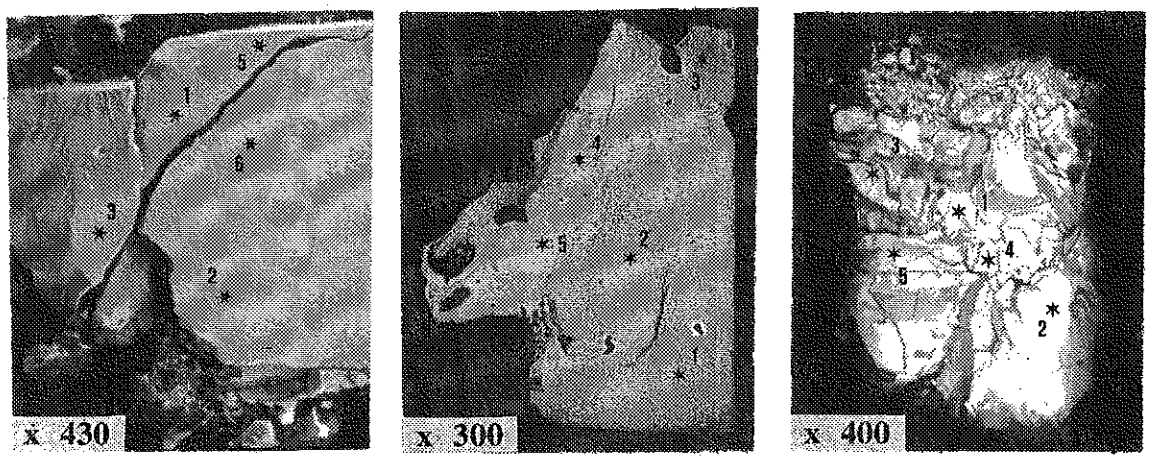


Figure C17: Photo des cristaux polis I2 à I4

Tableau C XV : Echantillon I1

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	1.08 (1)	31.1 (6)	54.4 (5)	0.11 (1)	0.98 (3)
2	0.95 (1)	31.2 (6)	53.8 (5)	0.10 (1)	0.98 (3)
3	0.77 (1)	33.3 (6)	53.2 (5)	0.08 (1)	1.03 (3)
4	0.32 (1)	34.1 (6)	52.4 (5)	0.03 (1)	1.03 (3)
5	0.44	33.8 (6)	52.1 (5)	0.04 (1)	1.03 (3)

Tableau C XVI: Echantillon I2

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	0.33 (2)	33.8 (6)	53.2 (5)	0.03 (1)	1.00 (3)
2	0.68 (1)	34.4 (6)	53.0 (5)	0.06 (1)	1.06 (3)
3	0.38 (1)	34.2 (6)	53.0 (5)	0.04 (1)	1.02 (3)
4	0.46 (1)	35.2 (7)	51.7 (5)	0.04 (1)	1.08 (3)
5	0.48 (1)	35.0 (7)	52.0 (5)	0.05 (1)	1.07 (3)

Tableaux C XVII: Echantillon I3

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	1.07 (1)	33.5 (6)	51.2 (5)	0.10 (1)	1.11 (3)
2	0.83 (1)	33.6 (6)	51.8 (5)	0.08 (1)	1.07 (3)
3	0.98 (1)	32.7 (6)	52.4 (5)	0.10 (1)	1.05 (3)
4	0.63 (1)	34.3 (6)	50.4 (5)	0.06 (1)	1.10 (3)
5	0.89 (1)	34.4 (6)	51.9 (5)	0.08 (1)	1.10 (3)

Tableaux C XVIII : Echantillon I4

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	0.77 (1)	32.8 (6)	54.3 (5)	0.08 (1)	0.99 (3)
2	0.40 (1)	34.3 (6)	53.7 (5)	0.04 (1)	1.01 (3)
3	0.69 (1)	33.1 (6)	52.5 (6)	0.07 (1)	1.03 (3)
4	0.93 (1)	31.8 (6)	54.8 (6)	0.09 (1)	0.98 (3)
5	0.61 (1)	34.2 (6)	50.0 (5)	0.06 (1)	1.11 (3)

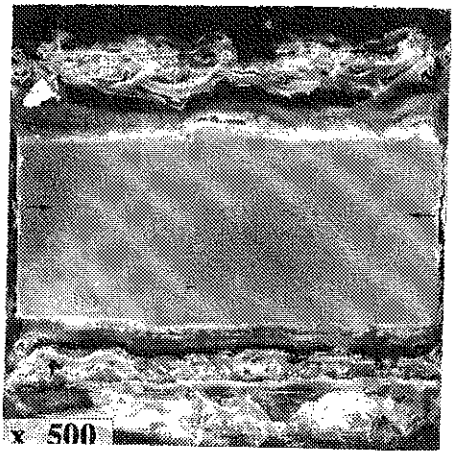


Figure C18 : Photo du cristal I5

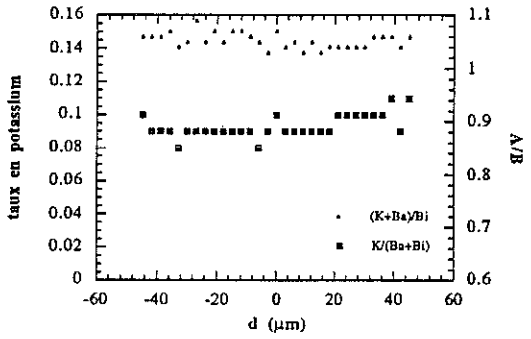


Figure C19 : Profil de concentration de l'échantillon I5

Tableau XIX

Cristal	I1	I2	I3	I4	moyenne
K/(Ba+K)	0.07 (4)	0.04 (1)	0.08 (2)	0.09 (2)	0.07 (2)
(Ba+K)/Bi	1.01 (3)	1.05 (3)	1.09 (2)	1.02 (5)	1.04 (4)

On constate que la composition n'est pas parfaitement homogène à l'intérieur de ces cristaux (tableau C XIX). D'autre part, le profil transverse du cristal poli I5 (figure C18) de forme rectangulaire montre une légère augmentation du potassium en bordure de cristal (figure C19).

Echantillons fortement dopés en potassium :

Sur la figure C20, on a représenté le rapport (Ba+K)/Bi en fonction de x = K/(Ba+K), valeurs obtenues ponctuellement à l'intérieur des cristaux J, K, et L (Tableaux C XX à C XXII ; les points sont donnés du centre vers le bord du cristal). Les déviations standards sont celles données par la statistique de comptage (elle est arrondie à 0.01 quand elle est inférieure au centième). Les espaces entre des groupes de lignes des tableaux servent à séparer des zones appartenant à des cristaux différents de l'agglomérat. On rappelle que dans le cas de la structure de type pérovskite ABO_3, le rapport (Ba+K)/Bi doit être égal à 1.

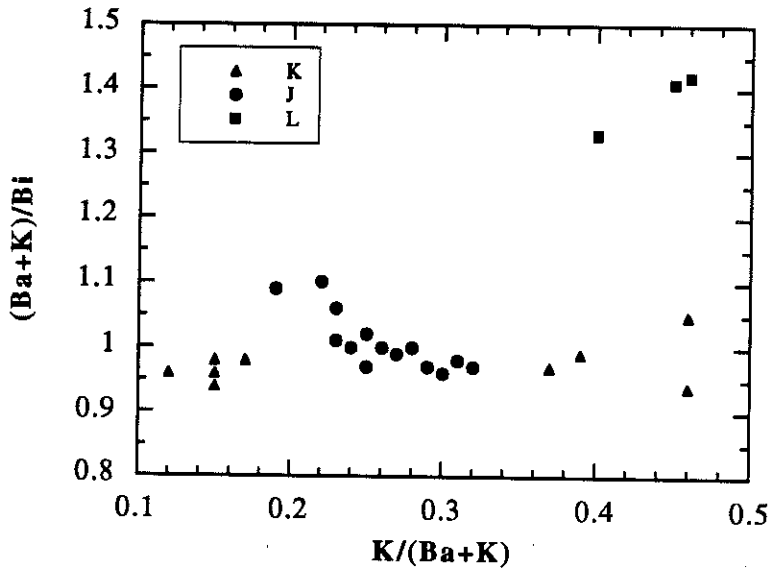


Figure C20: Position des différents points analysés pour les cristaux polis J, K, et L

Tableau C XX: Echantillons J

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	2.72 (3)	27.7 (5)	56.7 (5)	0.26 (1)	1.00 (3)
2	2.90 (3)	26.9 (4)	56.9 (5)	0.27 (1)	0.99 (3)
3	3.01 (3)	26.9 (5)	57.2 (5)	0.28 (1)	1.00 (3)
4	2.38 (2)	29.6 (5)	52.8 (5)	0.22 (1)	1.00 (3)
5	3.01 (3)	24.9 (4)	56.1 (5)	0.30 (1)	1.00 (3)
6	3.11 (3)	24.7 (4)	55.5 (5)	0.31 (1)	0.99 (3)
7	2.44 (2)	27.3 (5)	54.6 (5)	0.24 (1)	1.00 (3)
8	2.57 (3)	27.8 (5)	54.6 (5)	0.25 (1)	1.02 (3)
9	3.34 (3)	24.6 (4)	56.9 (5)	0.32 (1)	0.97 (3)
10	2.08 (2)	30.4 (5)	52.8 (5)	0.19 (1)	1.09 (3)
11	2.41 (2)	28.3 (5)	55.7 (5)	0.23 (1)	1.01 (3)
12	2.48 (2)	29.0 (5)	54.1 (5)	0.23 (1)	1.06 (3)
13	2.50 (2)	29.1 (5)	54.4 (5)	0.23 (1)	1.06 (3)
14	2.66 (3)	27.3 (5)	57.3 (5)	0.25 (1)	0.97 (3)
15	3.00 (3)	25.9 (4)	57.2 (5)	0.29 (1)	0.97 (3)

Tableau C XXI : Echantillons K

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	1.45 (1)	29.6 (5)	55.3 (5)	0.15 (1)	0.96 (3)
2	1.52 (1)	30.1 (5)	55.2 (5)	0.15 (1)	0.98 (3)
3	1.7 (2)	29.9 (5)	55.5 (5)	0.17 (2)	0.98 (6)
4	4.00 (4)	23.8 (4)	59.2 (6)	0.37 (1)	0.97 (3)
5	4.26 (4)	23.7 (4)	59.4 (6)	0.39 (1)	0.99 (3)
6	4.26 (4)	23.7 (4)	59.4 (6)	0.39 (1)	0.99 (3)
7	4.95 (5)	20.3 (4)	61.0 (5)	0.46 (1)	0.94 (3)
8	1.22 (1)	30.7 (5)	55.3 (5)	0.12 (1)	0.96 (3)
9	4.97 (5)	20.8 (4)	55.7 (6)	0.46 (1)	1.05 (3)

Tableau C XXII : Echantillons L

Zone	K % m	Ba % m	Bi % m	x	(Ba+K)/Bi
1	6.35 (6)	26.6 (5)	52.4 (5)	0.46 (1)	1.42 (5)
2	6.25 (6)	26.6 (5)	52.5 (5)	0.45 (1)	1.41 (5)
3	5.15 (5)	27.4 (5)	52.0 (5)	0.40 (1)	1.33 (4)

On constate que pour les cristaux J et K on a bien (Ba+K)/Bi ≈ 1 ; par contre, pour L ce rapport est très éloigné de la valeur théorique.

Dans le cas des cristaux K, les points sont centrés autour de deux valeurs moyennes bien distinctes : x ≈ 0.15 et x ≈ 0.42. Pour les cristaux J tous les points sont compris entre 0.19 et 0.32. Dans le premier cas, on a apparemment deux phases distinctes, alors que dans le deuxième cas on a des gradients de composition.

Cas des échantillons L:

Les cristaux de la préparation L se distinguent des autres par un rapport (Ba+K)/Bi ≈ 1.4. Nous avons donc étudié un de ces cristaux en forme de plaquette par diffraction des rayons X à l'aide d'une chambre de précession. Nous avons observé des taches de surstructure par rapport aux taches de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ qui multiplient la maille par cinq dans une direction [100] de la maille pérovskite. Cet axe est celui qui est perpendiculaire au plan de la plaquette. Les paramètres de maille approchés déduits du cliché de précession sont : a = b = 4.26 Å, c = 22.01 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$.

Nous avons alors eu connaissance des travaux de Cava et al. [62] qui ont déterminé par diffraction des rayons X la structure d'un cristal de composition $Ba_{1.7}K_{1.3}Bi_2O_7$ issu d'une préparation électrochimique. Les paramètres de maille et la composition rapportés dans la référence [62] (K/Ba/Bi = 5230/150/100 ; a = b = 4.2477(6), c = 21.885(3)Å ; K/(Ba+K) = 0.43 et (K + Ba)/Bi = 1.5) sont très proches de ceux de nos cristaux L. La structure peut être décrite par l'empilement de doubles couches pérovskite $BaBiO_3$ séparées par un bloc de type NaCl où les cations sont un mélange de Ba et K.

