

# Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur : BaTi(1-x)Zr(x)O3

Claire Laulhé

## ► To cite this version:

Claire Laulhé. Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur : BaTi(1-x)Zr(x)O3. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2007. Français. NNT : . tel-00196922

# HAL Id: tel-00196922 https://theses.hal.science/tel-00196922

Submitted on 13 Dec 2007  $\,$ 

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

### INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

*N° attribué par la bibliothèque* 

### <u>THESE</u>

pour obtenir le grade de

#### **DOCTEUR DE L'INP Grenoble**

Spécialité : « Physique des matériaux : des nanostructures aux grands instruments »

préparée au laboratoire Laboratoire Matériaux et Génie Physique (LMGP)

dans le cadre de l'Ecole Doctorale « Ecole doctorale de physique de Grenoble »

présentée et soutenue publiquement

par

<u>Claire LAULHÉ</u>

le 26 octobre 2007

Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur : BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

#### DIRECTEUR DE THESE : Françoise HIPPERT CO-DIRECTEUR DE THESE : Jens KREISEL

#### JURY

М.	Mario MAGLIONE
М.	Wolfgang KLEEMANN
М.	Jean-Paul ITIÉ
Mme.	Françoise HIPPERT
М.	Jens KREISEL
М.	Jean-Louis HAZEMANN
М	Alain PASTURFI

, Président , Rapporteur , Rapporteur , Directeur de thèse , Co-encadrant , Examinateur , Membre invité

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier François Weiss et Bernard Chenevier, directeurs du Laboratoire Matériaux et Génie Physique, pour m'avoir accueillie durant ces trois années de thèse. Il semblerait cependant que Bernard veuille désormais m'envoyer loin, très loin au Japon pour un post-doc... Qu'il en soit ici une seconde fois remercié !

Mes plus grands remerciements reviennent bien entendu à mes directeurs de thèse, Françoise Hippert et Jens Kreisel.

Françoise, c'est un peu le filet de l'équilibriste. L'équilibriste ? C'est moi bien sûr, débutante dans la recherche et, il faut le dire, pas très rigoureuse à mes débuts. J'ai beaucoup appris avec elle, et tout ce que je ferai plus tard sur le plan scientifique, je le lui devrai en grande partie... Je tiens à saluer ici la forte personnalité de Françoise, son énergie et sa gentillesse. Merci pour tout.

Jens, plus discret sur les terres de l'absorption des rayons X et de la diffusion des neutrons, est « l'homme des relaxeurs » au laboratoire. Je le remercie d'avoir lancé avec Françoise un sujet de thèse sur la structure locale dans les ferroélectriques relaxeurs, de m'avoir fait bénéficier de son réseau de collaborations, et de m'avoir épaulé dans mon travail de veille bibliographique !

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers Wolfgang Kleemann et Jean-Paul Itié pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et pour avoir attentivement lu celle-ci. Je suis également très heureuse que Mario Maglione, Jean-Louis Hazemann et Alain Pasturel aient pu compter parmi les membres du jury.

J'aimerais remercier ici une seconde fois Wolfgang Kleemann, pour nous avoir exposé en détails le modèle des champs électriques aléatoires lors de sa venue au laboratoire.

A la base de toute expérience... Il y a l'échantillon. Je voudrais saluer Annie Simon de l'Institut de Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux, qui a réalisé la synthèse de toutes les poudres étudiées dans ce travail. Je pense notamment aux 18 g de six compositions de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> qui ont été nécessaires à l'expérience de diffusion totale des neutrons...

Pendant que je suis à l'ICMCB, je tiens à remercier une seconde fois Mario, pour ses précieux éclairages sur la physique des relaxeurs.

La majeure partie de ce travail repose sur l'absorption des rayons X. Tous les spectres présentés dans la thèse ont été mesurés sur la ligne BM30B – FAME à l'ESRF. Là-bas, j'ai rencontré Jean-Louis, Olivier, Denis, Hervé, Vivian, qui forment à chaque nouvelle manip' une équipe pointue, efficace... Le tout dans la bonne humeur ! Du coup, les nuits blanches et autres dérèglements liés à la vie autour du synchrotron passent presque un peu trop vite...

*Je tiens également à remercier Yves Joly, de l'institut Néel, pour nous avoir expliqué avec des mots simples des choses très compliquées (le XANES...).* 

L'autre volet du travail expérimental de cette thèse est la diffusion totale des neutrons. Je voudrais saluer toute l'équipe oeuvrant autour de l'instrument D4 à l'ILL : Gabriel Cuello, Henry Fischer et Pierre Palleau. Merci pour votre assistance et votre aide !

Concernant l'analyse de cette expérience, je dois énormément à Robert Bellissent, qui a écrit la totalité des programmes permettant soit d'extraire la fonction de distribution de paires à partir du signal brut, soit de simuler celle-ci. Au-delà de ses compétences en informatique, il m'a aussi initié au monde du neutron, un monde où tout est plus grand, plus lent... Et tellement fascinant. Merci Robert.

A ce qu'il paraît, je suis un gâteau sous deux cerises (Françoise et Jens)... Je pense que cette mention omet la troisième cerise, soit l'auteur de ces paroles ! Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers Alain Pasturel, du Laboratoire de Physique et Modélisation de la Matière Condensée, pour avoir accepté de faire les calculs ab-initio sur le système BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>. Les résultats obtenus, très prometteurs, font rêver les expérimentateurs que nous sommes...

Au laboratoire, j'ai passé le plus clair de mon temps enfermée dans mon bureau, analyse de données oblige. Du coup, les personnes que je voudrais saluer en premier lieu sont mes collègues de bureau : Abdel, Ausrine (merci pour les boîtes de chocolat de tous horizons...) et Igor.

Je voudrais également remercier Pierre, fraîchement arrivé au laboratoire, avec qui nous avons mené une expérience d'EXAFS sous pression. Techniquement impressionnante, cette expérience n'a hélas pu être valorisée dans la thèse... Mais ce n'est que partie remise. Un grand merci aussi pour ton soutien juste avant la soutenance (sans ironie !)...

*Je terminerai par un clin d'œil à tous les membres du laboratoire, pour les discussions improvisées à la cafet', près de l'imprimante, dans le couloir...* 

Sur un plan plus personnel, je voudrais mentionner le nom de M. Hurel, professeur de physique au lycée, qui a fortement motivé mon choix d'études. J'aimerais également saluer tous les enseignants de l'université de Caen... En particulier : Marc Levalois, pour son exemple, ainsi que Daniel Chateigner et Dominique Grébille, pour leurs conseils et encouragements.

Sur un plan encore plus personnel, je tiens à remercier ma mère, sans qui je n'aurai pu me lancer sur ce parcours...

Merci également à tous mes proches pour leur soutien constant.

# Table des matières

Chapitre I	– Introduction	3
A. Fer	roélectriques et ferroélectriques relaxeurs	
A.1.	Ferroélectriques	
A.2.	Ferroélectriques relaxeurs	10
A.3.	Structure pérovskite	15
B. Ba	$\Gamma_{i_{1-x}} Zr_x O_3$	18
B 1	Un relaxeur particulier	18
B.2.	Synthèse	19
B.3.	Propriétés diélectriques	20
B.4.	Structure cristallographique	
B.4	.a. BaTiO <sub>3</sub>	23
B.4	.b. BaZrO <sub>3</sub>	
B.4	.c. Structure cristallographique de $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$	
C. Obj	jectif et méthodes	29
C 1	Objectif : átudo de la structura legale dans las forradactriques relevaurs	
C.I. DoTi	$Z_r \cap$	20
$C^2$	Choix des méthodes expérimentales	29
	1	
Chapitre I	I - Détermination de la fonction de distribution de paires par diffusion t	otale
des neutro	ns	33
A. Inti	roduction au formalisme de diffusion	
A.1.	Diffusion par un système de N atomes de même nature chimique	34
A.2.	Diffusion par un système de N atomes de nature chimique différente	41
D A cm	note expérimenteux	11
D. Asp	sects experimentaux	
B.1.	Description de l'instrument D4	44
B.2.	Préparation de l'échantillon et mesure de la densité effective	46
C Dát	armination de la fonction de distribution de naires $q(r)$ à nartir de la me	SUFO
des inter	nsités diffusées	47
C.1.	Correction d'absorption et des diffusions par l'environnement de l'échantil	lon.48
C.2.	Correction de diffusion multiple	51
C.3.	Correction des effets inélastiques (correction de Placzeck)	53
C.4.	Détermination des fonctions $\hat{S}(Q)$ et $g(r)$ à partir des intensités diffusées	57

Chapitre III - Absorption des rayons X63				
А.	Formulation de l'absorption des rayons X			
A A A A	.1. Approximations dipolaire électrique et quadrupolaire électrique65.2. Etats initial et finals67.3. Matrice de diffusion68.4. Effets multiélectroniques70.5. Formule de l'EXAFS et analyse quantitative de la structure locale72			
B.	Techniques expérimentales79			
B B B	.1. Principe de la mesure d'absorption       79         .2. Description de la ligne de lumière BM30B à l'ESRF       82         .3. Préparation de l'échantillon       83         Traitement et méthode d'analyse des spectres d'absorption X       86			
C C	<ol> <li>Normalisation des données pour l'analyse du XANES et de l'EXAFS</li></ol>			
Chapi	tre IV - Analyse des fonctions de distribution de paires de BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 93			
А.	Fonctions de distribution de paires obtenues pour BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 93			
В.	Mise en évidence d'une structure locale particulière dans BTZ96			
B cr B lii	.1.Comparaison des $g(r)$ expérimentaux et simulés à partir des structuresristallographiques96.2.Comparaison des $g(r)$ expérimentaux des relaxeurs BTZ avec la combinaisonnéaire des $g(r)$ expérimentaux de BaTiO3 et BaZrO399			
C.	Environnement octaédrique du Zr et du Ti dans BTZ101			
C C	.1.Affinement de la $[RDF(r)]_{Zr \to O}$ dans BaZrO3103.2.Octaèdres TiO6 dans BaTiO3104			
Chapi	tre V - Analyse de l'EXAFS au seuil <i>K</i> du Zr111			
А.	Interprétation qualitative des signaux EXAFS111			
B.	Affinement des signaux EXAFS117			
B	.1.BaZrO3118.2.Relaxeurs BaTi1-xZrxO3 ( $x = 0.25, 0.30, 0.35$ )122B.2.a.Analyse de la contribution des premiers voisins oxygènes du Zr122B.2.b.Analyse de la contribution des voisins du Zr au-delà de l'octaèdre ZrO6 126142Mise en relation des résultats142			

Chapitre VI - Analyse du XANES au seuil <i>K</i> du Ti149
A. XANES au seuil <i>K</i> du Ti dans les pérovskites ATiO <sub>3</sub> : état de l'art149
B. BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> : spectres XANES expérimentaux154
C. Simulation des spectres XANES de BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> au seuil <i>K</i> du Ti 157
C.1.Simulation du spectre XANES de BaTiO3 à 15 K157C.2.Effet de la substitution Ti / Zr162C.3.Effet d'un déplacement suivant $[111]_p$ 165C.4.Effet du degré de corrélation entre les déplacements du Ti168
Chapitre VII - Discussion des résultats173
A. Structure locale dans les relaxeurs BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 173
<b>B.</b> Moments dipolaires locaux : rôle des octaèdres TiO <sub>6</sub> et ZrO <sub>6</sub> 175
C. Lien entre octaèdres TiO <sub>6</sub> et ZrO <sub>6</sub> : conséquences sur le comportement relaxeur dans BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> ?
D. Nanorégions polaires dans les relaxeurs BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 180
E. Répartition des atomes de Ti et de Zr dans les relaxeurs BaTi <sub>1-x</sub> Zr <sub>x</sub> O <sub>3</sub> 181
Conclusion et perspectives183
Annexe A - Méthode de simulation des fonctions de distribution de paires185
1. Calcul de la fonction de distribution de paires $g_{\theta}(r)$
2. Calcul de $S_{\theta}(Q)$
3. Convolution du $S_{\theta}(Q)$ par la fonction de résolution du diffractomètre
4. Calcul de $g_{calc}(r)$
Bibliographie195

Les ferroélectriques relaxeurs (« relaxeurs ») forment parmi les ferroélectriques une catégorie particulièrement fascinante et encore mal comprise. Ils se distinguent des ferroélectriques classiques par de très fortes valeurs de permittivité, dépendantes de la fréquence et observées sur de larges domaines de température. L'observation de cette anomalie diélectrique dans les relaxeurs est généralement attribuée à la dynamique collective de <u>nanorégions polaires</u>. Cependant, la nature de ces régions, ainsi que le mécanisme de leur formation font encore l'objet d'intenses efforts de recherche.

La majorité des relaxeurs présentent une substitution chimique <u>aliovalente</u> (par exemple  $Mg^{2+}/Nb^{5+}$  dans  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ), qui conduisent à des fluctuations de charge en fonction des fluctuations locales de répartition chimique. De fait, la substitution aliovalente est généralement considérée comme un ingrédient clef des ferroélectriques relaxeurs. Dans ce contexte, les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> étudiés durant cette thèse présentent un intérêt tout particulier, faisant partie de la famille de relaxeurs à substitution <u>isovalente</u> Ba(Ti<sup>4+</sup>, B<sup>4+</sup>)O<sub>3</sub> {B = Zr, Sn, Ce, Hf}.

L'un des enjeux de la compréhension du comportement relaxeur dans un matériau est de déterminer la nature structurale des nanorégions polaires. Expérimentalement, cette tâche est rendue difficile par les faibles dimensions caractéristiques de ces régions (quelques dizaines de nm). L'analyse des pics de Bragg, basée sur l'hypothèse d'une structure périodique infinie, ne permet pas de détecter d'une manière simple la présence des nanorégions polaires dans les relaxeurs. Il est donc nécessaire d'utiliser des sondes de la structure <u>locale</u>. Dans le cadre de la thèse, nous avons choisi les techniques d'absorption des rayons X et la diffusion totale des neutrons, permettant de déterminer l'ordre local à l'échelle de quelques Å.