Il est à noter que Cava et al. n'ont pas réussi par la suite à préparer cette phase avec un taux de potassium différent. D'autre part, J. Marcus a obtenu la même phase en remplaçant le potassium par du rubidium.

Aucune trace de supraconductivité n'a été rapportée à ce jour dans cette phase. Mais récemment, Mattheiss et al. [63] ont prévu, après des calculs de structure électronique, que cette phase pourrait devenir supraconductrice pour une concentration plus faible en potassium ($Ba_{1.8}K_{1.2}Bi_2O_7$).

4) Conclusion :

Nous avons constaté que les cristaux faiblement dopés étaient homogènes mais que les cistaux fortement dopés soit présentaient des gradients de composition soit étaient diphasés. D'autre part la quantité de potassium introduite dans le bain n'est pas forcément en rapport avec celle présente dans les cristaux (comparaison entre K et J).

Pour les cristaux supraconducteurs, la valeur de Tc ≈ 30K est proche de celles rapportées dans la littérature, et supérieure à celle obtenue sur les cristaux préparés par électrocristallisation. Notons que nous n'avons pas observé la présence de sodium sur ces cristaux (I et J).

IV - CONCLUSION

Malgré les très nombreuses expériences qui ont été réalisées par modification des différents paramètres de synthèse (volume ou composition du bain, courant électrique, ...) et qui ont chacune donné lieu à une caractérisation chimique et magnétique, nous n'avons pas pu définir clairement les meilleures conditions expérimentales.

Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée, électrocristallisation ou flux, nous avons constaté que seuls les cristaux faiblement dopés ($x \leq 0.10$) étaient homogènes. C'est pour cette raison que les études structurales que nous avons faites et qui sont rapportées au chapitre D ne concernent que la zone de faible dopage. Même dans cette zone, la composition peut varier d'un cristal à l'autre d'un même bain.

En ce qui concerne la zone de fort dopage, presque tous les cristaux étaient inhomogènes : ils présentaient soit un gradient de composition, soit des régions de compositions bien distinctes. En général, le coeur des cristaux était moins riche en potassium que la périphérie. Un cristal peut donc paraître faussement homogène quand on l'observe au microscope optique. La largeur de la transition supraconductice mesurée en susceptibilité alternative semble être le meilleur critère pour évaluer l'homogénéité des cristaux si leur composition reste dans la zone où la supraconductivité est présente.

Enfin notons que les valeurs de Tc les plus élevées ont été obtenues sur des cristaux préparés par flux. Ceci est peut être dû au fait qu'ils ne contiennent pas de sodium contrairement à ceux préparés par électrocristallisation.

D - ETUDES STRUCTURALES DANS LE SYSTEME $BaBiO_3$ DOPE

I - INTRODUCTION

Comme nous l'avons mentionné au chapitre A, les propriétés de transport de $BaBiO_3$ varient lorsqu'il est dopé avec du plomb ou du bismuth. Le comportement métallique ou semiconducteur est apparemment lié à l'état de valence du bismuth (dismutation ou non en Bi^{3+} et Bi^{5+}). Des études structurales détaillées sont donc importantes dans la mesure où elles peuvent révéler le nombre de sites disponibles pour ce ou ces cation(s) et sa coordinance, et par là-même apporter quelques informations sur la valence.

Dans le cas présent, les études structurales que nous avons entreprises ont eu deux finalités :

D'une part, il s'agissait de faire une étude approfondie de la structure de certains composés pour lesquels plusieurs auteurs avaient proposé des modèles différents ne permettant pas de bien comprendre les propriétés de transport. C'est ce que nous avons fait pour $K_xBa_{1-x}BiO_3$ [64] et $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ avec $x < 0.1$. Pour réaliser ce travail de caractérisation structurale détaillée nous avions besoin d'échantillons de très bonne qualité. Or nous avons vu au chapitre B les problèmes d'homogénéité de composition présents dans $K_xBa_{1-x}BiO_3$. C'est pour cette raison qu'une seule composition a pu être étudiée.

D'autre part, alors que de très nombreux supraconducteurs ont été maintenant découverts dans les oxydes de cuivre, peu de phases nouvelles ont été synthétisées dans le système Ba-K-Bi-O. L'obtention d'un nouveau composé, non supraconducteur, rapportée au chapitre C II nous a donc naturellement conduit à la détermination de sa structure [65] pour essayer de comprendre la raison de l'absence de supraconductivité et de voir si son apparition serait envisageable moyennant des modifications de la composition.

II - ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X D'UN CRISTAL DE $BaBiO_3$ FAIBLEMENT DOPE EN POTASSIUM

1) Problématique :

Après une étude par diffraction neutronique sur poudres, Pei et al. [9] ont affiné la structure de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ (x = 0.1 et 0.2) dans le groupe d'espace Ibmm. Dans le modèle obtenu, un seul site cristallographique, octaédrique, existe pour le bismuth, ce qui laisserait prévoir un comportement métallique (absence de localisation des charges) alors que le composé est semiconducteur. Les octaèdres d'oxygène ne sont pas parfaitement alignés dans la direction de l'axe c mais pivotent autour de la direction [100] alternativement dans un sens et dans l'autre comme schématisé sur la figure D1a. L'angle de rotation des octaèdres est de ±8.5° pour la composition x = 0.1 et de ±7.6° pour x = 0.2. A ce type de désorientation, s'ajoute une distorsion des octaèdres qui sont étirés dans la direction de l'axe c.

Si on estime la valence moyenne du bismuth à partir des distances cation-oxygène par la formule de Brown et Altermatt [66], on trouve +3.84 et +4.02 pour les compositions respectives x = 0.1 et x = 0.2 alors qu'une valeur théorique de 4+x est attendue.

Après une étude par diffraction des rayons X sur monocristal, Schneemeyer et al. [12] ont affiné quant à eux la structure de $K_{0.04}Ba_{0.96}BiO_3$ dans le groupe d'espace Immm. Deux sites octaédriques indépendants existent pour le bismuth. Mais, d'après Pei et al., ce groupe d'espace est peu probable si on prend en compte l'évolution des distorsions et des rotations des octaèdres entre ceux de $BaBiO_3$ (I2/m) et de $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$ (Pm3m). Contrairement au cas précédent, les octaèdres d'oxygène ne subissent pas ici de rotation. Ils présentent toutefois une certaine distorsion *(figure D1b)* :

- les octaèdres de type 1 sont contractés suivant c. La base de l'octaèdre normale à c n'est pas carrée mais rectangulaire. L'angle entre les diagonales de ce rectangle vaut 88.7°.

- inversement, les octaèdres de type 2 (entourant les octaèdres de type 1) sont allongés selon c. Leur base est aussi un rectangle mais tourné de 90° par rapport à celle des octaèdres de type 1. Notons que les distances Bi1-O1 sont sensiblement identiques aux distances Bi2-O2. Il en est de même pour les distances Bi2-O1 et Bi1-O2.

La valence du bismuth, calculée par la formule de Brown et Altermatt [66], vaut pour le site Bi1 approximativement +3.84 et, pour le site Bi2, +4.30.

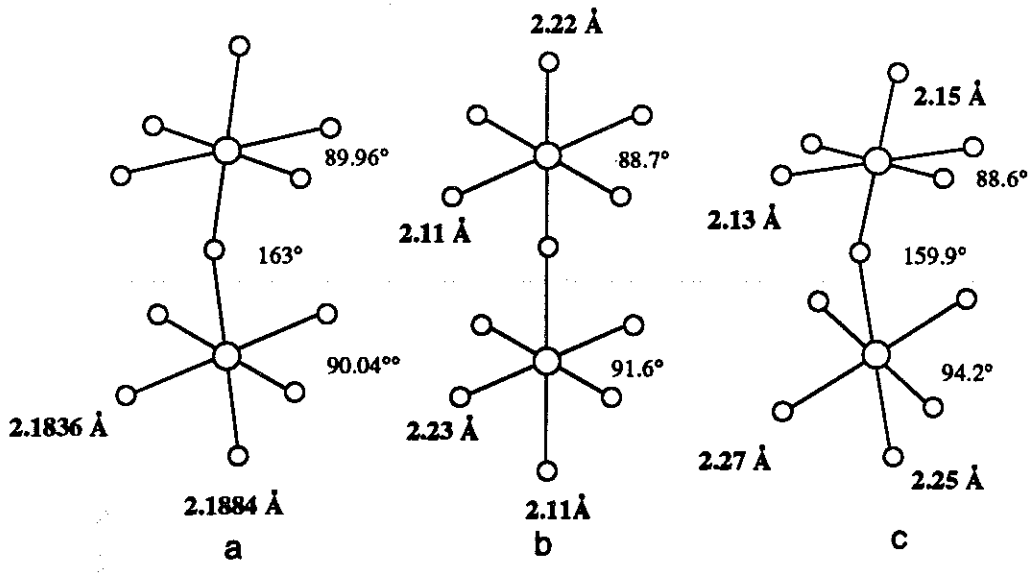


Figure D1 : Schéma de la structure de $K_xBa_{1-x}BiO_3$
a) pour x = 0.1 dans le modèle de Pei et al. [9]
b) pour x = 0.04 dans le modèle de Schneemeyer et al. [12]
c) pour x = 0 [14]

2) Collecte des intensités diffractées :

Provenance et caractéristiques du cristal :

Le cristal étudié provenait du lot fourni par L. Schneemeyer. La caractérisation chimique de ce type d'échantillon a été effectuée dans le *chapitre C*. Rappelons que les rapports moyens K/(Ba+K) et (Ba+K)/Bi déterminés à partir de 5 individus différents valaient respectivement 0.07 ± 0.03 et 1.04 ± 0.04.

Un cristal cubique de 80 µm de dimension a été isolé. Malheureusement, à cause de leur fragilité, ces cristaux n'ont pas pu être taillés sous forme de sphères. Le coefficient d'absorption µR, calculé pour une sphère de volume équivalent et à la radiation $AgK\overline{\alpha}$, est de 1.8, ce qui permet raisonnablement une étude par diffraction des rayons X (le coefficient d'absorption est fonction du dopage x et vaut (370-60x) cm^{-1} pour la $K\overline{\alpha}$ de l'argent), mais nécessite de faire une correction d'absorption.

Par ailleurs, nous avons observé sur les clichés de précession de ce cristal un élargissement significatif des taches. Cet élargissement reflète la présence de domaines maclés dans le cristal. Dans notre cas la désorientation entre les domaines est trop faible pour qu'on puisse collecter indépendemment les intensités diffractées par chaque individu de la mâcle, surtout en utilisant une courte longueur d'onde, nécessaire pour limiter les problèmes d'absorption. Une raie mesurée sera donc la somme de plusieurs contributions qu'il s'agira de déterminer avant d'effectuer l'affinement de la structure.

Paramètres de la collecte :

Nous avons monté le cristal sur le diffractomètre 4-cercles à géométrie Kappa du Laboratoire (Nonius CAD4). Cet appareil dispose d'une anode tournante à anticathode d'argent et d'un monochromateur en graphite (plan 002) qui est réglé pour la longueur d'onde $K\overline{\alpha}$ de l'argent (λ=0.5608 Å).

Nous avons collecté les intensités diffractées dans la maille corps centrée $\sqrt{2}a_p$ $\sqrt{2}a_p$ $2a_p$. Les paramètres de cette maille, déterminés à partir de 20 réflexions centrées, sont donnés ci-dessous :

a = 6.124 (2) Å	b = 6.119 (2) Å	c = 8.664 (5) Å
α = 90.01 (4)	β = 90.02 (4)	γ = 90.00 (5).

Les réflexions de type l=2n et h+k=2n correspondant à la pérovskite simple ont été balayées en mode ω sur une largeur angulaire de 1.5°.

Les réflexions de surstructure par rapport à la pérovskite simple (de type l=2n+1 et h+k=2n+1) ont été balayées également en mode ω mais sur une largeur angulaire légèrement plus grande, de 1.8°. A cause de la faible intensité de ces raies, la vitesse de balayage a été fixée à la valeur minimale de 0.18°/min (au lieu d'être définie à partir d'un "pré-scan" comme pour les raies précédentes) afin d'obtenir le maximum de signal.

En tout, ce sont 2732 réflexions ($I>\sigma$) qui ont été collectées entre θ=3° et θ=30°.