Ce manuscrit a donc pour objet la description de la structure locale dans les relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ; il se divise en sept chapitres. Le premier de ces chapitres est une introduction aux ferroélectriques relaxeurs, et au système  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  en particulier. Il se termine par la description de l'objectif de la thèse et une justification du choix des méthodes expérimentales utilisées. Les chapitres II et III sont consacrés à une présentation de ces méthodes, respectivement la diffusion totale des neutrons et l'absorption des rayons X. L'analyse des données et les résultats obtenus durant la thèse sont présentés en détails dans les chapitres IV, V et VI traitant de la diffusion totale des neutrons à 300 K, de l'EXAFS au seuil *K* du Zr entre 10 et 300 K, et du XANES au seuil *K* du Ti entre 10 et 300 K, respectivement. Enfin dans le chapitre VII, les résultats obtenus sont mis en relation et discutés par rapport à leur incidence sur le comportement relaxeur de  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ . Le manuscrit se termine par une brève conclusion et un énoncé des perspectives associées à ce travail de thèse.

# **Chapitre I**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons tout d'abord une introduction aux propriétés diélectriques et structurales des ferroélectriques et ferroélectriques relaxeurs (partie A), puis une présentation détaillée du système  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (BTZ) et de ses composés extrêmes,  $BaTiO_3$  et  $BaZrO_3$  (partie B). L'objectif de la thèse est décrit dans la partie C.

# A.Ferroélectriques et ferroélectriques relaxeurs

# A.1. Ferroélectriques

On désigne sous le terme « ferroélectrique » un matériau isolant présentant une polarisation macroscopique spontanée, qu'il est possible de retourner par l'action d'un champ électrique. D'une manière générale, le vecteur polarisation électrique  $\vec{P}$  est définit comme étant le moment dipolaire par unité de volume dans le matériau :

$$\vec{P} = \frac{\vec{p}}{V} = \frac{\int \vec{r} \, \rho(\vec{r}) \, d\tau}{V}, \qquad (I-1)$$

où  $\vec{p}$  est le moment dipolaire associé à l'ensemble de l'échantillon ferroélectrique, et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge au point  $\vec{r}$ . Le retournement de la polarisation sous l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$  s'inscrit dans un cycle d'hystérésis, caractéristique de tous les matériaux ferroélectriques (Fig. I-1a).

Notons que les cristaux ferroélectriques s'organisent en domaines de quelques dizaines de  $\mu$ m typiquement. Dans chacun de ces domaines, le vecteur polarisation peut prendre une direction différente de celle des domaines voisins. Cette organisation permet de limiter l'effet des champs électriques dépolarisants, défavorables énergétiquement [jon62 p.45]. Ainsi, les ferroélectriques présentent bien une polarisation macroscopique (sur des dimensions de plusieurs dizaines de  $\mu$ m), mais elle n'est que rarement détectée expérimentalement sur un cristal ferroélectrique vierge.

Le phénomène de ferroélectricité a été rapporté et décrit pour la première fois par Valasek, dans le sel de Rochelle NaKC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> :  $4H_2O$  [val20,val21]. Dans ce matériau, l'origine microscopique de la polarisation est directement liée aux moments dipolaires portés par les molécules d'eau et groupements hydroxyles présents dans la structure [jon62]. Le sel de Rochelle appartient donc à une classe de ferroélectriques dans laquelle les moments dipolaires locaux sont portés par des groupements moléculaires polaires. Il existe une deuxième classe de ferroélectriques, qui sont des cristaux ioniques dans lesquels les moments dipolaires locaux résultent d'un déplacement relatif des cations et des anions : les barycentres des charges cationiques et anioniques sont alors dissociés.

Dans une phase ferroélectrique, les moments dipolaires locaux sont tous dirigés dans le même sens, résultant dans une polarisation spontanée observable à l'échelle macroscopique. Lorsque la température augmente au-delà d'une certaine valeur  $T_c$ , l'agitation thermique empêche cet ordre et la polarisation spontanée devient nulle : le matériau subit une transition de phase vers une phase paraélectrique à la température critique  $T_c$ . Dans cette phase, le cycle d'hystérésis disparaît : la polarisation induite par le champ électrique est simplement proportionnelle à l'amplitude de ce champ.

Le tenseur de susceptibilité  $[\chi]$  permet de relier la polarisation induite par le champ,  $\overrightarrow{P_E}$ , au champ appliqué,  $\vec{E}$ , selon :

$$\overline{P_E} = \mathcal{E}_0[\chi] \overline{E}, \qquad (I-2)$$

 $\varepsilon_0$  étant la permittivité du vide. La transition de phase ferroélectrique  $\leftrightarrow$  paraélectrique est ponctuée par la divergence de l'un au moins des éléments de ce tenseur  $\chi_i$  ( $1 \le i \le 6$ ). Dans la phase paraélectrique ( $T > T_c$ ), l'évolution en température des éléments  $\chi_i$  divergents peut être décrite par la loi de Curie-Weiss :

$$\chi_i = \frac{C}{T - T_0} \qquad (T > T_c), \qquad (I-3)$$

où *C* est la constante de Curie, et  $T_0$  la température de Curie. Notons que  $T_0$  peut être soit inférieure  $T_c$ , lors d'une transition de phase du premier ordre, soit égale à  $T_c$ , lors d'une transition de phase du second ordre [xuy91 pp.21-23]. Les éléments de tenseur qui ne divergent pas à la température critique  $T_c$  présentent en général des valeurs faibles et n'évoluent quasiment pas avec la température : c'est le cas par exemple du ferroélectrique « sulfate de tri-glycine » [jon62 p.28]. La figure **I-1b** résume ces propriétés de la susceptibilité dans le cas du ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub>. Il est important de noter que dans les ferroélectriques, les caractéristiques de l'évolution de la susceptibilité avec la température ne dépendent pas de la fréquence *f* du champ de mesure dans la gamme [10<sup>2</sup> - 10<sup>6</sup> Hz]. Dans la littérature, les auteurs donnent en général l'évolution du tenseur de permittivité du matériau [ $\varepsilon$ ] en fonction de la température, plutôt que celle de  $[\chi]$ . Ces deux grandeurs se déduisent l'une de l'autre par la relation  $[\varepsilon] = \varepsilon_0 (I + [\chi])$ , où *I* est la matrice unité [kit98]. Tout comme la susceptibilité, la permittivité diverge à la température critique  $T_c$ . En outre, les éléments de  $[\chi]$  divergeant à  $T_c$  sont généralement grands devant 1 : la loi de Curie – Weiss peut donc en pratique s'appliquer indifféremment aux éléments de  $[\chi]$  ou  $[\varepsilon]$ .



<u>Fig. I-1</u>: (a) Cycle d'hystérésis typiquement observé dans un ferroélectrique. Partant de l'état polarisé « A », l'application d'un champ électrique négatif d'amplitude supérieure au champ coercitif  $E_c$  permet de renverser la polarisation. Lorsque le champ est coupé, le ferroélectrique conserve une polarisation dite rémanente ( $P_r$  ou  $-P_r$ sur la figure). Notons que la forme du cycle d'hystérésis dépend de la topologie des domaines et de l'énergie associée aux parois de domaines. (b) Evolution en fonction de la température des éléments du tenseur de permittivité <u>relative</u>  $[\mathcal{E}]/\mathcal{E}_0$ , dans un cristal de BaTiO<sub>3</sub> (d'après [jon65]). Dans la phase paraélectrique cubique  $(T \leq T_c)$ , le tenseur  $[\mathcal{E}]$  est un scalaire, dont la valeur diverge à  $T_c$ . Sous la température critique, BaTiO<sub>3</sub> adopte une structure quadratique, et le tenseur  $[\mathcal{E}]$  possède alors deux éléments indépendants,  $\mathcal{E}_a$  et  $\mathcal{E}_c$  [nye61]. La loi de Curie-Weiss (*I-3*) est également représentée sur la figure. Notons que le cycle d'hystérésis disparaît brutalement à la température  $T_c$ , simultanément avec la polarisation spontanée.

D'un point de vue phénoménologique, l'existence d'un cycle d'hystérésis et la divergence de la permittivité diélectrique peuvent être expliqués sur la base de la théorie de Landau – Ginzburg des transitions de phase [dev49,dev51,dev54], à partir d'un développement limité de l'énergie libre en puissances paires de la polarisation. Pour une présentation simple de ce développement, on pourra se reporter à [xuy91].

La propriété de polarisation spontanée dans les ferroélectriques appelle quelques considérations de symétrie. D'après le principe de Neumann en effet, « Les éléments de

symétrie d'une propriété physique macroscopique d'un cristal doivent contenir les éléments de symétrie du groupe ponctuel du cristal ». Ainsi, la première contrainte liée à l'observation d'une polarisation macroscopique est que le groupe ponctuel du cristal soit noncentrosymétrique. En présence d'un centre de symétrie en effet, les états de polarisation de vecteur  $\vec{P}$  et  $-\vec{P}$  devraient être indiscernables, ce qui n'est possible que si  $\|\vec{P}\| = 0$ . Cette condition sur la symétrie n'est cependant pas suffisante : en effet, il existe des cristaux non centrosymétriques ne présentant pas de polarisation spontanée. Dans la maille du quartz par exemple, les anions O<sup>2-</sup> sont répartis autour du cation Si<sup>4+</sup> suivant quatre axes différents, d'orientations relatives telles que le barycentre des charges positives et négatives sont confondus : dans ce cas la valeur macroscopique de polarisation est nulle. En revanche, si une contrainte mécanique est exercée sur ce cristal, la déformation induite peut correspondre à l'apparition d'une polarisation : le cristal est *piézoélectrique*. Pour obtenir une polarisation spontanée, on montre que le groupe ponctuel ne doit contenir qu'un seul axe de rotation, en plus d'être non-centrosymétrique [nye61 p.84]. Les dix groupes vérifiant ces conditions sont appelés groupes polaires. Ces contraintes de symétrie en relation avec les propriétés observables sont résumées dans le tableau I-1. La conséquence directe de ces propriétés de symétrie est que la transition de phase entre les états paraélectrique et ferroélectrique s'accompagne nécessairement d'un changement de structure cristalline.

Sustàmas aristalling	Groupes ponctuels centrosymétriques	Groupes ponctuels non centrosymétriques	
Systemes cristannis		non polaires	polaires
Triclinique	Ī		1
Monoclinique	2/ <i>m</i>		2 m
Orthorhombique	ттт	222	mm2
Quadratique	4/ <i>m</i> 4/ <i>mmm</i>	$\bar{4}$ $\bar{4}$ 2m 422	4 4 <i>mm</i>
Trigonal	$\overline{3}$ $\overline{3}m$	32	3 3m
Hexagonal	6/ <i>m</i> 6/ <i>mmm</i>	$\overline{6}$ $\overline{6}$ m2 622	6 6 <i>mm</i>
Cubique	M3 m3m	$432  \overline{4} \ 3m  23$	

<u>Tableau I-1</u>: Les 32 groupes ponctuels décrivant l'ensemble des symétries cristallines peuvent être classés selon deux catégories, centrosymétrique et non centrosymétrique. Les cristaux appartenant aux groupes centrosymétriques ou au groupe 432 ne peuvent être piézoélectriques. Parmi les groupes restant, autorisant la piézoélectricité, seuls dix groupes « polaires », caractérisés par la présence d'un seul axe de rotation, permettent également l'observation de la pyroélectricité. Les matériaux ferroélectriques forment donc une catégorie de pyroélectriques, formant eux-mêmes une catégorie de piézoélectriques.

Remarquons ici que l'observation d'une polarisation spontanée ne suffit pas à identifier un matériau comme étant ferroélectrique. Il doit être également possible de retourner cette polarisation par l'application d'un champ électrique. Si cette dernière condition n'est pas vérifiée, le matériau est dit *pyroélectrique*. En principe, le caractère

ferroélectrique d'un pyroélectrique ne peut donc pas être déterminé par la cristallographie. Cependant, il est généralement considéré que le retournement de polarisation n'est possible que si la structure polaire résulte de petites distorsions par rapport à une structure non polaire de plus haute symétrie [lin77 p.9], appelée phase prototype du ferroélectrique.

Nous avons déjà mentionné que la transition de phase paraélectrique  $\leftrightarrow$  ferroélectrique pouvait être décrite à partir de la théorie de Landau, en fonction de grandeurs macroscopiques. En revanche, les causes microscopiques de ce changement d'état, à savoir les mécanismes structuraux des transitions de phase, peuvent être de deux types : (1) ordre-désordre ou (2) displacif.

1) Les transitions de phase de type ordre-désordre concernent les ferroélectriques possédant des moments dipolaires électriques locaux dans la phase paraélectrique (ils sont alors désalignés). Dans ce paragraphe, nous prenons l'exemple du nitrite de sodium NaNO<sub>2</sub>, qui présente la structure la plus simple parmi les ferroélectriques de cette catégorie. La maille orthorhombique correspondant à la phase ferroélectrique est représentée sur la figure I-2a. Les ions  $(NO_2)^{-}$ , qui portent le moment dipolaire électrique local, sont contenus dans le plan (bc) de telle sorte que tous les moments dipolaires individuels soient alignés : une polarisation résultante non nulle peut donc être observée suivant  $\vec{b}$ . Dans la phase paraélectrique  $(T > T_c)$ , les ions  $(NO_2)^-$  accèdent à des positions distinctes par une rotation autour de l'axe  $\vec{c}$ . Cette situation est représentée sur la figure I-2c dans le cas où chaque ion  $(NO_2)^-$  oscillerait dynamiquement entre deux positions (le nombre de positions accessibles n'a semble-t-il pu être déterminé à ce jour). Du point de vue du potentiel associé aux ions  $(NO_2)^{-1}$  dans la structure de NaNO<sub>2</sub>, ce comportement traduit l'existence de plusieurs minima : deux exactement pour la situation illustrée en fig. I-2c. Le potentiel atomique correspondant est schématisé sur la figure I-3. A haute température, la probabilité de saut d'une position à l'autre est grande : sur chaque site, le moment dipolaire porté par (NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> est moyenné à zéro dans le temps. Lorsque la température diminue, la probabilité de passer la barrière de potentiel séparant les deux positions devient faible, puis nulle. Les ions (NO<sub>2</sub>)<sup>-</sup> sont alors tous figés sur l'une des deux positions possibles, les corrélations de site à site permettant de minimiser l'énergie. Expérimentalement, les transitions de phase ordre-désordre se caractérisent par un fort signal de diffusion quasi-élastique des neutrons dans la phase paraélectrique, associé aux sauts atomiques (modes de relaxation).