Afin d'appliquer les corrections empiriques d'absorption, 9 raies (K voisin de 90°) ont été mesurées en mode "ψ-scan" pour calculer la fonction de transfert du cristal. Ce type de balayage permet, pour une réflexion donnée, de faire tourner le cristal autour de la direction normale au plan de diffraction. Ces corrections, ainsi que celles de Lorentz et de polarisation ont été réalisées avec le programme SDP.

3) Traitement des données :

Prise en compte du maclage :

A cause de la superposition des réseaux réciproques des différents individus de la macle (légèrement désorientés les uns par rapport aux autres) la maille donnée par la collecte n'est en fait qu'une "maille moyenne". Cependant, l'analyse des réflexions équivalentes indique que la symétrie du cristal est pseudo-quadratique. On a noté, en effet, dans la maille pseudo-cubique (a_p b_p c_p) la présence d'un pseudo-axe 4 selon c_p et de pseudo-miroirs selon a_p et b_p. Le maclage se produit parce que la structure réelle est très faiblement distordue par rapport à une structure de plus haute symétrie, quadratique

en l'occurence. Les éléments de symétrie qui ont disparu peuvent agir pour générer d'autres individus d'orientation différente.
Dans notre cas, il n'était pas possible de déterminer le nombre d'individus indépendants en précession (ou au 4 cercles). Nous avons donc considéré que chaque élément de symétrie supprimé par le passage d'une symétrie quadratique à une symétrie orthorhombique ou monoclinique pouvait créer un individu. La proportion de chaque individu était un paramètre de notre affinement.

a) Cas orthorhombique :

Considérons que la structure de base du composé soit décrite dans une maille orthorhombique comme c'est le cas dans les modèles de Pei et al (Ibmm). (a = 6.1578 (2) Å, b = 6.1262 (2) Å, c = 8.6569 (2) Å) et de Schneemeyer et al. (Immm) (a = 6.1374 (5) Å, b = 6.1298 (5) Å, c = 8.6628 (7) Å).

A cause de la faible distorsion de la structure par rapport à la symétrie quadratique (a est très voisin de b), trois éléments de pseudo-symétrie peuvent a priori agir comme éléments de maclage : le pseudo axe 4 [001] et les deux pseudo miroirs diagonaux (110) et $(1\bar{1}0)$.

Du point de vue expérimental, l'intensité I^m_{hkl} d'une réflexion mesurée dans le repère de la collecte **a b c** sera la somme des intensités diffractées provenant de chaque individu. Si l'on définit la proportion relative d'un individu i par la lettre p_i (avec $\sum p_i=1$), on peut écrire alors :

$$I^m_{hkl} = p_1 I_{hkl} + p_2 I_{khl} + p_3 I_{\bar{k}\bar{h}l} + p_4 I_{k\bar{h}\bar{l}} \qquad (1)$$

Or, dans l'hypothèse d'un groupe d'espace orthorhombique présentant un centre d'inversion comme Ibmm (Pei) ou Immm (Schneemeyer) nous avons les équivalences suivantes entre intensités :

$$I_{khl}=I_{\bar{k}\bar{h}l} = I_{kh\bar{l}} = I_{k\bar{h}\bar{l}} \qquad (2)$$

Avec (2), l'expression (1) devient alors :

$$I^m_{hkl} = p_1 I_{hkl} + (p_2+p_3+p_4) I_{khl} = p I_{hkl} + (1-p) I_{khl}$$

b) Hypothèse monoclinique :

Si la symétrie est monoclinique comme pour $BaBiO_3$ (I2/m) (a = 6.2000 (3) Å, b = 6.1561 (3) Å, c = 8.6948 (4) Å, β = 90.15°(1)), cinq éléments de pseudo-symétrie peuvent agir comme éléments de mâclage : deux pseudo axes binaires [100] et [001], deux pseudo miroirs diagonaux (110) et (1$\bar{1}$0) et le pseudo axe 4 [001]. Comme dans le cas du réseau orthorhombique on peut écrire :

$$I^m_{hkl} = p_1 I_{hkl} + p_2 I_{khl} + p_3 I_{\bar{k}\bar{h}\bar{l}} + p_4 I_{k\bar{h}\bar{l}} + p_5 I_{hk\bar{l}} + p_6 I_{\bar{h}\bar{k}l} \qquad (3)$$

Or, dans une symétrie 2/m, nous avons :

$$I_{k\bar{h}\bar{l}} = I_{khl} \text{ et } I_{hk\bar{l}} = I_{\bar{h}\bar{k}l} \qquad (4)$$

L'expression (3) devient alors :

$$I^m_{hkl} = p_1 I_{hkl} + (p_5 + p_6)\, I_{\bar{h}\bar{k}l} + (p_2 + p_4)\, I_{khl} + p_3\, I_{\bar{k}\bar{h}\bar{l}}$$

En posant $p_A = p_1$, $p_B = (p_5 + p_6)$, $p_C = (p_2 + p_4)$ et $p_D = p_3$.

$$I^m_{hkl} = p_A I_{hkl} + p_B\, I_{\bar{h}\bar{k}l} + p_C\, I_{khl} + p_D\, I_{\bar{k}\bar{h}\bar{l}}$$

Résultats de l'affinement structural en Immm et Ibmm :

Dans un premier temps nous avons affiné la structure en partant successivement des deux groupes d'espace Immm et Ibmm. Les réflexions ont été moyennées dans le groupe ponctuel mmm. Puis chaque réflexion a été décrite par la formule :

$I^m_{hkl} = pI_{hkl} + (1\text{-}p)\, I_{khl}$, pour tenir compte de la mâcle.

L'affinement par la méthode des moindres carrés de l'ensemble des paramètres structuraux, taux p compris, a été réalisé grâce au progamme MXD [67] qui permet de traiter le cas d'un cristal maclé.

Dans le *tableau D I* sont données les positions atomiques de chaque élément avant affinements dans les groupes d'espace Immm, Ibmm, et I2/m.

Tableau D I

	Immm (n°71)		Ibmm (n°74)		I2/m (n°12)	
Ba, K	1/2,0,z	(4j)	x,0,1/4	(4e)	x,0,z	(4i)
Bi1	0,0,0	(2a)	0,0,0	(4a)	0,0,0	(2a)
Bi2	1/2,1/2,0	(2c)			1/2,1/2,1/2	(2d)
O1	0,0,z	(4i)	x,0,1/4	(4e)	x,0,z	(4i)
O2	x,y,0	(8n)	1/4,1/4,z	(8g)	x,y,z	(8j)

Le facteur d'échelle, les positions atomiques, les facteurs thermiques anisotropes, le taux de mâcle et les taux d'occupation des sites ont été libérés progressivement.

Les affinements réalisés dans les groupes d'espace Immm et Ibmm ont conduit à des facteurs R et des valeurs de χ^2 comparables, et dans les deux cas deux problèmes sont apparus :

Tout d'abord le potassium placé en substitution sur le site Ba est "rejeté" par l'affinement car si on fait varier le taux d'occupation du site Ba il devient égal à 1. Le site cuboctaédrique (A) est donc occupé uniquement par du baryum.

D'autre part, on note que les facteurs Δ/σ, qui représentent le rapport entre la différence (intensité mesurée -intensité calculée) et l'écart-type de la mesure, sont anormalement grands (positifs ou négatifs) pour les réflexions fortes aux petits angles.

Par conséquent nous avons fixé le taux d'occupation du site du baryum à 1 et libéré le ou les facteurs d'occupation des sites du bismuth. Les anomalies constatées sur Δ/σ ont alors disparu et les facteurs R et les valeurs de χ^2 ont été nettement améliorées. Dans le modèle Immm, le facteur d'occupation du site Bi1 a convergé vers 0.977 (3), par contre, celui de Bi2 est resté à 1. Dans le modèle Ibmm, où un seul site Bi existe, le facteur d'occupation converge vers 0.989 (2). Pour leur part, les sites O1 et O2 sont trouvés entièrement occupés dans les deux cas.

Dans le *tableau D II* nous rapportons les positions atomiques et le taux de mâcle affinés dans ces deux modèles.

A la vue des facteurs R et χ^2 il est difficile de trancher entre le modèle de Pei (Ibmm) et celui de Schneemeyer (Immm). Cependant, on peut remarquer que les coordonnées atomiques variables dans le groupe Immm sont fixes dans le groupe Ibmm et vice-versa. En outre, si on combine ces deux modèles, on obtient les positions atomiques données par le groupe d'espace I2/m (*cf tableau D I*). Nous allons donc dans le paragraphe suivant considérer ce troisième cas de figure.

Tableau D II : Paramètres de position obtenus après affinement en Immm et Ibmm

		Immm	Ibmm
Ba	x	1/2	0.5068 (5)
	y	0	0
	z	0.2472(3)	1/4
Bi1	x	0	0
	y	0	0
	z	0	0
Bi2	x	1/2	
	y	1/2	
	z	0	
O1	x	0	0.01 (3)
	y	0	0
	z	0.2663 (6)	1/4
O2	x	0.253 (5)	1/4
	y	0.271 (2)	1/4
	z	0	0.0216 (6)
p		0.550 (6)	0.558 (8)
R_W (F^2)		4.43%	4.37%
R_{uw} (F^2)		8.41%	8.34%
χ^2		1.34	1.29

$R_W=[\Sigma_j (1/\sigma_j)(Io_j-Ic_j)^2/\Sigma_j (1/\sigma_j)Io_j^2]^{1/2}$ $R_{uw}=[\Sigma_j(Io_j-Ic_j)^2/\Sigma_j Io_j^2]^{1/2}$, $\chi^2= R_W/R_E$
($R_E=[(N-PI)/\Sigma_j (1/\sigma_j)Io_j^2]^{1/2}$ N=nombre d'observations et PI=nombre de paramètres indépendants)

Résultats de l'affinement structural en I 2/m :

Dans un deuxième temps, nous avons donc décrit la structure dans le groupe d'espace I2/m (avec b < a < c) de façon similaire à celle de $BaBiO_3$. Les réflexions ont été moyennées dans le groupe ponctuel 2/m. Chaque intensité a été ensuite considérée comme la somme des intensités provenant de 4 individus d'orientations différentes, la proportion de chaque individu étant une variable de l'affinement.

Les atomes ont été placés au départ de cet affinement dans les positions donnéespar Immm et Ibmm. Les paramètres structuraux, 38 en tout, ont été ensuite libérés progressivement. Comme précédemment nous avons trouvé que le site cuboctaédrique était entièrement occupé par du baryum, et que le potassium était sur le site Bi1.

Tableau D III : Résultat de l'affinement en I2/m

Ba	x	0.501 (1)	UBa 11	0.0188 (8)
	y	0	UBa 22	0.0081 (4)
	z	0.2514 (7)	UBa 33	0.0033 (4)
	p	0.994 (2)	UBa 13	0.0033 (4)
Bi1 (K)	x	0	UBi1 11	0.022 (3)
	y	0	UBi1 22	0.007 (2)
	z	0	UBi1 33	0.0035 (7)
	p	0.954 (2)	UBi1 13	0.0006 (12)
Bi2	x	1/2	UBi2 11	0.004 (1)
	y	1/2	UBi2 22	0.001 (1)
	z	0	UBi2 33	0.0074 (7)
	p	0.993 (4)	UBi2 13	0.0038 (9)
O1	x	0.002 (14)	UO1 11	0.10 (4)
	y	0	UO1 22	0.08 (3)
	z	0.265 (1)	UO1 33	-0.016 (6)
	p	0.95 (2)	UO1 13	0.000 (2)
O2	x	0.264 (4)	UO2 11	0.07 (1)
	y	0.234 (3)	UO2 22	0.018 (7)
	z	-0.0205 (10)	UO2 33	0.021 (5)
	p	1.0	UO2 13	-0.018 (5)
			UO2 13	0.021 (8)
			UO2 23	-0.016 (5)
			PA	0.04 (2)
R_w (F^2)		3.87%	PB	0.40 (1)
R_{uw} (F^2)		7.32%	PC	0.27 (2)
χ^2		1.35	PD	0.29 (1)

Tableau D IV : Quelques distances interatomiques

Bi1	O1	2.298(9)	x	2
	O2	2.18(2)	x	4
Bi2	O1	2.038(9)	x	2
	O2	2.19(2)	x	4
Ba	O1	3.09(1)	x	1
		3.10(1)	x	1
		3.0544(7)	x	2
	O2	3.12(2)	x	2
		2.86(2)	x	2
		3.03(2)	x	2
		3.30(2)	x	2

Les positions atomiques, les facteurs thermique anisotropes, les populations de chaque site et les différents taux de macle figurent dans le tableau D III.

La formule chimique déduite des résultats de l'affinement est la suivante : $Ba_{0.994(2)}Bi_{0.974(2)}K_{0.023(2)}O_{2.95(2)}$. Les pourcentages des différents cations sont en assez bon accord avec ceux obtenus par E.D.X. Les différentes distances interatomiques sont rapportées sur le tableau D IV. Pour les calculer, nous avons utilisé les paramètres de maille obtenus à partir d'un film de chambre de Gandolfi dans une hypothèse monoclinique soit : a = 6.184(5) Å, b = 6.102(4) Å, c = 8.673(5) Å, et β = 90.14(5)°.