2) Les transitions de phase de type displacif concernent les ferroélectriques ne possédant aucun moment dipolaire électrique local dans la phase paraélectrique. Les barycentres des charges cationiques et anioniques sont alors confondus, dans une situation semblable à celle qui est illustrée en figure **I-4a**. Sous la température critique  $T_c$ , un déplacement relatif des ions est à l'origine de l'établissement de la polarisation (Fig. **I-4b**). Dans ce modèle de transition de phase, le potentiel atomique dans la phase paraélectrique est un simple puits, dont le minimum coïncide avec un centre de symétrie de la structure. Pour des températures inférieures à  $T_c$ , le potentiel atomique présente deux minima en positions non-



<u>Fig. 1-2</u>: (a) Représentation de la maille orthorhombique de NaNO<sub>2</sub> dans la phase ferroélectrique (d'après [sak70]). (b) Représentation de l'enchaînement des groupements NO<sub>2</sub> et des atomes de Na sur l'axe  $\vec{b}$  dans la phase ferroélectrique. Les moments dipolaires  $\vec{p}_i$  portés par les NO<sub>2</sub> sont alignés, et la résultante de polarisation est non nulle à l'échelle macroscopique. (c) Représentation de l'enchaînement des groupement NO<sub>2</sub> occupe dynamiquement deux positions équivalentes, indépendamment de la position occupée par le groupement NO<sub>2</sub> de la maille adjacente. Macroscopiquement, la polarisation est nulle.



<u>Fig. I-3</u>: Représentation schématique du potentiel auquel sont soumis les groupements NO<sub>2</sub> en fonction de la position x de l'atome d'azote, dans le ferroélectrique « ordre-désordre » NaNO<sub>2</sub>. Pour chaque groupement, il existe deux positions d'équilibre favorables énergétiquement, ce qui se traduit par une suite de double-puits de potentiel. Au-dessus de la température critique  $T_c$ , l'énergie thermique est assez élevée pour permettre des sauts atomiques d'un minimum à l'autre de chaque double-puit de potentiel. Dans la phase ferroélectrique (T <  $T_c$ ), les groupements NO<sub>2</sub> ne peuvent plus passer la barrière de potentiel entre les minima. Les groupements NO<sub>2</sub> s'établissent alors <u>tous</u> sur l'une des deux positions d'équilibre.

centrosymétriques. Tous les atomes s'établissent sur l'une de ces deux positions (Fig. **I-5**) ; comme dans le cas précédent, les corrélations de déplacement de site à site permettent de minimiser l'énergie. Les déplacements à l'origine de la polarisation sont provoqués par l'instabilité d'un des modes de vibration du cristal. Ce mode instable est en fait un mode polaire, correspondant à des déplacements relatifs des cations et des anions. Les effets de polarisation liés à ce mode de vibration vont venir perturber le potentiel du cristal, et mener aux modifications illustrées en figure **I-5**. Ainsi, les ions qui vibraient autour d'un centre de symétrie, présentent des oscillations d'amplitude croissante lorsque la température diminue, puis se déplacent à  $T_c$ . Expérimentalement, la transition de phase displacive est caractérisée par la présence d'un mode « mou », dont la fréquence diminue avec la température pour atteindre idéalement la valeur 0 à  $T_c$  [coc59,coc60]. La fréquence nulle correspond alors aux mouvements de translation vers les positions données sur la figure **I-4b**. Les modes mous des matériaux ferroélectriques sont observables par spectroscopie infrarouge, diffusion Raman, et par diffusion inélastique des neutrons.



<u>Fig. I-4</u> : Représentation schématique du mécanisme structural de la transition de phase dans un ferroélectrique displacif. *(a)* Dans la phase paraélectrique, les barycentres des charges anioniques et cationiques sont confondus. *(b)* La phase ferroélectrique s'établit suite à un déplacement relatif des cations par rapport aux anions.



<u>Fig. I-5</u>: Représentation schématique du potentiel auquel sont soumis les cations dans un ferroélectrique displacif tel que celui schématisé en figure I-4. Au-dessus de la température critique, il n'existe qu'une position d'équilibre favorable énergétiquement, correspondant à un site centrosymétrique de la structure. Lorsque la température diminue et approche  $T_c$ , le potentiel devient instable et fait apparaître une structure en double-puits sous la température  $T_c$ . Tous les cations se déplacent alors pour basculer dans le même minimum. Ces déplacements corrélés sont à l'origine de la polarisation dans la phase ferroélectrique.

Notons que la plupart des ferroélectriques présentent en réalité un comportement intermédiaire entre ordre-désordre et displacif (cf. par exemple §B.4.a. pour BaTiO<sub>3</sub>).

## A.2. Ferroélectriques relaxeurs

Les ferroélectriques relaxeurs (ou « relaxeurs ») se caractérisent par un pic de permittivité très large en fonction de la température, dont la position et l'amplitude dépendent de la fréquence du champ de mesure *f*. Lorsque *f* croît, l'amplitude du pic de permittivité diminue, et sa position se trouve décalée vers les hautes températures (fig. **I-6a**). Cette propriété a été observée pour la première fois en 1958, dans les composés PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> et PbNi<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, par Smolenskii *et al.* [smo58].

Par ailleurs, les ferroélectriques relaxeurs ne vérifient la loi de Curie-Weiss que pour des températures élevées : une déviation à ce comportement est observée à typiquement une centaine de kelvins au-dessus des températures des maxima de permittivité (Fig. **I-6b**).



<u>Fig. I-6</u> (d'après [sim04]) : (a) Permittivité diélectrique relative pour une céramique du relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, en fonction de la température et de la fréquence du champ électrique de mesure. La permittivité relative est donnée par  $\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0$ , où  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide (dans le cas d'une céramique, la permittivité est bien un scalaire). On observe des pics de permittivité très larges en fonction de la température, se décalant vers les hautes températures lorsque la fréquence du champ de mesure augmente. On peut choisir comme point de repère  $T_m$ , la température du maximum de  $\varepsilon_r$  à 1 kHz. (b) Tracé de l'inverse de la permittivité diélectrique relative mesurée à 1 kHz en fonction de la température pour le même échantillon. La loi de Curie-Weiss n'est vérifiée que pour des températures grandes devant  $T_m$ .

Dans les relaxeurs comme dans les ferroélectriques classiques, la relation entre la polarisation induite par un champ extérieur et l'amplitude de ce champ est décrite par un cycle d'hystérésis (Fig. I-7). Cependant, ce cycle d'hystérésis peut être observé dans les relaxeurs bien au-delà des températures correspondant aux maxima de permittivité, la polarisation rémanente diminuant lentement lorsque la température augmente.



<u>Fig. I-7</u> (d'après [yuz02]) : Cycle d'hystérésis observés dans le relaxeur BaTi<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub>. Dans cet échantillon, la température du maximum de la permittivité à 1kHz est de  $T_m = 262$  K. En fort contraste avec le cycle d'hystérésis des ferroélectriques classiques, indépendant de la température pour  $T < T_c$  et inexistant pour  $T > T_c$ , le cycle d'hystérésis des relaxeurs est caractérisé par un champ coercitif  $E_c$  et une polarisation rémanente  $P_r$  lentement décroissants lorsque la température augmente. Par ailleurs, une réponse non linéaire de la polarisation induite est toujours constatée à des températures supérieures à  $T_m$ .

D'après les études de diffraction, le pic de permittivité dans les relaxeurs ne correspond pas à une transition de phase structurale : leur structure cristalline se trouve être indépendante de la température [cro94]. Par ailleurs, la plupart des relaxeurs cristallisent dans des phases de groupe ponctuel centrosymétrique, incompatibles avec l'observation d'une polarisation <u>macroscopique</u>.

Cependant, de nombreux faits expérimentaux [cro87,cro94,sam03,xug04] indiquent qu'il existe dans les relaxeurs des zones de taille limitée où le vecteur polarisation n'est pas nul. Burns et Dacol ont notamment montré que des moments dipolaires locaux se corrèlent sur quelques mailles cristallines au-dessous d'une certaine température  $T_B$  (température de Burns), en s'appuyant sur le fait que l'écart d'indice optique par rapport à une évolution linéaire en fonction de la température est proportionnel au carré de la polarisation locale [bur83]. Remarquons que dans le relaxeur PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> par exemple,  $T_B$  est égale à 617 K, soit une valeur bien supérieure aux températures des maxima de permittivité (environ 270 K). Dans les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, la température de Burns est de l'ordre de 300 – 310 K [gor07].

Ainsi, la structure des relaxeurs est <u>localement</u> constituée de régions polaires (noncentrosymétriques). En supposant que ces régions présentent une taille très limitée (quelques nm), et que leur polarisation soit orientée aléatoirement (Fig. **I-8**), il est possible de comprendre comment la diffraction peut donner une image globalement centrosymétrique de la structure. Dans sa forme la plus simple, l'analyse des pics de Bragg est basée sur l'hypothèse d'une structure périodique de taille infinie. En pratique, dans un cristal désordonné tel un relaxeur, cette technique ne permet pas de mettre en évidence les déplacements ioniques locaux à l'origine de l'apparition de moments dipolaires, car ceux-ci ne sont pas corrélés sur des longueurs suffisantes. La diffraction donne alors l'image d'une structure dans laquelle les déplacements locaux, intervenant suivant plusieurs directions, sont moyennés à zéro.



<u>Fig. I-8</u>: Représentation schématique de l'orientation des moments dipolaires locaux (*a*) dans un ferroélectrique classique, et (*b*) dans un ferroélectrique relaxeur. Dans un ferroélectrique classique, les moments dipolaires locaux s'alignent sur de grandes longueurs caractéristiques (quelques dizaines de  $\mu$ m). Dans un relaxeur, les directions prises par les moments dipolaires locaux ne se corrèlent qu'à courte portée (quelques nm).

La taille des régions polaires dans les relaxeurs peut être estimée à partir de l'analyse de la diffusion diffuse [xug04], ou encore par une observation directe en PFM (*Piezoresponse Force Microscopy*) [shv05] {Fig. **I-9**} : les dimensions obtenues sont généralement de plusieurs dizaines de nm. On parle alors de « nanorégions polaires ».



<u>Fig. I-9 (d'après [shv05])</u>: Visualisation des nanorégions polaires dans le relaxeur Pb<sub>0.9125</sub>La<sub>0.0975</sub>(Zr<sub>0.65</sub>Ti<sub>0.35</sub>)<sub>0.976</sub>O<sub>3</sub>, par PFM (*Piezoresponse Force Microscopy*).

L'effet de relaxation diélectrique est donc lié à un certain désordre structural. A cet égard, il est intéressant de souligner que tous les relaxeurs présentent une <u>substitution</u> chimique, aliovalente ( $Mg^{2+}$  /  $Nb^{5+}$  dans  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ) ou isovalente ( $Ti^{4+}$  /  $Zr^{4+}$  dans  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ ). L'une des questions fondamentales sur le comportement relaxeur porte donc sur le lien entre cette substitution et le désordre de polarisation. Nous reviendrons sur ce point au début de la partie B de ce chapitre.

La vision de la structure des relaxeurs comme divisée en nanorégions polaires permet d'interpréter dans ses grandes lignes l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence. L'exemple de la figure **I-6a** nous a déjà permis de constater que la position du pic de permittivité subit un décalage vers les hautes températures lorsque la fréquence de mesure augmente. La permittivité traduisant la facilité avec laquelle les moments dipolaires locaux s'alignent avec le champ, il est possible de conclure que la probabilité de retournement des régions polaires diminue avec la température. Plusieurs effets peuvent expliquer un tel ralentissement de la dynamique des régions polaires :

1) La diminution de l'énergie thermique  $k_BT$  entraîne directement une diminution de la probabilité de retournement à basses températures.

2) La diminution de la probabilité de retournement peut également être liée à une taille croissante des régions polaires : énergétiquement, il est d'autant plus coûteux de retourner N moments dipolaires que N est grand.

3) Les interactions entre régions polaires gênent leurs dynamiques propres de retournement.

L'importance relative de ces trois effets reste un problème encore non résolu, notamment en ce qui concerne le type d'interactions entre régions polaires. Ci-après, nous présentons succinctement trois modèles proposés pour expliquer l'origine de la relaxation diélectrique :

1) Verre de dipôles - Cross souligne que les régions polaires, du fait de leur taille très limitée, doivent se comporter comme autant de moments superparaélectriques, en analogie aux moments superparamagnétiques [cro87]. Chaque région polaire possède alors sa propre fréquence de retournement  $f_{RP}$ , s'écrivant :

$$f_{RP} = f_0 \ e^{-KV/k_BT},$$
 (I-4)

où  $f_0$  est une fréquence de référence dépendant du matériau, V est le volume de la région polaire et K une constante caractérisant l'anisotropie du milieu. Le produit KV constitue l'énergie d'activation pour le processus de retournement. Dans cette description où les moments superparaélectriques seraient indépendants, le maximum de permittivité à la fréquence f est observé à la température T telle que  $f = f_{RP}$ . Bien que cette dépendance en fréquence de la permittivité diélectrique traduise un ralentissement de la dynamique à basse température, elle ne suffit pas à reproduire la forme de l'anomalie diélectrique. En 1990, Viehland *et al.* remarquent que dans les relaxeurs PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub> et (PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.9</sub> – (PbTiO<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub>, la température du maximum de permittivité  $T_{max}$  est reliée à la fréquence de mesure f suivant la relation de Vogel-Fulcher :

$$f = f_0 \times e^{-KV/k(T_{\max} - T_{gel})},$$
 (I-5)

où  $T_{gel}$  est la température de gel de la dynamique de relaxation [vie90,vie91]. Cette relation, utilisée à l'origine pour décrire la dynamique des verres de spin en magnétisme, suppose la présence d'interactions en compétition entre les régions polaires. Viehland *et al.* proposent que ces interactions antagonistes tendent à aligner les moments superparaélectriques soit de façon parallèle, soit de façon antiparallèle. Ces frustrations générées par les interactions entre régions polaires provoquent alors le gel de leur mouvement à la température  $T_{gel}$ . Ce modèle d'un verre de dipôles est appuyé par la chute de la polarisation rémanente à  $T_{gel}$ , lors du réchauffement en champ nul du relaxeur (PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.9</sub> – (PbTiO<sub>3</sub>)<sub>0.1</sub> après refroidissement sous champ.

2) Champs électriques aléatoires – En 1992, Westphal *et al.* précisent qu'un autre modèle peut expliquer le ralentissement de la dynamique à basse température, ainsi que la forme d'évolution de la permittivité en fréquence et en température : le modèle des champs aléatoires [wes92]. Dans le cas des relaxeurs, les champs aléatoires peuvent par exemple être rattachés aux fluctuations de charge rencontrées dans les relaxeurs à substitution aliovalente. D'après le modèle cité, un état ordonné affecté par la présence de champs électriques

aléatoires se morcelle en domaines de taille limitée. Cette taille dépend de l'énergie liée aux parois de domaines, et de la répartition spatiale des champs aléatoires. Les domaines en question, stabilisés par les champs électriques aléatoires, relaxent de moins en moins vite au fur et à mesure de l'abaissement de la température. En faveur de ce modèle, Westphal *et al.* reportent l'observation de sauts de Barkhausen sur le signal de biréfringence lors de la polarisation d'un cristal de PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>, sous la température de gel estimée à environ 200 K. Les sauts de Barkhausen correspondent au blocage momentané du mouvement de parois de domaines sur des défauts. L'observation d'une anomalie diélectrique ferroélectrique lorsqu'on chauffe sous champ apporte également crédit à ce modèle, le champ appliqué contrebalançant dans ce cas les champs électriques aléatoires.

3) *Verre de dipôles et champs électriques aléatoires* - Certains auteurs ont proposé de prendre en compte à la fois les aspects verre de dipôle et champs aléatoires [vug98,pir99] de la physique des relaxeurs. Les modèles correspondants définissent des régions polaires soumises à l'effet de champs électriques locaux aléatoires, les forces d'interaction entre ces régions étant aléatoires. Le modèle de Pirc et Blinc (*spherical random-bond random-field model*) est le modèle de ce type le plus généralement cité. Dans ce cas, l'hamiltonien du système des régions polaires en interaction, *H*, s'écrit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \,\overrightarrow{S_i} . \overrightarrow{S_j} - \sum_i \overrightarrow{h_i} . \overrightarrow{S_i} , \qquad (I-6)$$

où  $\overrightarrow{S_i}$  est un vecteur de norme proportionnelle au moment dipolaire de la région polaire *i*. Le premier terme de l'hamiltonien traduit les interactions aléatoires entre clusters, le terme d'interaction  $J_{ij}$  étant distribué selon une fonction gaussienne. Le deuxième terme traduit l'influence des champs électriques aléatoires  $\overrightarrow{h_i}$  sur l'orientation des clusters polaires.

## A.3. Structure pérovskite

Nous décrivons dans cette partie la structure pérovskite, dans laquelle cristallisent beaucoup de ferroélectriques, et une majorité de ferroélectriques relaxeurs. En particulier, l'ensemble des compositions de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> présente cette structure.

La formule générale des pérovskites est ABX<sub>3</sub>, A et B étant des cations, et X étant un anion oxygène ( $O^{2-}$ ), ou un anion halogénure. Dans le cas des oxydes de type pérovskite ABO<sub>3</sub>, le principe de neutralité impose que la somme des valences des cations A et B soit +6, ce qui est vérifié pour tous les matériaux évoqués dans le tableau I-2.

La figure **I-10** donne deux représentations de la structure pérovskite idéale. Il s'agit d'une structure cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ), contenant une formule chimique par maille élémentaire. Dans la convention de représentation prenant B pour origine, les positions atomiques sont :

$$\begin{array}{c} O_1 (\frac{1}{2}, 0, 0) \\ A (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) \\ B (0, 0, 0) \\ O_2 (0, \frac{1}{2}, 0) \\ O_3 (0, 0, \frac{1}{2}) \end{array}$$

La charpente de la structure est formée d'octaèdres d'oxygène reliés par leurs sommets. Les cations B, plus petits que les cations A, prennent place au centre de ces octaèdres. Les cavités cubo-octaédriques, plus grandes, formant l'espace extérieur aux octaèdres, accueillent en leur centre les cations A.



<u>Fig. I-10</u> : (*a*) Maille pérovskite cubique ABO<sub>3</sub> avec origine sur l'atome A. (*b*) Représentation de la structure pérovskite comme enchaînement d'octaèdres BO<sub>6</sub>. L'atome B se trouve à l'origine de la maille cubique représentée en pointillés.

Les structures issues de la déformation de la maille cubique idéale sont également dénommées pérovskites. Les déformations se font par rotation des octaèdres (tilt) et/ou par déplacement des cations par rapport au centre de leur polyèdre d'oxygènes  $O^{2-}$  {(Fig. I-11)} [mit02]. Dans ce dernier cas, un moment dipolaire électrique apparaît au sein de la maille élémentaire.

La structure pérovskite est d'une grande importance dans la classe des ferroélectriques. De part sa simplicité, celle-ci a permis l'approfondissement des études expérimentales et théoriques sur le phénomène de ferroélectricité, notamment à travers l'étude de BaTiO<sub>3</sub>. Notons également qu'une grande variété de cations A et B permettent la formation des oxydes pérovskites ABO<sub>3</sub>, ce qui amène l'observation de propriétés très diverses dans les pérovskites : ferromagnétisme, magnétorésistance géante, conduction ionique...



<u>Fig. I-11</u>: Exemples de distorsions de la structure pérovskite idéale : (a) par rotation des octaèdres, (b) par le déplacement relatif d'un des ions de la structure.

	Oxydes pérovskites Valence Site A	Oxydas párovskitas	Valence des cations	
		Site A	Site B	
	KNbO3	$K^+$	Nb <sup>5+</sup>	
Ferroélectriques	BaTiO <sub>3</sub>	Ba <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	
renoeleeunques	PbTiO <sub>3</sub>	Pb <sup>2+</sup>	11	
	$PbTi_{1-x}Zr_xO_3$		Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup>	
	$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$	Pb <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}, Nb^{5+}$	
	PbZn <sub>1/3</sub> Nb <sub>2/3</sub> O <sub>3</sub>		$Zn^{2+}, Nb^{5+}$	
	PbMg <sub>1/3</sub> Ta <sub>2/3</sub> O <sub>3</sub>		$Mg^{2+}, Ta^{5+}$	
	PbIn <sub>1/2</sub> Nb <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub> *		${\rm In}^{3+}, {\rm Nb}^{5+}$	
Ferroélectriques	PbIn <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub> O <sub>3</sub> *		In <sup>3+</sup> , Ta <sup>5+</sup>	
relayeurs	$PbSc_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ *		$Sc^{3+}, Nb^{5+}$	
Tetaxedis	$PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ *		$Sc^{3+}, Ta^{5+}$	
	$(Pb_xLa_{1-x})(Zr_yTi_{1-y})O_3$	$Pb^{2+}, La^{3+}$	Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup>	
	$BaTi_{1-x}Zr_xO_3$	Ba <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup>	
	BaTi <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>3</sub>		Ti <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>	
	$BaTi_{1-x}Ce_xO_3$		Ti <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup>	

<u>Tableau I-2</u> : Quelques ferroélectriques et ferroélectriques relaxeurs de type pérovskite. Les relaxeurs marqués par une étoile peuvent présenter un comportement relaxeur ou ferroélectrique, selon la durée de recuit après synthèse : les composés ordonnés chimiquement présentent les propriétés ferroélectriques [cro87]. Notons que la quasi-totalité des relaxeurs cristallisent dans une structure pérovskite. Cependant, il existe quelques relaxeurs de structure bronze de tungstène [cro87].

## **B.BaTi**<sub>1-x</sub> $Zr_xO_3$

## **B.1.** Un relaxeur particulier

L'examen du tableau I-2 mène au constat que la grande majorité des relaxeurs partagent deux caractéristiques : (1) la présence de Pb, et (2) une substitution aliovalente.

1) Le cation  $Pb^{2+}$  est généralement considéré comme un élément clef à l'origine de la ferroélectricité dans les pérovskites. Dans la cage cubo-octaédrique d'une structure pérovskite, les orbitales 6p du plomb et 2p de certains oxygènes voisins s'hybrident, conduisant à un fort déplacement de  $Pb^{2+}$  [sin06,sue06] : dans la pérovskite ferroélectrique  $PbTiO_3$  par exemple, ce déplacement de  $Pb^{2+}$  par rapport au centre de son polyèdre de coordination atteint 0.48 Å [nel85]. Comme nous l'avons souligné dans la partie précédente, ces déplacements du cation  $Pb^{2+}$  sont associés à l'apparition d'un moment dipolaire local, et constituent donc vraisemblablement un élément important pour le comportement relaxeur.

2) Sur un site cristallographique substitué, la répartition aléatoire des espèces atomiques conduit inévitablement à des fluctuations locales de composition. Dans le cas d'une substitution aliovalente, ces fluctuations génèrent un désordre de charge supposé être à l'origine des champs électriques aléatoires évoqués dans les modèles récents pour le comportement relaxeur (cf. §A.2).

Contrairement aux relaxeurs évoqués ci-dessus, qui ont été les plus étudiés, BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> et plus généralement les relaxeurs Ba(Ti<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> {B = Zr, Sn, Ce, Hf } ne contiennent pas de plomb. Dans ces composés, le caractère polaire pourrait certainement être lié aux propriétés ferroélectriques classiques de BaTiO<sub>3</sub> (BaCeO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, BaSnO<sub>3</sub> et BaHfO<sub>3</sub> sont paraélectriques à toutes températures).

Les relaxeurs de la famille de BTZ se distinguent également de par une substitution isovalente (tableau I-2). En première approximation, il n'y a donc pas de désordre de charge dans BTZ : les causes du désordre de polarisation dans ce matériau doivent donc être éclaircies.

Les questions de l'origine microscopique de la polarisation locale dans BTZ, et du mécanisme conduisant au désordre de polarisation motivent donc de façon naturelle ce travail de thèse.

### **B.2.** Synthèse

Les poudres de BTZ ont été synthétisées par Annie Simon à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, à partir d'une réaction en phase solide des oxydes  $BaCO_3$ ,  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ :

$$BaCO_3 + (1-x) TiO_2 + x ZrO_2 \rightarrow BaTi_{1-x}Zr_xO_3 + CO_2$$

Cette réaction en phase solide est la voie la plus largement utilisée pour la synthèse de poudres de BTZ. Les trois réactifs préalablement desséchés ont été pesés en proportions stoechiométriques puis mélangés et broyés dans un mortier en agate, dans de l'éthanol. Après évaporation, le mélange mis sous forme de pastille a subi une calcination à 1200 °C pendant 15 heures, puis un frittage à 1400°C pendant 4h. Ces deux traitements, entrecoupés d'un nouveau broyage, ont été faits sous oxygène. Les pastilles ainsi obtenues, de géométrie cylindrique, présentent des densités effectives atteignant 90 à 95 % de la densité des matériaux massifs [rav97-2]. Les mesures diélectriques présentées au § B3 ont été réalisées sur ces pastilles. Les études par absorption des rayons X et diffusion des neutrons présentées dans la thèse ont été faites sur les poudres obtenues après broyage des pastilles.

En se basant sur l'observation en diffraction X des échantillons obtenus, Annie Simon rapporte que la réaction conduit à une composition de BTZ monophasée pour *x* compris entre 0 et 0.5. Notons que Maiti *et al.* rapportent la réussite de synthèses de BTZ dans l'intervalle [0.5 - 1.0], avec une calcination à 1200°C pendant 2 heures et un frittage à environ 1500°C pendant 15 heures [mai06-1, mai06-2]. Cependant, il est inhabituel que la durée de calcination (visant à faire la réaction chimique) soit beaucoup plus courte que la durée du frittage (visant à lier les grains et à optimiser la compacité). En outre, les diagrammes de diffraction X présentés dans [mai06-2] pour attester que les poudres synthétisées sont bien monophasées sont peu résolus : la possibilité de synthétiser BTZ pour  $x \ge 0.5$  reste donc à confirmer.

D'après la Littérature, deux méthodes permettent la synthèse de monocristaux de BTZ : la «*Templated Grain Growth* » [reh99] et la «*Laser-Heated Pedestal Growth* » [yuz00]. La première méthode permet d'obtenir des monocristaux de quelques mm en dimension, mais se trouve limitée à un taux de zirconium dans la structure d'environ 10%. La deuxième méthode permet *a priori* de synthétiser BTZ sans restriction du taux de zirconium [yuz00] : en pratique, Yu *et al.* ont pu obtenir des monocristaux de BTZ avec  $x \le 0.20$ , de forme cylindrique (longueur 20 mm, diamètre 1 mm).

Enfin, notons que le système BTZ peut être déposé sous forme de couche mince, suivant de nombreuses méthodes (sol-gel, MOCVD, ablation laser...) : voir par exemple les références [hal02,pan03,rey04].

## **B.3.** Propriétés diélectriques

La figure I-12 présente l'évolution de la permittivité diélectrique relative  $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$  en fonction de la température, pour quelques compositions choisies de BTZ. Ces mesures diélectriques ont été réalisées par Annie Simon à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, en rampe montante de température (2 K/min) et selon le protocole décrit dans [rav97-2].



<u>Fig. I-12</u>: Evolution de la permittivité diélectrique relative avec la température des échantillons (*a*) BaTiO<sub>3</sub>, (*b*) BaTi<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>, (*c*) BaTi<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub>, (*d*) BaTi<sub>0.80</sub>Zr<sub>0.20</sub>O<sub>3</sub>, et (*e*) BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>. Les graphes correspondant à BaTi<sub>0.80</sub>Zr<sub>0.20</sub>O<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> peuvent être retrouvés dans l'article [rav97-2].