4) Discussion :

Un schéma de la structure est rapporté sur la figure D2. Les sites cuboctaédriques sont occupés par les atomes de baryum. Les atomes de bismuth sont localisés dans des octaèdres. Les distances Bi-O perpendiculaires à l'axe c sont identiques pour les deux sites, mais les octaèdres sont alternativement étirés et compressés le long de l'axe c. Ce comportement est différent de celui de $BaBiO_3$ où les deux sites de bismuth sont des octaèdres réguliers alternativement "gros" et "petits" le long de l'axe c. Les atomes de potassium sont situés dans les octaèdres qui sont allongés suivant c. La présence de potassium en site octaédrique peut paraître surprenante. Cependant, cet environnement a déjà été rapporté dans le cas du baryum, cation de taille similaire, dans le composé Ba_2BiO_4 [68] de structure pérovskite double.

Si l'on calcule la valence moyenne du bismuth à partir de la formule issue de l'affinement structural, on trouve v(Bi) = 3.99 u.v.. Compte-tenu de l'existence de deux sites, le bismuth est très certainement dismuté en Bi^{3+} et Bi^{5+}, ces deux cations étant au moins partiellement ordonnés sur les sites. Si l'on calcule la valence formelle des cations Bi sur les deux sites par la formule de Brown et Altermatt [66] et les constantes données pour Bi^{3+}, on trouve v(Bi1) = 3.55 u.v. et v(Bi2) = 4.45u.v. en ayant renormalisé de façon à ce que la valence moyenne soit 4. Si l'on utilise la formule de Zachariasen [69] et les constantes rapportées dans [6], on trouve v(Bi1) = 3.79u.v. et v(Bi2) = 4.44u.v.. Ces valeurs sont très proches de celles rapportées dans [6] pour les cristaux de $BaBiO_3$ non recuits. Il faut noter que la présence de K sur le site de Bi1 modifie légèrement les distances Bi-O de ce site et par là-même la valence apparente du bismuth.

L'existence des deux sites et de la dismutation est en accord avec les propriétés semiconductrices du composé. Récemment, Salem-Sugui et al. [24] ont interprété des résultats d'EXAFS obtenus sur des échantillons de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ (x = 0, 0.2, 0.4) par la

présence de deux types de distances Bi-O pour les deux premières compositions en proportions égales et par une seule distance dans le dernier cas (cf. partie B I). Ces résultats peuvent être le signe de l'existence de deux sites de bismuth pour x = 0 et 0.2. Cependant, il faut noter que dans le cas de notre cristal trois types de distances Bi-O existent d'après les résultats de diffraction (2.18 x 8, 2.036 x 2 et 2.296 x 2).

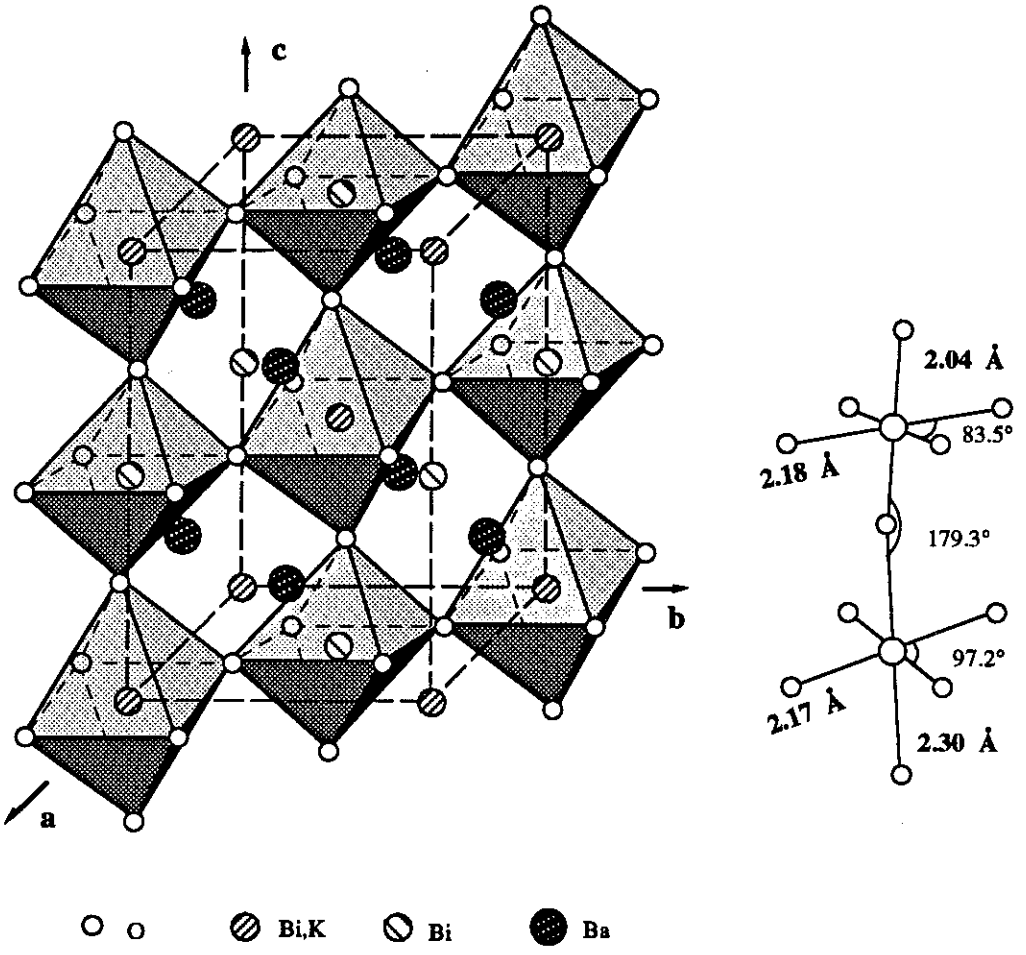


Figure D2 : Schéma de la structure de $Ba(Bi_{0.977}K_{0.023})O_3$. L'environnement du bismuth est représenté sur la partie droite de la figure

La présence de potassium sur le plus gros des deux sites octaédriques a certainement une grande importance sur les propriétés de transport du matériau, dans la mesure où elle doit favoriser la localisation des charges (voir chapitre D IV). Ce comportement n'ayant pas été rapporté auparavant, on pouvait se demander d'une part s'il était lié à une méthode de préparation et d'autre part si ce phénomène existait aussi à plus fort dopage, par exemple dans la zone métallique. Malheureusement, les problèmes d'homogénéité rencontrés dans les cristaux fortement dopés (partie C) ne permettent pas, à l'heure actuelle, de faire des études suffisamment précises pour répondre à ces questions.

III - ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE $BaBiO_3$ FAIBLEMENT DOPE EN PLOMB

1) Introduction :

Du fait des résultats que nous avions obtenus quant à la symétrie d'un cristal de $BaBiO_3$ faiblement dopé au potassium (chapitre D II), nous avons décidé de réexaminer la structure de cristaux de $BaBiO_3$ faiblement dopés au plomb.

En effet, le diagramme de phase structural de $BaBi_{1-x}Pb_xO_3$, très proche de celui de $K_xBa_{1-x}BiO_3$, a donné lieu à des controverses surtout en ce qui concerne la symétrie dans la zone $0 < x \leq 0.65$ où le composé est semiconducteur. Dans une première étude, Cox et Sleight [71], par diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre, ont rapporté qu'une transition de phase se produisait vers $x \approx 0.1$ (monoclinique $\leftrightarrow$ orthorhombique) mais n'ont pas précisé de groupe d'espace. Par la suite, Kahn et al. [72] ont conclu que la structure était orthorhombique (Cmm2) dans ce domaine de composition, alors que Ihringer et al. [73] et Ritter et al. [74] ont décrit la structure dans une symétrie monoclinique (I2/m) mais avec un seul site pour Bi(Pb).

2) Qualité des cristaux :

Les composés faiblement dopés en plomb dont nous disposons ont pour formules nominales $BaPb_{0.05}Bi_{0.95}O_3$ et $BaPb_{0.1}Bi_{0.9}O_3$. Ces matériaux ont été préparés, par J. P. Remeika (AT & T Bell Laboratories), par réaction à l'état solide de poudres de $BaCO_3$, Bi_2O_3 et PbO en proportions stœchiométriques (T≈1000°C). La méthode de synthèse de la phase $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ est décrite, entre autres, dans la référence [70].

En premier lieu, nous avons contrôlé la qualité des cristaux par microanalyse E.D.X. pour :

- d'une part, s'assurer de leur bonne homogénéité.
- d'autre part, vérifier le taux de dopage lui-même, celui-ci ne pouvant être confirmé par diffraction car le contraste de diffusion X entre Pb et Bi est trop faible (Z=82 pour l'un et Z=83 pour l'autre).

Les dosages sont effectués à 30 kV pour pouvoir exciter la fluorescence L des éléments bismuth et plomb. Bien que pour cette valeur de la haute tension les corrections Z.A.F. soient moins bonnes ("poire" d'émission X plus importante), nous avons quand

même préféré doser les raies L du bismuth et du plomb plutôt que les raies M (excitées pour une plus faible H.T.), parce qu'elles sont mieux résolues. Nous avons choisi, comme références d'analyse, le composé BaZnFeO pour l'élément baryum et des métaux purs pour les éléments bismuth et plomb.

L'étude au microscope éléctronique à balayage et les dosages nous ont montré que le premier composé (x=0.05) ne pouvait pas être utilisé pour une collecte sur le diffractomètre 4-cercles à cause de la présence d'une phase parasite, riche en bismuth (Bi≈70-80%, Ba≈20-30%) qui se présente dans le matériau sous forme d'inclusions de taille variable.

Par contre, le deuxième composé (x = 0.1) ne présente pas d'inclusions. Nous avons par ailleurs vérifié sur un échantillon poli provenant de la même préparation que le taux en plomb était identique en plusieurs endroits. Les rapports moyens Pb/(Bi+Pb) et (Pb+Bi)/Ba, déterminés à partir de 4 points d'analyse (de surface 10 µm x 10 µm) valent respectivement 0.13 ± 0.01 et 1.02 ± 0 .02. Les écarts-types, donnés par cette distribution de points, sont du même ordre de grandeur que ceux donnés par la statistique de comptage d'un point individuel.

3) Collecte et traitements des intensités diffractées :

Dans un premier temps, nous avons essayé de tailler des sphères à partir des cristaux. Cependant, en comparant des clichés de précession obtenus avec un cristal brut et un cristal sphérique, nous avons constaté que le traitement mécanique abîmait le matériau : les taches de diffraction sont élargies (sur environ 3°). Nous avons donc renoncé à utiliser une sphère bien que nous verrons, dans la partie, E qu'il est possible de réaliser une étude structurale sur ce genre d'échantillon. Un cristal du type $BaPb_{0.13}Bi_{0.87}O_3$ a été sélectionné. Sa forme n'était cependant pas aussi bien définie que celle des cristaux de la phase au potassium. Le cristal a été monté sur le diffractomètre 4-cercles Nonius CAD4.

Les intensités diffractées, 2017 au total, ont été collectées dans la maille donnée ci-dessous dans des conditions identiques à celles de la collecte précédente :

a = 6.129 (7) Å	b = 6.121 (3) Å	c = 8.662 (8) Å
α = 90.08 (6)	β = 89.80 (8) Å	γ = 90.05 (8).

Une correction d'absorption a été faite grâce à la courbe de transmission obtenue en mesurant 9 raies en mode ψ-scans.

Une analyse détaillée des intensité équivalentes nous a alors montré que le pseudo-axe 4 n'était pas dans la direction $\vec{c}$, mais dans la direction $\vec{a}$-$\vec{b}$ de la collecte. L'orientation de la maille par rapport au repère de la collecte a donc été modifiée.par la matrice de transformation suivante donnant les nouveaux vecteurs réciproques en fonction des anciens :

$$\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 1/2 \\ -1/2 & -1/2 & 1/2 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Les paramètres suivants ont été utilisés :

a=6.128 Å	b=6.119 Å	c=8.666 Å
α=89.91	β=90.19	γ=90.03

Les raies collectées ont été moyennées dans la classe de Laüe 2/m en 573 réflexions indépendantes (R = 2.5%). Le même type de maclage que pour le composé $Ba_{0.994}K_{0.023}Bi_{0.974}O_{2.95}$ a été pris en compte.