La partie (a) de la figure I-12 concerne le titanate de baryum BaTiO<sub>3</sub>, l'un des deux extrêmes de la solution solide BTZ. Ce ferroélectrique classique subit trois transitions de phase en fonction de la température, ponctuées par des discontinuités de  $\mathcal{E}_r$ . La divergence observée à  $T_c = 400$  K, déjà présentée en figure I-1b, correspond à la transition de phase paraélectrique  $\leftrightarrow$  ferroélectrique. Chacun des trois pics de permittivité, observés à  $T_c$ ,  $T_2 =$ 290 K et  $T_1 = 204$  K<sup>1</sup>, marquent la série de transitions de phase suivante : cubique ( $Pm\bar{3}m$ )  $\rightarrow$  quadratique (P4mm)  $\rightarrow$  orthorhombique (Amm2)  $\rightarrow$  rhomboédrique (R3m) {cf. §B4a}. Les trois phases à basse température sont ferroélectriques, et se différencient principalement par la direction du vecteur polarisation.

Pour des taux de substitution en zirconium inférieurs ou égaux à 0.15, l'évolution en température de la permittivité de BTZ présente également trois anomalies, indépendantes de la fréquence du champ de mesure. Les cas de BaTi<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> et de BaTi<sub>0.90</sub>Zr<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub> sont illustrés sur les figures **I-12b** et **I-12c**. Ces systèmes, proches de BaTiO<sub>3</sub> de par leur faible taux de substitution en zirconium, subissent vraisemblablement la même série de transitions de phases que celui-ci [far99,sci00]. Pour des taux de substitution en zirconium *x* croissants, la température critique  $T_c$  diminue, tandis que les températures  $T_1$  et  $T_2$  augmentent : le domaine en température sur lequel sont observées les trois anomalies diélectriques se resserre. Ces compositions de BTZ, dont l'inverse de la permittivité obéit à la loi de Curie-Weiss, sont ferroélectriques sous la température critique  $T_c$  [rav97-2].

Pour des valeurs de *x* comprises entre 0.15 et 0.25, la permittivité de BTZ ne présente plus qu'un seul pic à la température notée  $T_c$ , comme le montre la figure **I-12d** pour BaTi<sub>0.80</sub>Zr<sub>0.20</sub>O<sub>3</sub>. De ce pic très large, la fréquence du champ de mesure affecte l'amplitude, mais pas la position. Ces compositions de BTZ ne présentent donc pas un comportement relaxeur. En revanche, l'inverse de la permittivité suit une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie  $T_0$  légèrement supérieure à  $T_c$ , ce qui indique une transition de phase ferroélectrique diffuse [rav97-2]. Par continuité avec le cas précédent, la température critique  $T_c$  est associée au passage direct de la structure cubique, paraélectrique, à la structure rhomboédrique, ferroélectrique.

Pour des taux de zirconium compris entre 0.25 et 0.50, les mesures diélectriques révèlent un pic caractéristique du comportement relaxeur : très large, dépendant de la fréquence du champ de mesure en amplitude <u>et</u> en position (Fig. **I-12e**). L'écart à la loi de Curie-Weiss, ainsi que le cycle d'hystérésis de l'échantillon BaTi<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub> ont déjà été présentés sur les figures **I-6b** et **I-7**. On désigne par  $T_m$  la température du maximum de permittivité à 1 kHz.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Notons que dans BaTiO<sub>3</sub>, les deux transitions de phase à basse température sont soumises à un fort hystérésis : les transitions {rhomboédrique  $\leftrightarrow$  orthorhombique} et {orthorhombique  $\leftrightarrow$  quadratique} se décalent d'environ 20 K et 10 K respectivement, selon que l'on travaille en rampe montante ou descendante de température [jon62 p. 111]. Dans ce contexte, rappelons que les mesures présentées ont été réalisées pour des températures croissantes.

La permittivité diélectrique relative de BaZrO<sub>3</sub> est égale à 37 à température ambiante. Cette faible valeur est typique d'un paraélectrique ne présentant pas d'instabilités ferroélectriques. Indépendamment de la fréquence du champ de mesure, la permittivité diélectrique relative de BaZrO<sub>3</sub> croît de façon monotone au fur et à mesure que la température diminue, pour atteindre une valeur de 47 à basse température. Cet effet est attribué à une légère instabilité de la structure de BaZrO<sub>3</sub> par rapport aux rotations des octaèdres ZrO<sub>6</sub> [akb05] (cf §B.4.b).

L'ensemble de ces résultats permet de tracer le diagramme des phases de BTZ en fonction du taux de substitution en Zr et de la température (Fig. I-13). Pour les valeurs de *x* inférieures à 0.25, les températures  $T_c$ ,  $T_1$ , et  $T_2$  marquent des transitions de phase structurales. Pour les échantillons relaxeurs ( $x \ge 0.25$ ), la ligne de température critique  $T_c$  peut être prolongée par la ligne de température du maximum de permittivité à la fréquence 1 kHz  $T_m(x)$ . Cependant, cette température n'indique pas une transition de phase structurale : les échantillons restent cubiques à toute température. Notons qu'au milieu des années 50, plusieurs travaux avaient déjà fait état de l'évolution des températures de transition de phase dans BaTiO<sub>3</sub> suite à une substitution du Ti par le Zr [ver58 et références citées]. Cependant, ces mesures à une fréquence fixe n'avaient pas permis de mettre en évidence les modifications du caractère ferroélectrique de BTZ. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>3</sub> et BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> présentent un diagramme de phase similaire à celui de BTZ [ang02,shv06].



<u>Fig. I-13</u> : Diagramme des phases de BTZ en fonction du taux de substitution en zirconium et de la température, tel que <u>déduit des mesures diélectriques</u>. Les compositions de BTZ telles que x < 0.25 sont ferroélectriques. Dans cette région du diagramme, les pics observés sur l'évolution de la permittivité en fonction de la température marquent des transitions de phase structurales : les lettres C, Q, O, R, désignent les phases cubique, quadratique, orthorhombique, et rhomboédrique, respectivement. L'identification des phases sur ce diagramme est faite par continuité par rapport aux phases cristallographiques de BaTiO<sub>3</sub>. Les compositions de BTZ telles que x > 0.25 sont relaxeurs.  $T_m$  désigne la température du maximum de permittivité diélectrique à 1 kHz. De part et d'autre de cette température, les relaxeurs BTZ se trouve dans une même phase cubique.

## **B.4.** Structure cristallographique

#### B.4.a. BaTiO<sub>3</sub>

Depuis qu'il a été découvert au milieu des années 40, le ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub> a fait l'objet de nombreuses études par diffraction. La phase paraélectrique ( $T > T_c$ ) présente une structure pérovskite idéale, de groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (Fig. I-14). Dans les trois phases ferroélectriques à basse température, la structure observée résulte de faibles déplacements des ions par rapport à cette structure prototype. Pour l'étude de ces structures, la diffraction des rayons X s'est rapidement révélée peu précise, ce pour deux raisons : (1) le facteur de diffusion du baryum étant beaucoup plus élevé que ceux du titane ou de l'oxygène, les positions de ces deux derniers atomes sont difficiles à définir précisément ; (2) les facteurs de diffusion décroissent rapidement avec l'angle de diffusion, ce qui est défavorable pour détecter de faibles distorsions par rapport à la maille cubique. En conséquence, les résultats les plus précis obtenus sur la structure de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température ont été obtenus par diffraction des neutrons [fra55,shi57,hew74,kwe93]. Le travail le plus complet sur le sujet est certainement celui mené par Kwei *et al.* [kwe93], présentant l'affinement de la structure de BaTiO<sub>3</sub> entre 15 et 350 K, par pas d'environ 20 K.



<u>Fig. I-14</u> : Illustration de la série de transitions de phase de subie par BaTiO<sub>3</sub> lorsque la température diminue. Les déformations ont été amplement exagérées pour une meilleure visualisation des différents changements. La maille orthorhombique, centrée A, contient deux formules chimiques par maille. Pour plus de simplicité, seule la partie de la maille dérivée de la maille cubique a été représentée. Dans la littérature, cette pseudo maille primitive est parfois rattachée à une symétrie dite pseudo-monoclinique ( $a = b \neq c$ ,  $a = \gamma = 90^{\circ} \neq \beta$ ).

La série de transitions de phase établie pour BaTiO<sub>3</sub> par les études de diffraction est : cubique  $(Pm\bar{3}m) \rightarrow$  quadratique  $(P4mm) \rightarrow$  orthorhombique  $(Amm2) \rightarrow$  rhomboédrique (R3m) {Fig. I-14}. La phase paraélectrique observée à haute température, de structure cubique centrosymétrique, ne comporte pas de moments dipolaires électriques locaux. L'établissement de la phase quadratique est lié à un déplacement du Ti suivant un des axes 4 de la maille prototype. Ce déplacement se réoriente suivant l'un des axes 2 de la phase prototype dans la phase orthorhombique, et suivant l'un de ses axes 3 dans la phase rhomboédrique. Dans chacune de ces trois phases ferroélectriques, la direction de polarisation spontanée est donnée par la direction du déplacement du Ti. Enfin, notons que le déplacement du Ti est associé à des déformations des octaèdres d'oxygène et du réseau des Ba.

Il est intéressant de préciser que dans BaTiO<sub>3</sub>, l'amplitude des distorsions par rapport à la maille pérovskite cubique est faible. Dans la littérature, ces mailles légèrement déformées sont couramment désignées sous le terme « pseudo-cubique ». Cette dénomination permet de définir entre autres les directions [100]<sub>p</sub>, [110]<sub>p</sub>, et [111]<sub>p</sub>, correspondant à l'une des arêtes de la maille, la diagonale de l'une des faces de la maille, et l'une des diagonales de la maille, respectivement. Pratiquement, cette notation permet de décrire facilement les directions de déplacement des ions dans la structure pérovskite.

D'après les études cristallographiques, la phase paraélectrique de BaTiO<sub>3</sub> ne comprend pas de moments dipolaires locaux. Dans ce cas, la transition de phase vers la phase ferroélectrique est supposée être de type displacive : les ions se déplacent pour créer un dipôle électrique. Cependant, l'observation de traînées de diffusion diffuse (Fig. I-15) dans toutes les phases de BaTiO<sub>3</sub>, excepté dans la phase rhomboédrique, remet en question la nature des transitions de phase dans ce composé. La diffusion diffuse est généralement liée à des écarts de la structure à la périodicité, présentant une certaine longueur de corrélation. Comès et al. proposent que les traînées observées proviennent d'un désordre d'occupation de sites équivalents par le Ti (Fig. I-16) [com68,com70]. Dans la phase rhomboédrique, où l'on n'observe pas de diffus, tous les Ti sont déplacés par rapport au centre de la maille pseudocubique, suivant la même direction [111]<sub>p</sub>: il n'y a pas d'écarts locaux par rapport à la structure cristallographique. Lorsque la température augmente, Comès et al. proposent que les Ti soient déplacés suivant deux, puis quatre, puis huit directions équivalentes à [111]<sub>p</sub>. Dans chacun de ces trois cas, le déplacement du Ti moyenné sur tous les sites correspond au déplacement décrit par les structures cristallographiques exposées au paragraphe précédent. Dans ce modèle, des moments dipolaires locaux existeraient dans la phase cubique paraélectrique, liés aux déplacements locaux des Ti dans leur cage d'oxygène : le mécanisme de transition de phase doit alors être de type ordre-désordre. Cette hypothèse a été appuyé par des travaux théoriques [ber66,cha76]. Plus récemment, une étude de BaTiO<sub>3</sub> en XANES polarisé a permis de mettre en évidence que le déplacement des Ti a lieu suivant une direction très proche de [111]<sub>p</sub> dans la phase quadratique [rav98], alors que le déplacement moyen donné par les méthodes de diffraction indiquent un déplacement suivant [001]<sub>p</sub>.



<u>Fig. I-15</u> (d'après [har67]) : Cliché de diffraction obtenu sur un microscope électronique à transmission, sur un cristal quadratique de  $BaTiO_3$  (température ambiante).



<u>Fig. I-16</u> (d'après [com70]) : Illustration de la série de transitions de phase de subie par BaTiO<sub>3</sub> lorsque la température augmente, d'après le modèle proposé par Comès *et al.*. A basse température, la phase rhomboédrique (non représentée ici) est liée au déplacement de tous les Ti suivant une diagonale de la maille pseudo-cubique : par exemple la direction notée « 1 » sur les schémas. Dans les trois phases observées à haute température, les déplacements du Ti peuvent intervenir suivant deux, quatre ou huit demi-diagonales : dans chaque cas, la direction de déplacement décrite par la cristallographie correspond à la moyenne des déplacements locaux. Notons que la diffusion diffuse ne permet de mettre en évidence ces déplacements locaux que parce qu'ils sont partiellement <u>corrélés</u> [com70].
D'après certains auteurs cependant, les traînées de diffusion diffuse peuvent être liées à des mouvements coopératifs des Ti, suivant des modes de vibration de grande longueur d'onde [har67,hul69] : l'évolution de la diffusion diffuse est alors compatible avec la théorie des transitions de phases displacives développée par Cochran. Par ailleurs, les études par diffusion Raman [dou94] et diffusion inélastique des neutrons [yam69,shi70,har71] révèlent à la fois la présence de modes de relaxation (caractéristiques d'une transition de phase de type ordre-désordre) et de modes mous (caractéristiques d'une transition de phase de type displacif). A ce jour, les contributions à la littérature s'accordent sur le caractère mixte des transitions de phase dans BaTiO<sub>3</sub> [gir97,gir99, ste04].

#### B.4.b. BaZrO<sub>3</sub>

Le zirconate de baryum BaZrO<sub>3</sub> cristallise dans une phase pérovskite idéale (cubique  $Pm\bar{3}m$ ) dans tout l'intervalle en températures [2 – 873 K] [zha91,mat91,lev03,akb05].

D'un point de vue théorique, il a été proposé que ce composé présente une instabilité par rapport à une transition de phase anti-ferrodistorsive, par rotation des octaèdres ZrO<sub>6</sub>. Cependant, cette transition de phase n'est pas observée expérimentalement au-dessus de 2 K, et pourrait en fait être inhibée du fait des mouvements de point zéro [akb05,ben06]. Ainsi à basse température, il n'est pas exclu que localement, la structure pérovskite cubique de BaZrO<sub>3</sub> présente des rotations d'octaèdres.

#### **B.4.c.** Structure cristallographique de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Dans la partie précédente, nous avons vu que le diagramme des phases de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ) en fonction de *x* et de la température pouvait être tracé à partir des résultats des mesures diélectriques. Parallèlement les études structurales de BTZ par diffraction se révèlent être peu nombreuses. En 1958, Verbitskaia *et al.* rapportent l'évolution de la structure de BTZ en fonction de *x*, à température ambiante : ils trouvent une structure quadratique pour  $0.00 \le x \le 0.02$ , orthorhombique pour  $0.02 < x \le 0.06$ , rhomboédrique pour  $0.06 < x \le 0.20$ , et cubique pour les valeurs de *x* supérieures à environ 0.20 [ver58] (Fig. I-17). Ces résultats sont compatibles avec le diagramme des phases présenté en figure I-13. Il est à noter que les distorsions de la structure de BTZ ( $x \le 0.20$ ) par rapport à la maille pérovskite cubique sont extrêmement faibles, y compris pour les taux de substitution en zirconium les plus petits étudiés par Verbitskaia *et al.* [ver58]. Plus récemment, Sciau *et al.* ont montré que le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> présente une structure pérovskite cubique indépendante de la température entre 80 et 300 K [sci00]. Les pics de permittivité étant observés aux alentours de 260 K dans ce relaxeur, cette observation confirme l'absence d'une transition de phase structurale associée à l'anomalie diélectrique.

Dans le cadre de la thèse, nous disposons d'échantillons de BTZ dont les compositions sont différentes de celles étudiées par Verbitskaia et al.. Nous avons donc déterminé les paramètres de maille de ces échantillons à 300 K. Les diagrammes de diffraction ont été mesurés sur le diffractomètre  $\theta$  -  $2\theta$  du laboratoire avec les radiations  $K_{\alpha}$  du cuivre. Dans la configuration standard, les fentes de résolution à l'arrière de l'échantillon couvrent  $0.2^{\circ}$  en  $2\theta$ . Ceci permet de déceler facilement l'éclatement des raies du système cubique lié à la distorsion quadratique dans BaTiO<sub>3</sub>. En revanche, les très faibles distorsions qui existent dans BTZ ( $0.05 \le x \le 0.20$ ) ne conduisent qu'à un élargissement des pics de Bragg liés au système cubique. Pour  $x \neq 0$ , nous avons donc choisi de traiter l'ensemble des diagrammes de diffraction dans le système pseudo-cubique. Les paramètres des mailles pseudo-cubiques, notés  $a_p$ , ont été affinés à partir de la position de treize pics de Bragg, avec le programme Celref<sup>2</sup> (cf. tableau I-3). La figure I-17 compare ces résultats aux paramètres de maille déterminés par Verbitskaia et al.. Dans la phase quadratique de BaTiO<sub>3</sub>, nous trouvons a = $3.992 \pm 0.002$  Å et  $c = 4.033 \pm 0.004$  Å, en accord avec [ver58] et [kwe93] aux incertitudes près. A l'autre extrême, nous trouvons un paramètre de maille cubique de  $a = 4.192 \pm 0.001$  Å pour BaZrO<sub>3</sub>, compatible avec les mesures rapportées dans [zha91,lev03,akb05]. Concernant les compositions intermédiaires de BTZ, il est possible de comparer nos paramètres de maille pseudo-cubiques aux paramètres de maille cubiques et rhomboédriques de Verbitskaia et al. (les angles des mailles rhomboédriques ne diffèrent au plus que de 3' par rapport à la valeur de 90°). L'écart maximal constaté entre les deux jeux de valeurs n'est que de 0.006 Å. Par ailleurs, le paramètre de maille pseudo-cubique évolue linéairement avec le taux de substitution en zirconium : la solution solide BTZ suit la loi de Vegard. L'augmentation du paramètre de maille avec le taux de Zr correspond au fait que le rayon ionique des  $Zr^{4+}$  (0.72 Å) est plus important que celui des  $Ti^{4+}$  (0.605 Å) [sha76].

X	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	1.00
$a_p \text{ ou } a$ (Å)	4.015	4.024	4.037	4.043	4.054	4.061	4.072	4.082	4.099	4.192

Tableau I-3 : Paramètres de maille pseudo-cubiques (x < 0.20) ou cubiques (x > 0.20) pour BTZ à 300 K. L'incertitude sur les paramètres est de 0.002 Å dans tous les échantillons, sauf dans BaZrO<sub>3</sub> où l'incertitude sur *a* est de 0.001 Å.

Enfin,  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  étant une solution solide, on peut se demander si les cations  $Ti^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  sont répartis aléatoirement sur les sites B de la structure pérovskite, ou bien s'il existe une mise en ordre chimique particulière (ségrégation, alternance des cations...). Cette question n'a pas encore trouvé réponse à ce jour.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Le programme Celref fait partie d'une suite de programmes développée au LMGP pour l'interprétation des données de diffraction des rayons X. Cette suite peut être téléchargée à l'adresse <u>http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/lmgp-laugier-bochu/</u>



<u>Fig. I-17</u>: Evolution des paramètres de maille à 300 K pour BTZ en fonction du taux de substitution en zirconium : *(ronds)* [ver58], *(croix)* nos résultats. En travaillant avec la radiation  $K_a$  du molybdène, Verbitskaia et al. [ver58] ont réussi à mettre en évidence de très faibles distorsions par rapport à la maille pérovskite cubique. Dans la région notée « Q », où la distorsion est quadratique, les paramètres  $a_Q$  et  $c_Q$  sont indiqués. La région notée « pM » correspond à une distorsion de type pseudo-monoclinique ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ ) : les paramètres  $a_{pM}$  et  $c_{pM}$  y sont reportés. Dans la région « R », on trouve l'évolution du paramètre  $a_R$  correspondant à une phase rhomboédrique. Enfin, pour les phases cubiques (région « C »), c'est le paramètre de maille  $a_C$  qui est reporté. Nous reportons également les paramètres de maille pseudo-cubiques  $a_p$  (x < 0.20) et cubiques (x > 0.20) que nous avons déterminés pour les échantillons de BTZ mis à notre disposition par Annie Simon. Les incertitudes sur les paramètres de maille, non représentées, sont de l'ordre de 0.001 Å pour Verbitskaia *et al.*, et de 0.002 Å pour nos mesures.

### **C.Objectif et méthodes**

## C.1. Objectif : étude de la structure locale dans les ferroélectriques relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

D'un point de vue structural, l'enjeu de l'étude d'un relaxeur est d'identifier les moments dipolaires locaux et leurs corrélations, afin de pouvoir décrire les nanorégions polaires.

L'objectif de la thèse est de déterminer la structure locale dans la pérovskite ferroélectrique relaxeur BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, et ses implications sur la nature des nanorégions polaires. En particulier, les moments dipolaires locaux doivent être reliés à d'éventuels déplacements des cations par rapport au centre de leurs cages d'oxygènes : nous chercherons à caractériser ces déplacements en amplitude et en direction.

#### C.2. Choix des méthodes expérimentales

Nous avons déjà souligné que dans les relaxeurs, les déplacements cationiques à l'origine des moments dipolaires électriques locaux ne s'alignent que sur de faibles longueurs caractéristiques, ce qui rend impossible la détermination de ces déplacements par les techniques classiques de diffraction (cf. §A2). Les caractéristiques structurales associées aux nanorégions polaires dans les relaxeurs ne peuvent donc être étudiées que par des <u>sondes</u> locales.

Bien qu'indirecte, la diffusion Raman peut être considérée comme un exemple de sonde de la structure locale (quelques nm) {[las96]}. Cette technique de diffusion inélastique de la lumière permet de mesurer l'énergie des modes propres de vibration dans un échantillon, si leur symétrie est compatible avec l'activité Raman [las96]. En particulier, dans une structure parfaitement cubique, tous les modes de vibration sont inactifs en Raman. Dans ce cadre, l'observation d'un fort signal Raman dans les relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (BTZ) met en évidence l'existence de distorsions locales par rapport à la maille pérovskite cubique déterminée par la diffraction [far99,dob01,kre04].

Pour aller plus loin et déterminer la nature de ces distorsions, il est nécessaire de faire appel à des techniques qui soient des sondes quantitatives de la structure locale.

Une première possibilité va être de s'affranchir de l'hypothèse de la périodicité lors de l'analyse de la diffusion des neutrons ou des rayons X. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte la diffraction (pics de Bragg), mais aussi la diffusion diffuse caractérisant les écarts à la périodicité. La détermination de la fonction de distribution de paires g(r), par transformée de Fourier d'un diagramme de diffusion sur poudre, permet de tenir compte de ces deux composantes. Le g(r) est un histogramme de toutes les distances interatomiques dans un échantillon, chaque pic étant pondéré par le produit des facteurs de diffusion / longueurs de diffusion des atomes constituant la paire correspondante (cf. chap. II). Par cette méthode, les distances interatomiques peuvent en général être obtenues dans la gamme [0 - 20 Å]: on sonde ainsi les structures locale et à moyenne portée. Pendant longtemps, la détermination de g(r) par les techniques de diffusion des neutrons et des rayons X a été cantonnée à l'étude des liquides et les amorphes. Les premières études sur des poudres cristallines ont débuté à la fin des années 80, et se sont révélées être très utiles pour la détermination de la structure locale dans les cristaux désordonnés, notamment les alliages [ega03]. Les fonctions de distribution déjà été déterminées dans de paires ont également quelques relaxeurs [ros94,dmo00,juh04,jeo05,jeo06]. Dans le cadre de la thèse, nous avons choisi d'étudier la structure locale de BTZ par diffusion des neutrons, afin de tirer parti des longueurs de diffusion de signe opposé pour les atomes Zr et Ti ( $\overline{b_{Ti}}$  = -3.30 fm et  $\overline{b_{Zr}}$  = 7.16 fm). Ce contraste de diffusion nous a permis de mettre en évidence un ordre local très différent autour des Zr et des Ti dans les relaxeurs BTZ (cf. chap. IV).

L'absorption des rayons X est une autre technique de détermination de la structure locale (cf. chap. III). Le choix de l'énergie des photons X incidents permet sélectionner un atome « cible » autour duquel la structure va être déterminée, ce qui constitue le point fort de cette technique. La partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) d'un spectre d'absorption X permet de déterminer les distances séparant l'atome cible de ses voisins, ainsi que le nombre et la nature chimique de ces voisins (cf. chap. III). L'EXAFS est donc un outil de choix pour la détection de moments dipolaires locaux liés à des déplacements d'ions. Cette technique a ainsi permis d'étudier le caractère ordre-désordre des transitions de phase ferroélectriques dans plusieurs composés de type pérovskite [han91,mat93,sic94, rav95-1,fre97,shu98]. Dans les relaxeurs, l'existence de déplacements d'ions peut de la même façon être mise en évidence et décrite par une analyse de l'EXAFS : guelques travaux ont déjà été réalisés en ce sens [pro93,che96,shu03,shu04-1,shu04-2,fre04]. Dans la thèse, nous présentons l'apport d'une analyse de l'EXAFS au seuil K du Zr pour la compréhension de la structure locale dans les relaxeurs BTZ (cf. chap. V). Parallèlement, la partie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) du spectre d'absorption X permet d'obtenir dans certains cas des informations sur la symétrie locale autour d'un atome cible. Dans les pérovskites contenant du Ti par exemple, l'un des pics du spectre XANES au seuil K du Ti traduit l'absence de centre de symétrie dans l'octaèdre TiO<sub>6</sub>, et donc un déplacement du Ti dans sa cage d'oxygène [rav92,fre99, iti06,kra06,jao07]. L'analyse du XANES au seuil K du Ti dans les relaxeurs BTZ est exposée au chapitre VI de la thèse.

Le tableau I-4 résume l'ensemble des expériences réalisées sur le système BTZ dans le cadre de la thèse.

$BaTi_{1-x}Zr_xO_3: x =$	0.00	0.05	0.20	0.25	0.30	0.32	0.35	1.00
Diffusion des neutrons (300 K)	Х			Х		Х	Х	Х
EXAFS / seuil <i>K</i> du Zr [10 - 300 K]				Х	Х		Х	Х
XANES / seuil <i>K</i> du Ti [10 - 300 K]	Х	Х	Х				Х	

<u>Tableau I-4</u> : Ensemble des expériences conduites sur BTZ dans le cadre de la thèse. Les analyses de ces données sont présentées aux chapitres IV - VI.

### **Chapitre II**

### Détermination de la fonction de distribution de paires par diffusion totale des neutrons

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer comment la diffusion des neutrons peut apporter des informations sur l'ordre à courte et moyenne portée dans une assemblée d'atomes. La partie A présente la définition de la fonction de distribution de paires, ainsi que le formalisme la liant à l'intensité diffusée. Les moyens mis en œuvre pour déterminer les fonctions de distribution de paires des compositions de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.25, 0.32, 0.35,1) sont abordés ensuite, de l'expérience (partie B) au traitement des données subséquent (partie C).

### A.Introduction au formalisme de diffusion

Nous nous intéressons au cas d'un échantillon soumis à un faisceau de neutrons de moment cinétique  $\hbar \vec{k_0}$  ( $\vec{k_0}$  étant le vecteur d'onde associé, tel que  $\|\vec{k_0}\| = 2\pi/\lambda_0$ ) et d'énergie  $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_n}$  ( $m_n$  étant la masse du neutron). Les neutrons, de charge nulle, ne sont pas sensibles au potentiel électrostatique lié aux électrons et protons de la cible. Ceux-ci interagissent en revanche avec les protons et neutrons des noyaux via les forces nucléaires<sup>1</sup> : ils peuvent alors subir une diffusion, et sont caractérisés après passage dans l'échantillon par le moment cinétique  $\hbar \vec{k'}$  et l'énergie  $E' = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_n}$  (Fig. II-1). D'après le principe de conservation du moment cinétique et de l'énergie, la cible bénéficie alors d'un transfert de moment cinétique  $\hbar \vec{Q} = \hbar (\vec{k_0} - \vec{k'})$ , et d'un transfert d'énergie  $\hbar \omega = E_0 - E'$ . Le vecteur  $\vec{Q}$  est appelé vecteur de diffusion.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les neutrons, possédant un moment magnétique non nul, peuvent également interagir avec des atomes magnétiques. Dans le cas de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, composé d'intérêt de la thèse, aucun des atomes Ba, Ti, Zr ou O n'est magnétique.



<u>Fig. II-1</u> : Variables décrivant la diffusion de neutrons par une assemblée d'atomes. Les grandeurs de l'espace de diffusion et de l'espace réel sont représentées en noir et gris respectivement.