Tableau D V : Résultat de l'affinement en I2/m

Ba	x	0.505 (1)	UBa 11	0.0100 (5)
	y	0	UBa 22	0.0139 (3)
	z	0.2477 (7)	UBa 33	0.0128 (3)
	p	1	UBa 13	0.0019 (7)
Bi1	x	0	UBi1 11	0.004 (2)
	y	0	UBi1 22	0.014 (1)
	z	0	UBi1 33	0.007 (2)
	p	1	UBi1 13	0.004 (2)
Bi2	x	1/2	UBi2 11	0.004 (1)
	y	1/2	UBi2 22	0.015 (1)
	z	0	UBi2 33	0.006 (7)
	p	1	UBi2 13	0.002 (9)
O1	x	0.031 (2)	UO1 11	-0.003 (10)
	y	0	UO1 22	0.11 (1)
	z	0.244 (1)	UO1 33	-0.011 (6)
	p	0.95 (2)	UO1 13	0.007 (17)
O2	x	0.224 (2)	UO2 11	0.004 (7)
	y	0.272 (3)	UO2 22	0.037 (9)
	z	-0.022 (2)	UO2 33	0.031 (9)
	p	0.97 (2)	UO2 13	-0.011 (5)
			UO2 13	-0.007 (6)
			UO2 23	0.007 (7)
			PA	0.24 (3)
R_W (F^2)		5.72%	PB	0.07 (2)
R_{uw} (F^2)		8.30%	PC	0.10 (2)
χ^2		5.01	PD	0.58 (2)

La structure a été décrite dans le groupe d'espace I2/m, les atomes de plomb et de bismuth étant mélangés sur deux sites cristallographiques distincts. Les valeurs du facteur de diffusion étant très proches pour Bi et Pb, une différenciation et éventuellement l'observation d'un ordre entre ces cations ne sont pas envisageables.

Le facteur d'échelle, les paramètres de position, les facteurs thermiques anisotropes, le taux d'occupation des sites d'oxygène et les taux de mâclage ont été affinés progressivement. Les résultats finaux de l'affinement sont rapportés sur le tableau D V. Dans le tableau D VI figurent les distances interatomiques cations-oxygène.

Tableau D VI : Distances interatomiques

Bi1	O1	2.12(3)	x	2
	O2	2.17(2)	x	4
Bi2	O1	2.23(3)	x	2
	O2	2.20(1)	x	4
Ba	O1	2.90(1)	x	1
	O1	3.22(1)	x	1
	O1	3.068(1)	x	2
	O2	3.09(2)	x	2
	O2	2.77(2)	x	2
	O2	3.06(2)	x	2
	O2	3.34(2)	x	2

4) Discussion :

Notre étude d'un monocristal de $BaPb_{0.13}Bi_{0.87}O_3$ indique que la structure de $BaBiO_3$ (symétrie monoclinique, deux sites Bi(Pb)) se conserve au moins jusqu'à ce taux de dopage. La présence de deux sites peut donc permettre la localisation des charges du bismuth et rendre compte des propriétés de transport semiconductrices.

Un schéma montrant l'environnement et l'enchainement des sites Bi1 et Bi2 est donné sur la figure D3. L'examen des distances Bi(Pb)-O révèle que ces deux sites octaédriques sont réguliers et de même taille.

Le calcul des valences moyennes des cations sur les sites Bi1 et Bi2 en utilisant la même méthode que pour le composé $K_xBa_{1-x}BiO_3$ (chapitre D II) donne :

$$v(Bi1) = 4.33 \text{ u.v. et } v(Bi2) = 3.66 \text{ u.v.}$$

C'est un résultat analogue à celui trouvé pour les cristaux de $BaBiO_3$ [6], qui peut être interprété comme un ordre partiel de Bi^{3+}, Bi^{5+} et , ici, Pb^{4+} sur les deux sites.

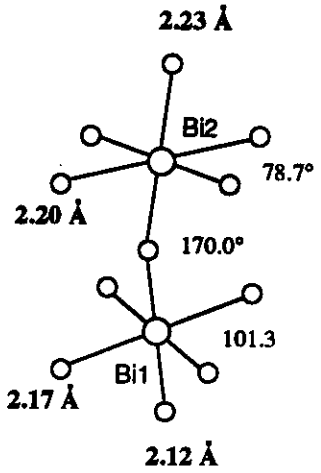


Figure D3 : Environnement et enchaînement des sites Bi1 et Bi2

Nous avons alors essayé de recuire le cristal étudié pour voir s'il était possible d'ordonner davantage ces cations. Le traitement thermique utilisé (T = 500°C) était similaire à celui rapporté dans la référence [6]. Malheureusement le cristal, très petit, s'est fractionné au cours de cette expérience et n'a pas pu être utilisé pour une autre collecte.

Très récemment, Marx et al. [75] ont eux aussi repris l'étude du diagramme de phase structural de $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ par diffraction neutronique sur poudre. Ils indiquent que la symétrie est monoclinique au moins jusqu'à x = 0.23 et que dans cette zone la structure est comparable à celle de $BaBiO_3$, ce qui est en accord avec nos résultats. Dans ce domaine de composition ($0 \leq x \leq 0.25$) ils ne donnent pas les résultats des affinements mais seulement la variation des distances moyennes Bi1-O et Bi2-O. On peut déduire de cette courbe que pour la composition de notre cristal (x = 0.13) on a d(Bi1-O) = 2.11 Å et d(Bi2-O) = 2.27 Å, ce qui conduit à v(Bi1) = 4.61 u.v. et v(Bi2) = 3.39 u.v. Ces valeurs reflètent un ordre plus important entre Bi^{3+} et Bi^{5+} sur les deux sites que dans notre cas.

Afin d'étudier la variation des états de valence moyens du bismuth pour un plus fort dopage en plomb, une étude similaire a été entreprise sur la composition $BaPb_{0.6}Bi_{0.4}O_3$ (mesurée non supraconductrice). Malheureusement, nous n'avons pas pu moyenner correctement les intensités de la collecte dans une classe de Laüe donnée (que ce soit pour un cristal taillé en sphère ou non).

IV - DETERMINATION STRUCTURALE DE LA PHASE K-Na-Ba-Bi

1) Introduction :

La nouvelle phase de couleur noire qui est apparue au cours des préparations électrochimiques a fait l'objet d'une détermination structurale.

Nous avons vu que, en plus des éléments K, Ba, Bi et O, cette phase contenait une quantité non négligeable de sodium. La stœchiométrie $Na_{0.70}K_{0.68}Ba_{3.50}Bi_{3.44}O_{12}$ a été mise en évidence pour un cristal de cette même préparation au chapitre C II.

Des clichés obtenus sur une chambre de précession nous ont montré que cette phase présentait une symétrie cubique centrée et que son paramètre de maille était à peu près le double de celui du composé $K_{0.4}Ba_{0.6}BiO_3$, soit a ≈ 8.54 Å.

Le doublement du paramètre de maille a_p a déjà été observé dans de nombreuses structures de type pérovskite. Il correspond, selon les cas, à l'établissement d'un ordre 1-3 sur les sites A ou B de la pérovskite. Par exemple, dans le composé $(CaCu_3)Mn_4O_{12}$ [76] l'ordre se produit sur A, alors que dans $Ba_4(LiBi_3)O_{12}$ [77] il se produit sur B. Les groupes d'espace associés à ces deux structures sont respectivement Im3 (n°204) et Im3m (n°229). Les positions qu'y occupent les différents atomes sont rapportées dans les tableaux D VII et D VIII.

Du fait de la forme non sphérique des cristaux utilisés et de l'absorption importante, nous n'avons pas pu, en examinant les clichés de précession, déterminer si les raies hkl et khl étaient équivalentes ou non et par là-même choisir entre ces deux groupes d'espace au départ.

Tableau D VII : Arrangement de type $A_3A'B_4O_{12}$

Groupe d'espace Im3

A	0,0,0	(2a)
A'	0,1/2,1/2	(6b)
B	1/4,1/4,1/4	(8c)
O	0,y,z	(24g)

Tableau D VIII : Arrangement de type $A_4B_3B'O_{12}$

	Im3		Im3m	
A	1/4,1/4,1/4	(8c)	1/4,1/4,1/4	(8c)
B	0,0,0	(2a)	0,0,0	(2a)
B'	0,1/2,1/2	(6b)	0,1/2,1/2	(6b)
O1	x,0,0	(12d)	x,0,0	(12e)
O2	x,0,1/2	(12e)	1/4,0,1/2	(12d)

2) Collecte des intensités diffractées :

Un cristal cubique, de 60 µm environ de côté, a été sélectionné et monté sur le diffractomètre CAD4 Nonius à anode tournante (λ=0.5608 Å). Le cristal, trop fragile, n'a pas pu être taillé sous forme de sphère. Le paramètre de la maille cubique mesuré en chambre de Gandolfi valait 8.552 (1) Å.

Nous avons collecté les réflexions de type h+k+l = 2n pour θ compris entre 3° et 30°. Au total 6620 réflexions ($I>\sigma$) ont été collectées avec un balayage en mode ω sur une largeur angulaire de 1.5°. Pour appliquer les corrections d'absorption, nous avons par ailleurs balayé 9 réflexions en mode "ψ-scan".

Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été appliquées puis la correction d'absorption a été faite à l'aide des programmes de SDP.

A cause de la forme non sphérique du cristal, les corrections d'absorption ne sont pas optimales et nous avons trouvé que le facteur R, relatif aux intensités moyennées, était identique dans les deux groupes ponctuels m3 et m3m (R=4.7%). Ne pouvant pas trancher entre ces deux modèles, nous avons moyenné toutefois en m3 afin de tester l'hypothèse d'un ordre Ba-K sur le site A. Les données de diffraction ont été réduites en 368 réflexions indépendantes. L'affinement a été réalisé à l'aide du programme MXD [67].

3) Affinements structuraux :

Hypothèse d'un ordre sur le site A :

Dans l'hypothèse d'une structure de type $A_3A'B_4O_{12}$, nous avons placé le baryum sur le site A et le potassium sur le site A'. Le sodium en coordinance 6 ayant un rayon ionique identique à celui du bismuth 3+ (r=1.02 Å [41]), il nous a paru logique de placer ces deux atomes sur le même site octaédrique B.

Néanmoins, ce modèle, en I3m, n'a pas conduit à une solution satisfaisante (résidus élevés et facteurs Debye-Waller négatifs).

Hypothèse d'un ordre sur le site B :

Le modèle $A_4B_3B'O_{12}$ a alors été considéré. Nous nous sommes placés dans le même groupe d'espace Im3 (positions atomiques données dans le tableau D VII). Les atomes de baryum et de potassium étaient placés de façon désordonnée sur le site A. Le bismuth était placé sur les deux sites indépendants B et B', le sodium n'étant pas pris en compte lors des premiers cycles. Nous avons affiné le facteur d'échelle, les paramètres de position de O1 et de O2 et les facteurs thermiques anisotropes de tous les atomes ainsi que le pourcentage de baryum sur le site A.

La coordonnée x de l'oxygène O2 a convergé vers la valeur 1/4. Or, c'est le seul paramètre de position qui différencie Im3 de Im3m (*cf tableau D VIII*). Par ailleurs, nous avons noté que les facteurs thermiques Uij de chaque atome vérifiaient la symétrie des sites en Im3m. Nous avons donc été amenés à affiner la structure dans ce groupe de plus haute symétrie (à partir cette fois de 226 réflexions indépendantes).

D'autre part, nous avons constaté que les facteurs thermiques du bismuth en position 2a étaient très grands. Dans la suite de l'affinement un mélange bismuth-sodium a donc été introduit sur ce site.

Tableau D IX : Résultat de l'affinement en Im3m

Ba,K (A)	1/4,1/4,1/4	p (K)	0.240 (4)
		U11=U22=U33	0.0110 (2)
		U12=U13=U23	0.00393 (8)
Bi (B')	0,1/2,1/2	U11	0.00286 (8)
		U22=U33	0.00306 (5)
Bi, Na (B)	0,0,0	p(Na)	0.631 (3)
		U11=U22=U33	0.0039 (3)
O1	x,0,0	x	0.2648 (4)
		U11	0.006 (1)
		U22=U33	0.028 (1)
O2	1/4,0,1/2	U11	0.004 (1)
		U22=U33	0.036 (2)

R_W (F) = 1.67%, R_{uw} (F) = 2.18%, χ^2 = 2.06

Dans le tableau D IX nous donnons la valeur des paramètres structuraux après le dernier cycle de l'affinement (facteurs thermiques anisotropes, coordonnée x de O1,

dopage en potassium et en sodium). Dans le tableau D X nous avons rapporté les distances cation-anions pour les 3 sites A, B et B'.