# A.1. Diffusion par un système de N atomes de même nature chimique

Cette sous-partie, largement inspirée des chapitres I, II et IV du livre de Squires [squ75], a pour objectif de restituer les principales équations menant à la relation entre la fonction de distribution de paires et l'intensité diffusée.

Les longueurs d'onde d'un neutron destiné à l'étude des structures atomiques doivent être du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, soit de quelques Å. Ces longueurs d'ondes étant très supérieures à la portée du potentiel issu des forces nucléaires, la diffusion des neutrons par un atome isolé peut être considérée à symétrie sphérique (approximation de Born). Dans cette hypothèse, la section efficace différentielle de diffusion des neutrons par une assemblée de N atomes de même nature chimique est donnée par :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k_0} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{ii'} b_i b_{i'} \left\langle e^{-i\vec{\mathcal{Q}}.\vec{r}_i(0)} e^{i\vec{\mathcal{Q}}.\vec{r}_{i'}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt , \qquad (II-1)$$

où  $b_i$  est la longueur de diffusion (supposée réelle) de l'atome *i* se trouvant à la position  $\vec{r_i}(t)$  {<sup>2</sup>} au temps *t*. La moyenne  $\langle \rangle$  se fait sur toutes les configurations structurales accessibles du fait de l'agitation thermique.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Notons que l'équation (*II-1*) découle de la règle d'Or de Fermi, et que les grandeurs  $\vec{r_i}(t)$  sont en fait des opérateurs quantiques qui ne commutent qu'au temps t = 0. Cette propriété de commutativité à t = 0 est nécessaire à l'établissement de l'équation (*II-6*).

Bien que les *N* atomes du système diffusant soient de même nature chimique, leur longueur de diffusion  $b_i$  varie selon l'isotope considéré<sup>3</sup>. A titre d'exemple, les longueurs de diffusion des cinq isotopes du Ti varient entre -5.84 et 5.93 fm. Le calcul de l'expression (*II-1*) nécessite donc d'associer à chaque position atomique le bon isotope, alors que le nombre de neutrons dans un noyau ne joue d'aucune manière sur les caractéristiques structurales d'une assemblée d'atomes ! En fait, pour un nombre *N* d'atomes assez grand, on montre que la moyenne du produit des  $b_i$  peut être mise en facteur des sommes intervenant dans l'expression (*II-1*). Ainsi, la moyenne  $\overline{b_i b_i} = \overline{b^2}$  pourra être mise en facteur des termes de la somme  $\sum_{ii'}$  tels que i = i', tandis que la moyenne  $\overline{b_i b_{i'}} = \overline{b}^2$  sera mise en facteur des termes tels que  $i \neq i'$ . Les sections efficaces différentielles de diffusion cohérente et incohérente peuvent alors être introduites :

$$\frac{d^{2}\sigma}{d\Omega dE'} = \left(\frac{d^{2}\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{coh} + \left(\frac{d^{2}\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{inc}$$

$$= \frac{k'}{k_{0}} \frac{1}{2\pi\hbar} \overline{b}^{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{ii'} \left\langle e^{-i\vec{Q}.\vec{r}_{i}(0)} e^{i\vec{Q}.\vec{r}_{i}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt + \frac{k'}{k_{0}} \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\overline{b}^{2} - \overline{b}^{2}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i} \left\langle e^{-i\vec{Q}.\vec{r}_{i}(0)} e^{i\vec{Q}.\vec{r}_{i}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt$$
(II-2)

Le terme dit cohérent de la section efficace différentielle correspond à la diffusion que génèrerait le système si les *N* atomes étaient caractérisés par la longueur de diffusion  $\overline{b}$ . Pour obtenir l'expression de la diffusion par le système, il faut ajouter le terme dit incohérent. Celui-ci traduit la diminution du contraste des interférences entre les ondes diffusées par chaque atome due à la fluctuation des longueurs de diffusion des isotopes autour de la valeur moyenne  $\overline{b}$ . A ce stade, il est possible de définir la section efficace cohérente,  $\sigma_{coh} = 4\pi \overline{b}^2$ , et la section efficace incohérente,  $\sigma_{inc} = 4\pi [\overline{b^2} - \overline{b}^2]$ . Ces deux grandeurs, ainsi que la valeur de  $\overline{b}$ , ont été calculées en tenant compte des concentrations isotopiques naturelles et répertoriées pour chaque élément dans les tables [sko86,dia02].

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> En toute rigueur, la longueur de diffusion d'un isotope donné dépend aussi de l'orientation du spin nucléaire par rapport au neutron incident. Dans notre cas, les mesures n'impliquent pas de neutrons polarisés, et pour des températures supérieures au mK, l'orientation des moments magnétiques nucléaires est aléatoire. L'utilisation d'une valeur moyenne unique de longueur de diffusion pour chaque isotope est donc justifiée ici.

A partir de la section efficace cohérente, il est possible de définir la fonction de diffusion cohérente  $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$ :

$$S_{coh}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} N \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{ii'} \left\langle e^{-i\vec{Q}.\vec{r_i}(0)} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r_i}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \qquad (II-3)$$

Cette fonction normalisée au nombre d'atomes diffusants dépend des déphasages entre les ondes diffusées par les atomes de chaque paire ii, et contient donc les informations sur les positions relatives des N atomes. La fonction de diffusion incohérente peut être définie de façon similaire :

$$S_{inc}(\vec{Q},\omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} N \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i} \left\langle e^{-i\vec{Q}.\vec{r}_{i}(0)} e^{i\vec{Q}.\vec{r}_{i}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \qquad (II-4)$$

D'après le formalisme développé par Van Hove en 1954 [van54], la double transformée de Fourier (TF) de  $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$  est égale à la fonction de corrélation de paires dépendante du temps  $G(\vec{r}, t)$ :

$$G(\vec{r},t) = \frac{\hbar}{(2\pi)^3} \iint S_{coh}(\vec{Q},\omega) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} e^{i\omega t} d\vec{Q} d\omega \qquad (II-5)$$

La fonction  $\vec{G(r,t)}$  décrit la corrélation entre la présence d'un atome *i* à la position  $\vec{r_i}$  au temps t = 0, et la présence d'un atome *i*' à la position  $\vec{r_{i'}}$  au temps *t*. Dans le cadre d'une étude structurale, l'information recherchée concerne les positions atomiques à un même instant t: étant donnée la présence d'un atome *i* en  $\vec{r_i}$  au temps t = 0, il faut donc déterminer la présence d'un atome *i* en  $\vec{r_i}$  au temps t = 0, il faut donc déterminer la présence d'un atome *i* en  $\vec{r_i}$  au temps t = 0, il faut donc déterminer la présence d'un atome *i* en  $\vec{r_i}$  au temps t = 0. On montre que :

$$G(\vec{r}, t = 0) = \frac{1}{N} \sum_{ii'} \left\langle \delta(\vec{r} - [\vec{r}_{i'} - \vec{r}_{i}]) \right\rangle, \qquad (II-6)$$

où  $\vec{r_i}$  et  $\vec{r_{i'}}$  sont les positions instantanées des atomes *i* et *i*'. La fonction  $\vec{G(r, t = 0)}$  donne la densité moyenne d'atomes dans le volume élémentaire éloigné de  $\vec{r}$  par rapport à un atome du système. Dans les *N* cas où i = i', la fonction de Dirac est piquée en 0. La fonction  $\vec{G(r, t = 0)}$  peut donc aussi être écrite sous la forme :

$$G(\vec{r},t=0) = \delta(\vec{r}) + \frac{1}{N} \sum_{ii'\atop i\neq i'} \left\langle \delta(\vec{r} - [\vec{r}_{i'} - \vec{r}_{i}]) \right\rangle, \qquad (II-7)$$
$$= \delta(\vec{r}) + \rho_0 g(\vec{r})$$

où  $\rho_0 g(\vec{r})$  est la fonction de distribution de paires statique, contenant l'information sur les positions relatives d'atomes distincts. Lorsque le module du vecteur  $\vec{r}$  devient très grand, il n'y a plus de corrélations entre les positions atomiques :  $\rho_0 g(\vec{r})$  tend alors vers  $\rho_0$  {<sup>4</sup>}. La fonction  $g(\vec{r})$ , dénommée dans la littérature « fonction de distribution de paires »<sup>5</sup>, représente quant à elle les fluctuations de la densité moyenne d'atomes autour de la valeur moyenne  $\rho_0$ dans le volume élémentaire éloigné de  $\vec{r}$  par rapport à un atome du système. Cette fonction tend vers 1 pour les grandes valeurs de  $\|\vec{r}\|$ .

En repartant de l'expression (II-5), il est possible de relier  $G(\vec{r}, t = 0)$  et la fonction de diffusion cohérente :

$$G(\vec{r},t=0) = \frac{\hbar}{(2\pi)^3} \int \left[ \int S_{coh}(\vec{Q},\omega) \, d\omega \right] e^{-i\vec{Q}.\vec{r}} \, d\vec{Q} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int S_{coh}(\vec{Q}) \, e^{-i\vec{Q}.\vec{r}} \, d\vec{Q}$$
(II-8)

La fonction de corrélation de paires à t = 0 est reliée par TF à la fonction  $S_{coh}(\vec{Q})$ . Cette fonction, dénommée fonction de diffusion statique cohérente<sup>6</sup>, est obtenue par intégration de  $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$  sur toutes les valeurs de transfert d'énergie :

$$S_{coh}(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S_{coh}(\vec{Q}, \omega) d(\hbar\omega)$$
(II-9)

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> En toute rigueur, la fonction  $\rho_0 g(\vec{r})$  ne converge pas à  $\rho_0$  dans un cristal (les distances interatomiques sont bien définies). Cependant, la résolution en Q du diffractomètre se traduisant par un amortissement des oscillations du g(r) pour de grandes valeurs de r (cf. Annexe A), la fonction  $\rho_0 g(\vec{r})$  expérimentale tend vers  $\rho_0$ même dans le cas de cristaux parfaits.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Etant donné l'expression de g(r), « fonction de fluctuation de densité » paraîtrait être un terme plus approprié pour désigner cette fonction.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> La fonction  $S_{coh}(Q)$  est également souvent appelée « facteur de structure ». Toutefois, cette grandeur n'a rien à voir avec les facteurs de structure  $F_{hkl}$  utilisés lors de l'analyse de pics de Bragg. En effet, la somme des déphasages entre ondes diffusées court sur les N atomes du système dans le cas du calcul de  $S_{coh}(Q)$ , et seulement sur les atomes de la maille dans le cas du calcul des  $F_{hkl}$  (hypothèse de périodicité).

Par ailleurs, il est possible de montrer à partir de l'expression (II-3) que :

$$S_{coh}(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{ii'} \left\langle e^{i\vec{Q}(\vec{r_i} - \vec{r_i})} \right\rangle = 1 + \frac{1}{N} \sum_{\substack{ii'\\i \neq i'}} \left\langle e^{i\vec{Q}(\vec{r_i} - \vec{r_i})} \right\rangle \tag{II-10}$$

Notons que la fonction  $S_{coh}(\vec{Q})$  tend vers 1 pour les grandes valeurs de  $\|\vec{Q}\|$  [fis06,bar03]. Parallèlement, la fonction de diffusion incohérente  $S_{inc}(\vec{Q})$  est associée par TF à la fonction de corrélation à une particule évaluée à t = 0. On montre alors que  $S_{inc}(\vec{Q})$  vaut 1, ce qui simplifie par là même l'expression (II-2).

Nous cherchons maintenant à relier la fonction de distribution de paires,  $\vec{g(r)}$ , à la fonction de diffusion statique,  $S_{coh}(Q)$ . D'après les équations (II-7) et (II-8), il vient :

$$\vec{g(r)} = \frac{1}{\rho_0 (2\pi)^3} \int S_{coh}(\vec{Q}) e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{Q} - \frac{\delta(r)}{\rho_0}$$
(II-11)

En remarquant que  $\vec{\delta(r)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int 1.e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{Q}$ , on obtient alors :

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{\rho_0 (2\pi)^3} \int [S_{coh}(\vec{Q}) - 1] e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{Q}, \qquad (II-12)$$

l'opération de TF inverse menant également à l'expression :

$$S_{coh}(\vec{Q}) - 1 = \rho_0 \int g(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \qquad (II-13)$$

En pratique, le calcul de ces TF ne pourra se faire que sur un intervalle limité en Q ou en r. Or dans ce cas, plus la valeur de la fonction transformée est éloignée de 0 aux bornes d'intégration, plus la TF est instable vis-à-vis du choix des bornes d'intégration [ega03 p.92]. Les fonctions  $S_{coh}(\vec{Q})$  et  $g(\vec{r})$  tendant vers 1, les quantités manipulées par TF devraient idéalement être  $\left[S_{coh}(\vec{Q})-1\right]$  et  $\left[g(\vec{r})-1\right]$ . En rappelant la relation  $\delta(\vec{Q}) = \int 1.e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}}d\vec{r}$ , on peut écrire à partir de l'équation (II-13) :

$$\left[S_{coh}(\vec{Q}) - \rho_0 \delta(\vec{Q})\right] - 1 = \rho_0 \int \left[g(\vec{r}) - 1\right] e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \qquad (II-14)$$

La fonction  $\left|S_{coh}(\vec{Q}) - \rho_0 \delta(\vec{Q})\right|$ , notée  $S(\vec{Q})$  par la suite, ne diffère de  $S_{coh}(\vec{Q})$  que par une contribution piquée à vecteur  $\vec{Q}$  nul. Or, la diffusion n'est jamais mesurée à Q = 0, ce cas correspondant à la transmission du faisceau de neutrons : en pratique, les fonctions  $S_{coh}(\vec{Q})$ ou  $\vec{S(Q)}$  peuvent donc être utilisées indifféremment. Dans la suite, nous ne considérerons plus que la fonction  $S(\vec{Q})$ , vérifiant les relations :

$$g(\vec{r}) - 1 = \frac{1}{\rho_0 (2\pi)^3} \int [S(\vec{Q}) - 1] e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{Q} \qquad (II-15)$$
$$S(\vec{Q}) - 1 = \rho_0 \int [g(\vec{r}) - 1] e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \qquad (II-16)$$

(11-16)