Tableau D X : Distances interatomiques

Bi-O1	2.011 (4)	x 2
Bi-O2	2.138 (4)	x 4
Bi,Na-O1	2.265 (4)	x 6
Ba, K-O1	3.026 (1)	x 6
Ba,K-O2	3.024 (1)	x 6

4) Discussion :

La formule chimique du composé, déduite de l'affinement, s'écrit sous la forme $(Ba_{3.04}K_{0.96})Bi_3(Bi_{0.37}Na_{0.63})O_{12}$.

Le taux de sodium trouvé ainsi est sensiblement voisin, à 10% près, de celui donné par le dosage ($(Ba_{3.50}K_{0.68})Bi_3(Bi_{0.44}Na_{0.70})O_{12}$). Par contre, le taux de potassium est très supérieur (30% d'écart). Nous avons donc fait l'hypothèse qu'il y avait des lacunes sur le site A. Nous avons fixé le nombre d'atomes de potassium sur ce site à la valeur obtenue par analyse EDX et nous avons affiné le taux d'occupation en baryum sans imposer p(Ba) + p(K) = 1. Nous avons alors trouvé p(Ba) = 0.78. Les facteurs de véracité n'ont pas changé de façon significative et la formule obtenue, $(Ba_{3.12}K_{0.68})Bi_3(Bi_{0.44}Na_{0.70})O_{12}$, se rapproche beaucoup plus de la formule obtenue par analyse. Le site A ne serait donc pas complètement occupé, ce qui est assez fréquent dans les pérovskites.

Nous avons schématisé la structure de $(Ba_{3.12}K_{0.68})Bi_3(Bi_{0.44}Na_{0.70})O_{12}$ sur la figure D4. Une représentation du plan z=0 est donné figure D5.

La structure est formée par un enchaînement tridimensionnel de deux types d'octaèdres d'oxygène (sites B et B') dans le rapport de 1 pour 3. A cause de cet ordre, les octaèdres de type I (site B') sont entourés uniquement par des octaèdres de type II (site B). Par contre, les octaèdres de type II ont pour voisins 4 octaèdres I et 2 octaèdres II (*figure D4*).

Les octaèdres I ont une forme régulière. Leur centre est occupé, de façon désordonnée, par du bismuth ou du sodium. Les octaèdres II ne sont par contre occupés

que par du bismuth. Ces octaèdres ont une plus petite taille et présentent une légère compression selon la direction qui les relie aux octaèdres de type I *(figure D5)*.

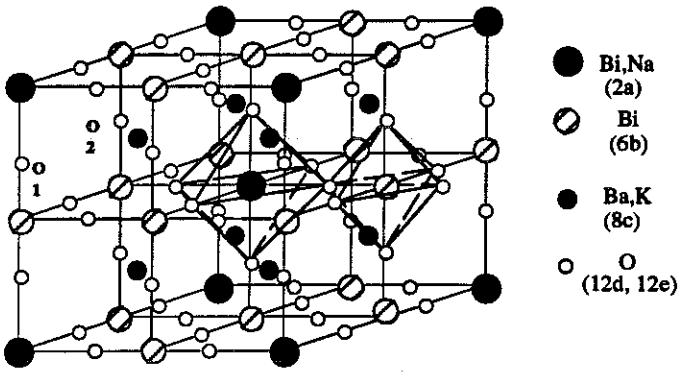


Figure D4 : Structure de $(Ba_{3.12}K_{0.68})Bi_3(Bi_{0.44}Na_{0.70})O_{12}$

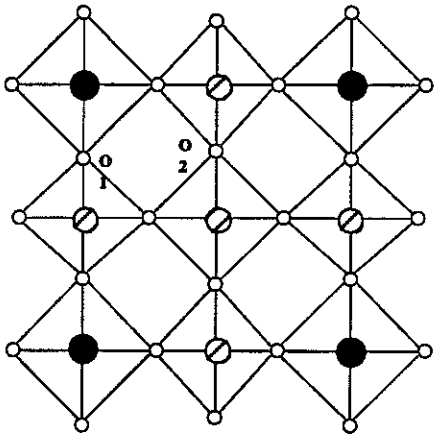


Figure D5 : Enchaînement des otaèdres d'oxygène dans le plan de base

A partir des distances Bi-O et de la formule de Brown et Altermatt [66], nous avons obtenu une valence pour le site B' égale à +4.96 u.v.. Ce site est donc occupé uniquement par du Bi^{5+}. Le même calcul ne peut être effectué sur le site B à cause de la présence des deux atomes Bi et Na. Néanmoins, à partir de la neutralité de la formule, on peut remonter à la valence formelle du bismuth sur ce site. On trouve ≈+4. Ceci semblerait montrer que le site B est occupé (en plus du Na) par une égale proportion de Bi^{3+} et Bi^{5+}. La présence de deux types de sites octaédriques non-équivalents dans la structure est probablement dûe à la différence importante de la charge moyenne sur chacun d'eux.

Au regard de la structure, il n'est pas très surprenant qu'aucun signe de supraconductivité n'ait été détecté dans ce matériau. En effet, les charges $(Bi)^{5+}$ sont localisées sur les sites qui forment un arrangement tridimensionnel. Les autres sites octaédriques sont isolés les uns des autres et ne peuvent donc pas être considérés comme actifs pour la supraconductivité.

E - MISE AU POINT D'UN SUSCEPTOMETRE ET APPLICATIONS

I - INTRODUCTION

La caractérisation magnétique des différents échantillons des phases Ba-Pb-Bi-O et Ba-K-Bi-O a donné lieu à des mesures de susceptibilité alternative. Ayant des cristaux de très petite taille, nous avions besoin d'un appareillage de bonne sensibilité pour détecter la présence éventuelle de supraconductivité.

Pour cette raison, nous avons contribué à la construction et à la mise au point d'un susceptomètre installé par J. Marcus au L.E.P.E.S.

Cet appareillage nous a permis d'étudier des petits cristaux de $K_xBa_{1-x}BiO_3$ (chapître C III) et de $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ soumis à différents traitements thermiques ou mécaniques.

II - LE SUSCEPTOMETRE

1) Appareillage :

Cet appareil permet de mesurer la susceptibilité magnétique alternative à basse température sur des cristaux de petite taille ($\approx 10^{-3}$ mm^3). Il ne comporte qu'une seule bobine (excitation/mesure). Un multimètre HP 4284 A permet de mesurer l'impédance du circuit constitué de la bobine et des câbles d'alimentation.

Le cryostat à flux d'hélium permet de refroidir la bobine jusqu'à 4K (1.3K en pompant sur He). La mesure de l'impédance est effectuée lors de la montée en température. Celle-ci est réalisée par chauffage du flux d'hélium à l'aide d'une bobine résistive asservie. La température est mesurée par une sonde fer-rhodium placée contre la bobine, le contact étant assuré par de la graisse à vide. Les points de mesure sont pris tous les 0.1K, la pente est de +10°/h.

Afin d'obtenir une meilleure sensibilité dans la mesure de l'aimantation des petits cristaux, nous avons travaillé à haute fréquence (50 kHz ou 500 kHz) [78]. La taille de la bobine a été choisie petite pour que le cristal occupe un volume relativement grand. Les caractéristiques de la bobine que nous avons fabriquée sont données dans le tableau E I. Nous avons effectué nos mesures à courant fixe (10 mA), ce qui correspond à un champ magnétique d'excitation d'environ 5 10^{-4} T à l'intérieur de la bobine.

L'impédance en phase (résitance Rs) et en quadrature (inductance Ls) de la bobine et de son bouchon en téflon (servant à maintenir les échantillons à l'intérieur) sont mesurées préalablement en fonction de la température. Cette ligne de base est retranchée ensuite aux mesures effectuées avec un cristal (lorsque les points n'ont pas exactement la même température, une interpolation est effectuée à l'aide d'un programme que nous avons mis au point en C sous environnement Unix).

Tableau E I : Caractéristiques de la bobine

diamètre intérieur = 0.9 mm
diamètre du fil en Cu= 0.1 mm
longueur de la bobine = 2 mm
nombre de spires = 4 x 20

2) Etalonnage-sensibilité :

L'appareil a été étalonné avec une sphère en niobium de volume 0.18 mm^3. Cette sphère a été testée, par ailleurs, sur le susceptomètre de J. L. Tholence (C.R.T.B.T.) étalonné avec de l'indium. Son volume, en dessous de 9.2 K, est trouvé supraconducteur dans sa totalité. Nous donnons sur la figure E1 la contribution de la sphère en niobium (ΔRs et ΔLs) à la résistance et à l'inductance mesurée à 50 kHz.

Sur la figure E2 nous donnons l'exemple d'une mesure de susceptibilité (χ' et χ'') à basse température pour un cristal de la phase $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$. Les températures critiques Tc ainsi que les largeurs de transition ΔT que nous rapporterons par la suite seront prises par rapport à la mesure de χ''.

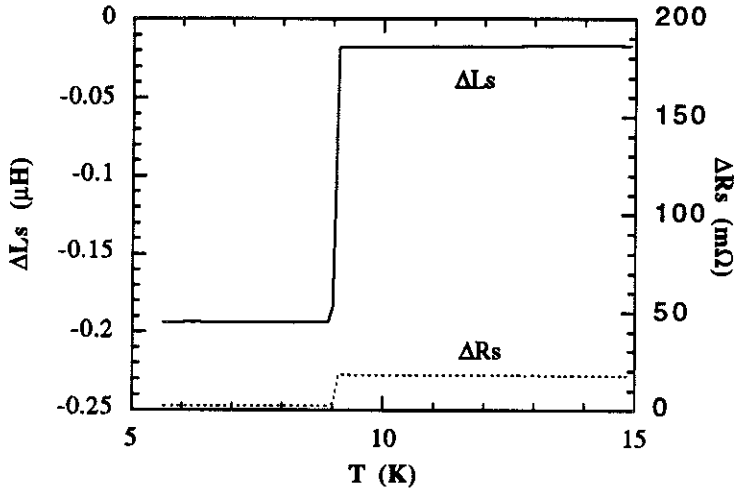


Figure E1 : Contribution du Nb à la résistance et à l'inductance de la bobine

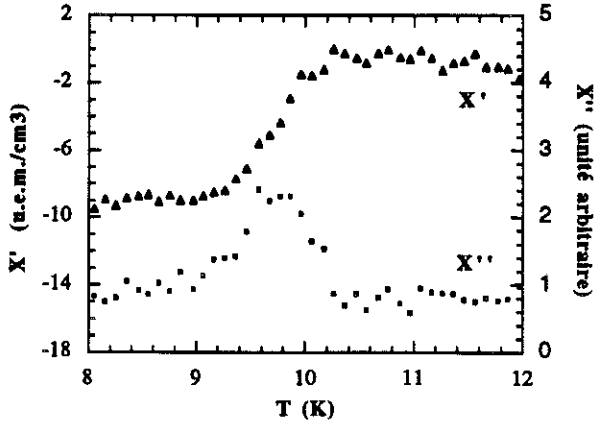


Figure E2 : Susceptibilité magnétique d'une sphère de $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ ($V= 2.\ 10^{-6}\ cm^3$)

III - APPLICATION A DES MONOCRISTAUX DE $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$

1) Introduction :

Nous avons recuit des cristaux de $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ sous vide en présence de zirconium pour modifier la stœchiométrie en oxygène et voir l'influence sur la température et le volume supraconducteurs. Une diminution de Tc avait déjà été obtenue par Menushenkov et al. [78] en chauffant à 500°C sous vide des poudres de $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$ (12K → 10.3K → 9.5K après 5 et 10mn de traitement).

Nous avons aussi regardé l'influence d'un traitement mécanique sur les propriétés supraconductrices et sur la structure.

2) Qualité des cristaux :

Les échantillons utilisés ont été préparés par J.P. Remeika (AT&T Bell Laboratories). Les cristaux que nous avons étudiés ont été choisis dans une boîte contenant un mélange de trois préparations de stœchiométries $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$.

Les cristaux ont été extraits de blocs de couleur bleu foncé (quelques mm de dimension) qui étaient, eux, entourés d'un flux riche en plomb. Les cristaux s'apparentent à des cubes sans avoir pour autant une forme bien définie (multiples angles rentrants). Leur dimension est de l'ordre de 300 µm.

Un dosage par microanalyse E.D.X. sur un des blocs a révélé une quantité de plomb légèrement plus importante que la stœchiométrie donnée (x=0.79 (2)). Le rapport Pb/(Bi+Pb) est lui égal à 1.

Les mesures préliminaires du Tc (valeur onset) ont révélé des différences entre cristaux de la même boîte. Avec 17 cristaux différents, nous avons obtenu une valeur moyenne de Tc de 10.3K avec une déviation standard de 0.6. Par contre, nous avons remarqué que pour 4 cristaux extraits d'un même bloc les températures de transition étaient très proches (10.4K ± 0.1).

3) Traitements thermiques :

Nous avons utilisé une méthode de type "getter" [22] pour réduire "$BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$". Le cristal, placé dans une nacelle en or, est introduit avec une feuille

de zirconium (2 x 0.2 cm^2) dans un tube en quartz. Le tube est ensuite scellé sous un vide primaire. Les différents traitements thermiques (température du palier, durée du recuit, montée et descente en température) sont rapportés dans le tableau E II.

Un même échantillon a subi plusieurs types de traitements qui sont indiqués dans le tableau E II par un numéro (le numéro zéro correspondant à l'absence de traitement). La variation relative de la susceptibilité en phase et en quadrature par rapport à la valeur antérieure est donnée dans le même tableau. Ces valeurs peuvent nous donner une indication sur l'évolution du volume supraconducteur ($\Delta\chi'/\chi'$) et de l'effet dissipatif ($\Delta\chi''/\chi'$) à condition que les dimensions de ce volume soient grandes devant la longueur de pénétration du champ magnétique dans le supraconducteur (λ de l'ordre de 0.5 µm pour $BaPb_{0.75}Bi_{0.25}O_3$).

Tableau E II : Traitements thermiques et résultats

Cristal	n°	T (°C)	durée (j)	pente (±°C/h)	Tc (K)	ΔTc (K)	ΔX'/X'	ΔX''/X''
A	0				11.2	1.7	0	0
	1	600	4	(four)	8.0	0.4	-0.40	-1.00
	0				9.2	1.4	0	0
	1				9.3	1.3	-0.05	-0.12
B	0				10.9	2.6	0	0
	1	250	3	5	9.5	2.7	-0.10	+1.30
	2	250	3	5	9.6	0.9	-1.80	-2.85
C	0				10.2	1.5	0	0
	1	225	3	10	10.5	2.0	-0.05	-0.30
D	0				10.2	2.2	0	0
	1	200	2	10	11	2.5	0.05	0.00
E	0				9.2	1.1	0	0
	1	175	3	5	9.2	1.0	-0.05	+0.09

A partir des résultats de ce tableau, on voit qu'un traitement sous vide à une température inférieure à 250°C ne modifie pas la température critique. Un premier traitement à 250°C (échantillon A) conduit à une diminution du Tc, probablement par

perte d'oxygène. La faible diminution du volume supraconducteur pourrait s'expliquer par l'apparition d'une phase non supraconductrice séparant les domaines supraconducteurs. Si on augmente la durée du traitement Tc ne change pas mais la largeur de la transition et le volume supraconducteur diminuent, laissant à penser que la phase non supraconductrice augmente au détriment de l'autre. Un traitement à haute température (600°C) provoque une diminution du Tc mais il a aussi pour effet de fractionner le cristal en poudre.

4) Action mécanique :

Nous avons mesuré la transition supraconductrice de trois échantillons avant et après leur mise en forme sphérique (l'état de surface d'un cristal partiellement traité est montré sur la figure E3).

Nous n'avons pas observé de variation de Tc ni de variation significative de la largeur de transition après le traitement mécanique *(figure E4)*. Le signal est simplement plus faible après le traitement à cause de la perte de poids.

Remarque : un morceau de niobium (Tc = 9.2 K) a été introduit dans la bobine avec les cristaux pour s'assurer des températures mesurées.

La figure E2 nous montre par ailleurs qu'un cristal rendu sphérique reste supraconducteur en volume.

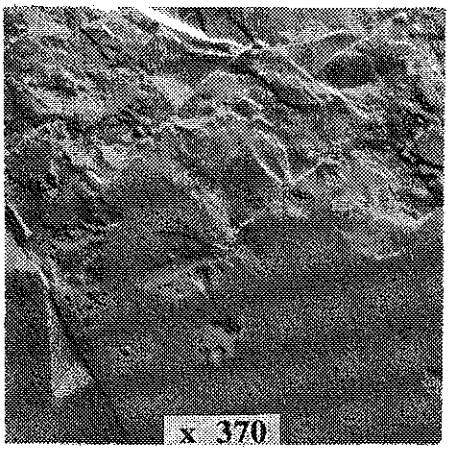


Figure E3 : Photo d'un cristal partiellement attaqué

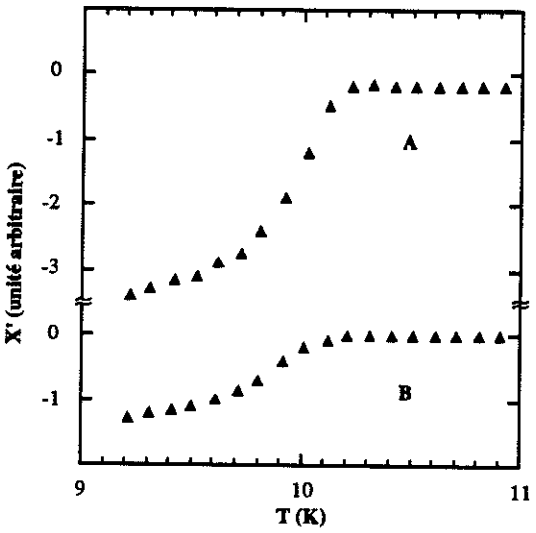


Figure E4 : Transition avant et après traitement mécanique

Nous avons alors fait une collecte d'intensités par diffraction des rayons X sur une sphère de "$BaPb_{0.75}Bi_{0.21}O_3$" pour voir si les résultats obtenus étaient différents ou non de ceux rapportés dans la littérature [71]. La transition donnée figure E2 est relative a ce même cristal. La température critique est de 10.3 (1) K.

Dans cette collecte, nous avons utilisé la radiation K_β de l'argent (λ=0.4970 Å). 841 réflexions ont été mesurées ($2° < \theta < 25°$) dans la maille centrée donnée ci-dessous :

a = 6.005 (3) Å	b = 6.011 (4) Å	c = 8.558 (3) Å
α = 90.03 (3)	β = 90.01 (3)	γ = 90.02 (4).

A cause du fort élargissement des taches de diffraction, la largeur de balayage en ω est choisie très large (5°) afin de collecter toute l'intensité diffractée de la réflexion. Pour la même raison, l'ouverture de la fente devant le détecteur (placée à 18 cm du cristal) est de 3mm verticalement et 5mm horizontalement. Le profil des réflexions 110, $\bar{1}10$ et 002 est donné sur la figure E5. Outre l'élargissement des réflexions dû au traitement mécanique , ces profils mettent en évidence la présence d'un autre individu. Ces résultats pourrait être rapproché de ceux de Marx et al. [75] qui ont observé que les échantillons étaient toujours diphasés, l'une des phases étant supraconductrice et l'autre non. Néanmoins, à cause de l'intégration des pics de la collecte, l'affinement que nous donnons par la suite ne concernera que la structure moyenne du cristal.

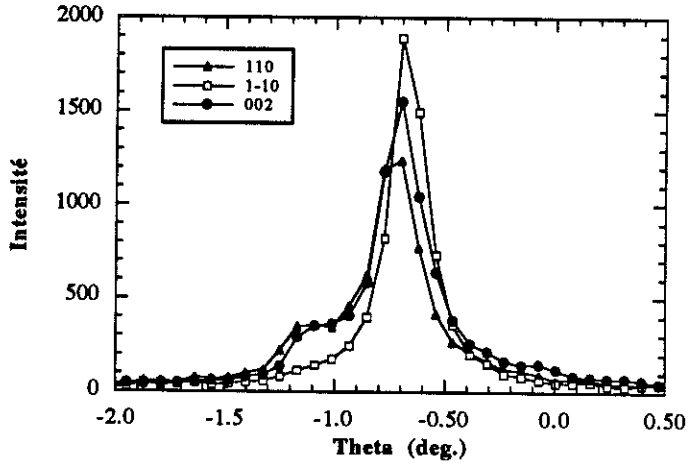


Figure E5 : Profil des réflexions 110 , $\bar{1}10$ *et* 002
(le zero correpond au centre de la raie calculé par la matrice d'orientation)

Les intensités diffractées ont été moyennées dans le groupe de Laüe 4mm en 150 réflexions indépendantes (R = 2.7 %). L'affinement a été réalisé dans le groupe d'espace I4/mcm comme pour la composition $BaPb_{0.7}Bi_{0.3}O_3$ [71]. Les résultats de cet affinement et les distances cations-oxygène, calculées à partir de la maille quadratique

a = b = 6.008 (4) Å et c = 8.558 (3) Å, sont donnés dans les tableaux E III et E IV. Ces résultats sont en accord avec [71] qui donne une distance moyenne Bi-O égale à 2.149 Å et un angle de tilt (rotation type $a^0a^0c^-$) égal à 7.7°.

On constate que le traitement mécanique qui permet de tailler les cristaux en sphère ne modifie donc que la surface mais n'influence ni la supraconductivité ni la structure.

Tableau E III: Résultat de l'affinement en I4/mcm

Ba	x	0.5	UBa 11-22	0.0105 (2)
	y	0	UBa 33	0.0103 (3)
	z	0.25		
	p	1		
Bi (Pb)	x	0	UBi 11-22	0.0052 (1)
	y	0	UBi 33	0.0051 (2)
	z	0		
	p	1		
O1	x	0	UO1 11-22	0.047 (5)
	y	0	UO1 33	0.002 (3)
	z	0.25		
	p	1		
O2	x	-0.225 (2)	UO2 11-22	0.018 (6)
	y	0.275 (2)	UO2 33	0.026 (3)
	z	0	UO2 12	0.010 (6)
	p	1		
R_w		2.88%		
R_{uw}		2.99%		
χ^2		1.22		

Figure E6 : Enchaînement des ocatèdres d'oxygène

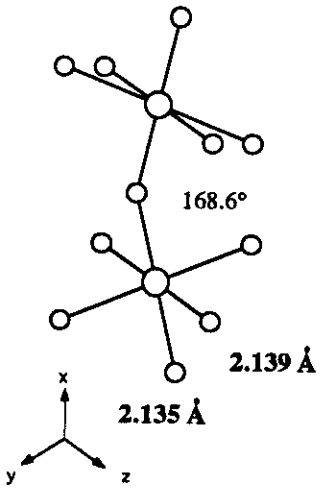


Tableau E IV : Quelques distances interatomiques

Bi	O1	2.1395 (8)	x	2
	O2	2.13 (1)	x	4
Ba	O1	3.004 (2)	x	4
	O2	3.168 (9)	x	4
	O2	2.869 (8)	x	4

F - CONCLUSION

Depuis sa découverte en 1988 par Mattheiss, le système K-Ba-Bi-O a suscité un grand intérêt du fait de la position spéciale qu'il occupe dans la famille des oxydes supraconducteurs à haute température critique : absence de cuivre et de caractère bidimensionnel. Deux autres constatations peuvent être faites. D'une part, peu de phases différentes ont été découvertes dans ce système ; d'autre part, les publications sur ce sujet, relativement peu nombreuses, font souvent état de la mauvaise qualité des échantillons pouvant expliquer les écarts dans les résultats rapportés par différents groupes.

Au cours de ce travail, nous avons étudié des cristaux de la phase $K_xBa_{1-x}BiO_3$ préparés soit par électrocristallisation soit par flux. Très vite, il est apparu que les cristaux demandaient une caractérisation approfondie. Par exemple, ils paraissaient homogènes à l'oeil alors que leur transition supraconductrice mesurée en susceptibilité alternative était large. Une étude par E.D.X. sur des échantillons polis et avec standards nous a montré que quelle que soit la méthode de préparation, seuls les cristaux faiblement dopés ($x \leq 0.1$) étaient homogènes. Dans le cas de fort dopage, et donc en particulier dans la zone supraconductrice, l'intérieur des cristaux est en général moins riche en potassium que le centre.

L'observation de la largeur de la transition supraconductrice semble être le meilleur moyen non destructeur pour évaluer la qualité des échantillons. Cette évaluation nous a été permise par le susceptomètre adapté aux petits cristaux, à la construction duquel nous avons participé.

Les problèmes d'homogénéité rencontrés nous ont conduits à limiter nos études structurales fines à la zone faiblement dopée en potassium.

Nous avons déterminé par diffraction des rayons X la structure d'un cristal maclé de composition $K_{0.023}Ba_{0.994}Bi_{0.974}O_{2.95}$. Nous avons montré que la symétrie était monoclinique avec deux sites pour le bismuth (comme pour $BaBiO_3$ mais la géométrie des octaèdres est légèrement différente), ce qui justifie le comportement semiconducteur. De plus nous avons établi que pour ce dopage la substitution se faisait sur le site du bismuth.

Par analogie, nous avons étudié des cristaux de $BaPb_xBi_{1-x}O_3$ faiblement dopés en plomb, zone où la symétrie donnait lieu à controverse. Nous avons montré que la structure était proche de la précédente, avec en particulier deux sites pour Bi(Pb).

Un deuxième aspect de notre travail concerne la mise en évidence de nouvelles phases dans le système $BaBiO_3$ dopé. Nous avons déterminé la structure d'une nouvelle phase contenant Na-Ba-K-Bi-O, de type pérovskite double. La localisation des charges (Bi^{5+}) sur un type de sites de la structure laisse peu d'espoir quant à la possibilité de faire apparaître la supraconductivité dans ce composé.

Une autre phase de formule $Ba(Ba_{0.7}\ M_{0.3})Bi_2O_7$ avec M = K ou Rb a été mise en évidence dans les préparations. Jusqu'à présent, seule cette composition a été obtenue, soit par nous-mêmes, soit par R.J. Cava qui en a déterminé la structure. Cependant, des calculs théoriques de Mattheiss ont montré que la supraconductivité pourrait exister si on arrivait à diminuer la concentration en potassium.

BIBLIOGRAPHIE

[1] : J. G. Bednorz, K. A. Z. Müller, Phys. Rev. Lett., **61**, 750, (1986).

[2] : A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt, Solid State Comm., **17**, 27, (1975).

[3] : L. R. Mattheiss, E. M. Gyorgy, D. W. Johnson, Phys. Rev.B, **37**, 3745 (1988).

[4] : D.E. Cox, A.W. Sleight, Solid State Comm., **19**, 969, (1976).

[5] : A. Balzarotti, A. P. Menushenkov, N. Motta, J. Purans, Solid Stat. Com., **49**, 887, (1984).

[6] : C. Chaillout, A. Santoro, J. P. Remeika, A. S. Cooper, G. P. Espinosa, M. Marezio, Solid Stat. Comm., **65**, 1363 (1988).

[7] : T. D. Thanh, A. Koma, S. Tanaka, J. Appl. Phys., **22**, 205, (1980).

[8] : T. J. Folkerts, R. N. Shelton, H. B. Radousky, Physica C, **162**, 550 (1989).

[9] : S. Pei, J. D. Jorgensen, B. Dabrowski, D. G. Hinks, D. R. Richards, A. W. Mitchell, J. M. Newsam, S. K. Sinha, D. Vaknin, A. J. Jacobson, Phys. Rev. B, **41**, 4126 (1990).

[10] : A. M. Glazer, Acta Cryst., **B 28**, 3384 (1972).

[11] : A. M. Glazer, Acta Cryst., **A 31**, 756 (1975).

[12] : L. F. Schneemeyer, J. K. Thomas, T. Siegrist, B. Batlogg, L. W. Rupp, R. L. Opila, R. J. Cava, D. W. Murphy, Nature, **335**, 421 (1988).

[13] : J. P. Wignacourt, J. S. Swinnea, H. Steinfink, J. B. Goodenough, Appl. Phys. Lett., **53**, 1753, (1988).

[14] : D. E. Cox, A. W. Sleight, Acta Cryst. B, **35**, 1 (1979).

[15] : H. Sakuma, H. Hashizume, A. Yamanaka, Acta Cryst. B, **46**, 693 (1990).

[16] : S. Pei, J. D. Jorgensen, D. G. Hinks, P. Lightfoot, Y. Zeng, D. R. Richards, B. Dabrowski, A. W. Mitchell, Mat. Res. Bull., **25**, 1467 (1990).

[17] : C. Chaillout, J. Marcus, M. Marezio, Physica C, **185**, 2723 (1991).

[18] : M. G. Zemlyanov, A. V. Vagov, Physica C, **199**, 103 (1992).

[19] : G. H. Kwei, J. A. Goldstone, A. C. Lawson, Jr., J. D. Thompson, A. Williams, Phys. Rev. B, **39**, 7378, (1988).

[20] : Y. Ono, K. Yamauchi, N. Yamada, Japan. Jour. App. Phys., **30**, 182, (1991).

[21] : E. A. Hewat, C. Chaillout, M. Godinho, M. F. Gorius, M. Marezio, Physica C, **157**, 228 (1989).

[22] : C. Chaillout, J. P. Remeika, Solid Stat. Comm., **56**, 869 (1985).

[23] : M. Verwerft, G. Van Tendeloo, D. G. Hinks, B. Dabrowski, D. R. Richards, A. W. Mitchell, D. T. Marx, S. Pei, J. D. Jorgensen, Phys. Rev. B, **44**, 9547 (1991).

[24] : S. Salem-Sugui, Jr., E. E. Alp, S. M. Mini, M. Ramanathan, J. C. Campuzano, G. Jennings, M. Faiz, S. Pei, B. Dabrowski, Y. Zheng, D. R. Richards, D. G. Hinks, Phys. Rev.B, **43**, 5511 (1991).

[25] : R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, R. Farrow, L. W. Rupp, A. E. White, K. Short, W.F. Peck, T. Kometani, Nature, **332**, 814 (1988).

[26] : U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, H. Claus, K. G. Vandervoort, B. Dabrowski, A. W. Mitchell, D.R. Richards, D. T. Marx, D. G. Hinks, Physica C, **156**, 27, (1988).

[27] : D. G. Hinks, B. Dabrowski, J. D. Jorgensen, A. W. Mitchell, D. R. Richards, S. Pei, D. Shi, Nature, **333**, 836 (1988).

[28] : D. G. Hinks, D. R. Richards, B. Dabrowski, D. T. Marx, A. W. Mitchell, Nature, **335**, 419 (1988).

[29] : B. Dabrowski, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, R. K. Kalia, P. Vashishta, D. R. Richards, D.T. Marx, A. W. Mitchell, Physica C, **156**, 24, (1988).

[30] : Y. Nagata, N. Suzuki, T. Uchida, W. D. Mosley, P. Klavins, R. N. Shelton, Physica C, **195**, 195 (1992).

[31] : M. L. Norton, Mat. Res. Bull., **24**, 1391, (1989).

[32] : G. T. Seidler, T.F Rosenbaum, P. D. Han, D. A. Payne, B. W. Veal, Physica C, **195**, 373 (1992).

[33] : H. Sato, S. Tajima, H. Takagi, S. Uchida, Nature, **338**, 241, (1989).

[34] : C. Escribe-Fillipini,

[35] : E. S. Hellman, B. Miller, J. M. Rosamilia, E. H. Hartford, K. W. Baldwin, Phys. Rev. B, **44**, 9719 (1991).

[36] : K. F. Mc Carty, H. B. Radousky, D. G. Hinks, Y. Zheng, A. W. Mitchell, Phys. Rev. B, **40**, 2662 (1989).

[37] : Z. Schlesinger, R.T. Collins, J. A. Calise, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, Y. Zheng, B. Dabrowski, N. E. Bickers, D. J. Scalapino, Phys. Rev B, **40**, 6862 (1989).

[38] : M. F. Hundley, J. D.Thompson, G. H. Kwei, Solid Stat. Comm., **70**, 1155 (1989).

[39] : S. E. Stupp, M. E. Reeves, D. M. Ginsberg, D. G. Hinks, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, Phys. Rev. B, **40**, 10878 (1988).

[40] : R. Kuentzler, C. Hornick, Y. Dossmann, S. Wegner, R. El Farsi, M. Drillon, Physica C, **184**, 316 (1991).

[41] : R. D. Shannon, Acta Cryst., **A 32**, 751 (1976).

[42] : S. Kondoh, M. Sera, K. Fukuda, Y. Ando, M. Sato, Solid State Com., **67**, 879 (1988).

[43] : S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, A. P. Ramirez, E. M. Gyorgy, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht, Appl. Phys. Lett., **53**, 1116 (1988).

[44] : V. F. Sears, Methods of Experimental Physics édité par K. Sköld et D. L. Price, Academic Press, Orlando, **Vol 23** (1987).

[45] : D.G. Hinks, D.R. Richards, B. Dabrowski, A.W. Mitchell, J.D. Jorgensen, T. Marx, Physica C, **156**, 477 (1988).

[46] : D.G. Hinks, A.W. Mitchell, Y. Zheng, D.R. Richards, B. Dabrowski, Appl. Phys. Lett., **54**, 1585 (1989).

[47] : S. Pei, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, Y. Zheng, D.R. Richards, B. Dabrowski, A.W. Mitchell, J. of Sol. State Chem., **95**, 29 (1991).

[48] : D.G. Hinks, J.D. Jorgensen, D.R. Richards, S. Pei, Y. Zheng, B. Dabrowski, A.W. Mitchell, J. Less-Common Met., **168**, 19 (1991).

[49] : N. L. Jones, J. B. Parise, R. B. Flippen, A. W. Sleight, J. of Sol. State Chem., **78**, 319 (1989).

[50] : J.M. Rosamilia, S. H. Glarum, R. J. Cava, B. Batlogg, B. Miller, Physica C, **182**, 285 (1991).

[51] : M.Norton, H. Y. Tang, Cem. Mater., **3**, 431 (1991).

[52] : K. Takahashi, M.Iori, M. Kamino, T. Usuki, Y. Yashisato, S. Nakano, Jap. J. of Appl. Phys., **30**, 1480 (1991).

[53] : J.C. Stark, D.J. Sandman, M. Levinson, P.G. Rossoni, Mat. Res. Bull., **26**, 623 (1991).

[54] : E. S. Hellman, E. H. Hartford, E. M. Gyorgy, Appl. Phys. Lett., **58**, 1335 (1991).

[55] : B. M. Moon, C.E. Platt, R.A. Schweinfurth, D. J. Van Harlingen, Appl. Phys. Lett., **59**, 1905 (1991).

[56] : J. Marcus, C. Escribe-Filippini, S. K. Agarval, C. Chaillout, J. Dürr, T. Fournier, J. L. Tholence, Solid State Com., **78**, 967 (1991).

[57] : J. Marcus, C. Escribe-Filippini, S. K. Agarval, C. Chaillout, J. Dürr, T. Fournier, Physica C, **185**, 707 (1991).

[58] : Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems.R. A. Hein, T. L. Francavilla, D. H. Liebenberg, eds, Plenum Press, New York (1992).

[59] : Tables Internationnales de Cristallographie, **IV**, 5 (1974).

[60] : Microanalyse et Microscopie électronique à balayage.F. Maurice, L. Meny, R. Tixier, Ecole d'été de St Martin d'Hères (Sept 1978).

[61] : Y. Le fur, N.M Khaidukov, S. Aléonard, Acta Cryst, **C 48**, 978 (1992).

[62] : R.J. Cava, T. Siegrist, W.F. Peck Jr, J. J. Krajewski, B. Batlogg, J. Rosamilia, Phys. Rev, **B 44**, 9746 (1991)

[63] : L.F. Mattheiss, Phys Rev., **B 45**, 12528 (1992)

[64] : C. Chaillout, J. Dürr, J. Chenavas, M. Marezio, L.F. Schneemeyer, T. Siegrist, Physica C, **181**, 325 (1991).

[65] : C. Chaillout, J. Dürr, C. Escribe-Filippini, J. Marcus, M. Marezio, J. Solid State Chem., **93**, 63 (1991).

[66] : I. D. Brown, D. Altermatt, Acta Cryst., **B 41**, 244 (1985).

[67] : P. Wolfers, J. Appl. Cryst., **23**, 554 (1990).

[68] : M. Licheron, F. Gervais, J. Coutures, J. Choisnet, Solid State Com., **75**, 759 (1990).

[69] : W.H. Zachariasen, J. Less Common. Met., **62**, 1 (1978).

[70] : C. Chaillout, thèse Université J. Fourier Grenoble France, (1986).

[71] : D. E. Cox, A. W. Sleight, Proc. Conf. on Neutron Scattering, Gatlinburg, Tenn., June 6-10, R. M. Moon Editor, (1976).

[72] : Y. Khan, K. Nahm, M. Rosenberg, H. Willner, Phys. Status Solidi, **A 39**, 79 (1977).

[73] : J. Ihringer, J. K. Maichle, W. Prandl, A. W. Hewat, T. Wroblewski, Z. Phys., **B 82**, 171 (1991).

[74] : H. Ritter, J. K. Maichle, W. Prandl, A. Hoser, A. W. Hewat, Z. Phys., **B 75**, 297 (1991).

[75] : D. T. Marx, P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, R. L. Hitterman, D. G. Hinks, Shiyou Pei, B. Dabrowski, Phys. Rev., **B 46**, 1144 (1992).

[76] : J. Chenavas, J. C. Joubert, M. Marezio, J. Solid State Chem., **14**, 25 (1975).

[77] : C. Greaves, S. M. A. Katib, J. Solid State Chem., **84**, 82 (1990).

[78] : R. B. Flippen, T. R. Askew, M. S. Osofsky, Physica C, **201**, 396 (1992).

[79] : A. P. Menushenkov, E. A. Protasov, E. V. Chubunova, Sov. Phys. Solid. State, **23**, 2155, (1981).