Dans le cas de poudres, l'orientation des grains est aléatoire, et l'information sur  
l'orientation des paires atomiques est perdue. Une poudre est donc un échantillon isotrope, à  
l'instar des liquides et des matériaux amorphes : seules les normes des vecteurs 
$$\vec{Q}$$
 et  $\vec{r}$   
pourront constituer des grandeurs pertinentes. En moyennant les expressions (II-10), (II-15) et  
(II-16) sur toutes les orientations relatives de  $\vec{Q}$  et  $\vec{r}$ , on obtient :

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{N} \sum_{\substack{ii'\\i\neq i'}} \left\langle \frac{\sin(Qr_{ii'})}{Qr_{ii'}} \right\rangle$$
(II-17)

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{+\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) \, dQ \qquad (II-18)$$

$$S(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^{+\infty} r[g(r) - 1]\sin(Qr) dr \qquad (II-19)$$

La grandeur  $r_{ii'}$  désigne le module du vecteur  $(\vec{r_{i'}} - \vec{r_i})$ . Par ailleurs, en repartant de l'expression (II-7) on peut montrer que la fonction g(r) s'écrit [ega03 p.8] :

$$g(r) = \frac{\frac{1}{N} \left\langle \sum_{\substack{ii' \\ i \neq i'}} \delta(r - r_{ii'}) \right\rangle}{4\pi r^2 \rho_0}$$
(II-20)

Dans les cas où l'on s'intéresse aux coordinances, c'est-à-dire au nombre moyen d'atomes situés à une même distance autour d'un atome donné, la fonction pertinente sera la fonction de distribution radiale, notée RDF(r) pour *Radial Distribution Function* en anglais :

$$RDF(r) = 4\pi r^{2} \rho_{0} g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ii'\atop i\neq i'} \delta(r - r_{ii'}) \right\rangle$$
(II-21)

Le nombre total moyen d'atomes situés dans une couronne sphérique centrée sur un atome donné, de rayon intérieur  $r_i$  et de rayon extérieur  $r_e$ , est alors donné par :

$$N_c = \int_{r_i}^{r_c} RDF(r) dr \qquad (II-22)$$

Approximation statique - Comme l'indique l'expression (II-18), la fonction de distribution de paires est obtenue par la TF en sinus de S(Q). La fonction de diffusion statique S(Q) doit donc être déterminée sur un intervalle en Q le plus large possible, pour minimiser les pertes d'information. Pour chacune des valeurs de Q, il faut en outre déterminer l'intégrale de la fonction de diffusion cohérente  $S_{coh}(Q, \omega)$  sur tous les transferts d'énergie possibles. Idéalement,  $S_{coh}(Q, \omega)$  devrait donc être mesurée en chaque point de l'espace de diffusion  $(Q, \omega)$ . Or, tout spectromètre possède une gamme accessible en Q et  $\omega$  limitée, ce qui est notamment dû au fait que ces deux variables sont couplées. D'après les définitions de Q et  $\omega$ , il vient en effet :

$$Q = \left\| \overrightarrow{k_0} - \overrightarrow{k'} \right\| = \sqrt{\frac{2m_n}{\hbar^2}} \left[ 2E_0 - \hbar\omega - 2\cos(2\theta)\sqrt{E_0(E_0 - \hbar\omega)} \right]$$
(II-23)

Pratiquement, on cherchera à se placer dans les conditions de l'approximation statique. Dans ce cadre, la variable Q est supposée ne plus dépendre de  $\omega$ , mais seulement de l'angle de diffusion  $2\theta$ . L'intégration en  $\omega$  nécessaire au calcul de S(Q) se fait alors directement si l'on détecte tous les neutrons diffusés en fonction de l'angle  $2\theta$ , sans analyse en énergie. Notons que l'approximation statique n'est valide que si les transferts d'énergie du neutron sont faibles devant son énergie de départ ( $\hbar \omega \ll E_0$ ). A cette condition, une unique valeur de Q peut être associée à l'ensemble des neutrons diffusés avec l'angle  $2\theta$ , quelque soit le transfert d'énergie  $\hbar \omega$  subi (Fig. II-2). Cette unique valeur de Q est la norme du vecteur de diffusion élastique  $2k_0 \sin \theta = 4\pi \sin \theta/\lambda_0$ . Notons que si les transferts d'énergie sont faibles devant l'énergie des neutrons que si les transferts d'énergie sont faibles devant l'énergie des neutrons que si les transferts d'énergie sont faibles devant l'énergie des neutrons du vecteur de diffusion élastique  $2k_0 \sin \theta = 4\pi \sin \theta/\lambda_0$ . Notons que si les transferts d'énergie sont faibles devant l'énergie des neutrons incidents, on vérifie également  $k_0 \sim k'$ . Il est alors possible d'écrire l'expression

de l'intensité diffusée par un échantillon isotrope dans le cadre de l'approximation statique, en posant  $k_0 = k$ ' dans l'expression (II-2) :

$$\begin{bmatrix} \frac{d\sigma}{d\Omega} \end{bmatrix} = N \begin{bmatrix} \overline{b}^2 S(Q) + (\overline{b^2} - \overline{b}^2) \end{bmatrix}$$
$$= N \begin{bmatrix} \overline{b}^2 \frac{1}{N} \sum_{ii'} \left\langle \frac{\sin(Qr_{ii'})}{Qr_{ii'}} \right\rangle + (\overline{b^2} - \overline{b}^2) \end{bmatrix}$$
(II-24)



<u>Fig. II-2</u>: Illustration des conditions de l'approximation statique. Pour des transferts en énergie  $\hbar\omega = \hbar^2 \left(\vec{k_0}^2 - \vec{k'}^2\right) / 2m_n$  faibles, la norme de  $\vec{k'}$  peut être supposée égale à celle de  $\vec{k_0}$  : ainsi, la norme du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  ne dépend plus que de l'angle de diffusion  $2\theta$ .

# A.2. Diffusion par un système de *N* atomes de nature chimique différente

Considérant la diffusion des neutrons par un système polyatomique, la question de la corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions atomiques se repose. En effet, si une position  $\vec{r_i}$  est associée à une espèce chimique donnée, la longueur de diffusion  $b_i$  ne peut plus être choisie au hasard parmi l'ensemble des longueurs de diffusion des isotopes présents, mais seulement parmi les isotopes concernant cette espèce chimique. Si l'on désigne par  $\alpha$  et  $\beta$  deux espèces chimiques choisies parmi les n espèces chimiques présentes dans le système diffusant, la somme  $\sum_{ii'}$  intervenant dans l'expression (II-24) doit être décomposée suivant une somme sur les espèces atomiques  $\alpha$ ,  $\beta$ , etc., et une somme sur toutes les paires d'atomes

 $i_{\alpha}i_{\beta}$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  étant fixés. Sur les sites  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement, il n'existe pas de corrélations entre positions et longueurs de diffusion. De la même manière que pour le cas monoatomique, les moyennes des  $b_{i\alpha}$  et  $b_{i\beta}$  peuvent donc être mises en facteur sur les termes tels que  $i_{\alpha} \neq i_{\beta}$ , et la moyenne des  $b_{i\alpha}^2$  en facteur des termes tels que  $i_{\alpha} = i_{\beta}$ . Pour un système polyatomique dans l'approximation statique, on obtient alors [fis06,bar03] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\sum_{\alpha\beta}^{n} \overline{b_{\alpha}} \overline{b_{\beta}} \sum_{\substack{i_{\alpha}i_{\beta}\\i_{\alpha}\neq i_{\beta}}}^{N_{\alpha}N_{\beta}} \left\langle \frac{\sin(Qr_{i_{\alpha}i_{\beta}})}{Qr_{i_{\alpha}i_{\beta}}} \right\rangle + \sum_{\alpha}^{n} N_{\alpha} \overline{b_{\alpha}^{2}} \right]$$
(II-25)

où  $N_{\alpha}$  est le nombre d'atomes de l'espèce  $\alpha$  contenus dans le système.

En suivant la décomposition introduite par Faber et Ziman [fab65], la fonction de diffusion statique partielle peut être définie en analogie avec le  $S_{coh}(Q)$  des systèmes monoatomiques :

$$[S(Q)]_{\alpha\beta} = 1 + \frac{1}{Nc_{\alpha}c_{\beta}} \sum_{\substack{i_{\alpha}i_{\beta}\\i_{\alpha}\neq i_{\beta}}} \left\langle \frac{\sin(Qr_{i_{\alpha}i_{\beta}})}{Qr_{i_{\alpha}i_{\beta}}} \right\rangle, \qquad (II-26)$$

avec  $c_{\alpha}$  et  $c_{\beta}$  les concentrations molaires en atomes des espèces  $\alpha$  et  $\beta$ , données par  $(N_{\alpha}/N)$  et  $(N_{\beta}/N)$  respectivement. L'intensité diffusée s'écrit alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \left[ \sum_{\alpha\beta}^{n} c_{\alpha} c_{\beta} \,\overline{b_{\alpha}} \,\overline{b_{\beta}} \, [S(Q)]_{\alpha\beta} - \left[ \sum_{\alpha}^{n} c_{\alpha} \,\overline{b_{\alpha}} \right]^{2} + \sum_{\alpha}^{n} c_{\alpha} \,\overline{b_{\alpha}^{2}} \right] \, (II-27)$$

La fonction de diffusion statique totale peut à son tour être définie par [bar03] :

$$S(Q) = \frac{1}{\left\langle \overline{b} \right\rangle^2} \sum_{\alpha\beta}^n c_\alpha c_\beta \, \overline{b_\alpha} \, \overline{b_\beta} \, [S(Q)]_{\alpha\beta} \tag{II-28}$$

La section efficace de diffusion s'écrit donc enfin :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = N \left[ \left\langle \overline{b} \right\rangle^2 S(Q) + \left\langle \overline{b^2} \right\rangle - \left\langle \overline{b} \right\rangle^2 \right] \tag{II-29}$$

Dans cette expression, les barres représentent les moyennes sur les isotopes d'une même espèce chimique, et les crochets les moyennes sur les espèces chimiques, soit  $\left\langle \overline{b^2} \right\rangle = \sum_{\alpha}^{n} c_{\alpha} \overline{b_{\alpha}^2}$ 

et 
$$\left\langle \overline{b} \right\rangle = \sum_{\alpha}^{n} c_{\alpha} \, \overline{b_{\alpha}} \, .$$

Etant données les fonctions de diffusion partielles et totale définies au paragraphe précédent, la fonction de distribution de paires d'un système polyatomique se met sous la forme [fis06,bar03] :

$$g(r) = \frac{1}{\left\langle \overline{b} \right\rangle^2} \sum_{\alpha\beta}^n c_\alpha c_\beta \, \overline{b_\alpha} \, \overline{b_\beta} \, g_{\alpha\beta}(r) \,, \qquad (II-30)$$

où les  $g_{\alpha\beta}(r)$  sont les fonctions de distribution radiales partielles, définies par :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{N c_{\alpha} c_{\beta}} \frac{\left\langle \sum_{\substack{i_{\alpha} i_{\beta} \\ i_{\alpha} \neq i_{\beta}}} \delta(r - r_{i_{\alpha} i_{\beta}}) \right\rangle}{4\pi r^{2} \rho_{0}} \qquad (II-31)$$

Notons que les fonctions de diffusion totale ou partielles sont liées aux fonctions de distribution de paires correspondantes par les relations (II-18) et (II-19), qui avaient été déterminées dans le cas monoatomique. Enfin, le nombre d'atomes de type  $\beta$  autour d'un atome de type  $\alpha$  dans la couronne de rayon intérieur  $r_i$  et de rayon extérieur  $r_e$ , noté  $N_{\alpha \to \beta}$ , est déterminé à l'aide de la fonction de distribution radiale partielle, normalisée par rapport au nombre d'atomes  $\alpha$ ,  $N c_{\alpha}$ :

$$[RDF(r)]_{\alpha \to \beta} = 4\pi r^2 \rho_0 c_\beta g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{Nc_\alpha} \left\langle \sum_{\substack{i_\alpha i_\beta \\ i_\alpha \neq i_\beta}} \delta(r - r_{i_\alpha i_\beta}) \right\rangle \qquad (II-32)$$

$$N_{\alpha \to \beta} = \int_{r_i}^{r_e} [RDF(r)]_{\alpha \to \beta} dr \qquad (II-33)$$

#### **B.** Aspects expérimentaux

#### **B.1.** Description de l'instrument D4

L'instrument D4 est un diffractomètre « deux axes » (Fig. II-3) dédié à la détermination des fonctions de distribution de paires dans les systèmes isotropes, installé à l'Institut Laue Langevin (ILL). Sur la base de la fission de l'uranium 235, le cœur de ce réacteur produit des neutrons très énergétiques (quelques MeV), ce qui correspond à une longueur d'onde de l'ordre de 10 fm. Or, pour les études structurales nous intéressant, la longueur d'onde des neutrons doit être semblable aux distances interatomiques (quelques Å), soit quelques meV en termes d'énergie. Une fois produits, les neutrons sont donc ralentis dans un milieu modérateur : par collisions inélastiques, les neutrons atteignent l'équilibre thermique avec ce milieu porté à la température *T*, et le quittent avec une énergie distribuée autour de  $k_BT$ . Une particularité de D4 est d'être relié à une source « chaude », constituée d'un bloc de graphite porté à 2000 K. Cet instrument reçoit ainsi des neutrons de courtes longueurs d'ondes (0.3 – 0.8 Å), ce qui permet la mesure des intensités diffusées pour de grandes valeurs de *Q* (dans l'approximation statique,  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda_0$ ) et, ensuite, l'obtention de fonctions de distribution de paires bien résolues en *r* (cf. Annexe A).



Fig. II-3 : Vue de dessus schématique de l'instrument D4 à l'ILL.

Le premier axe du diffractomètre est l'axe de rotation du monochromateur. De dimensions 20 cm  $\times$  20 cm, celui-ci est constitué de neuf monocristaux de cuivre taillés

parallèlement à la série de plans (220). Ce montage permet de « courber le monochromateur », afin d'obtenir une focalisation verticale du faisceau de neutrons sur l'échantillon. Pour les mesures de diffusion sur BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ), nous avons choisi de travailler avec la longueur d'onde 0.5 Å, qui correspond au maximum d'intensité sur la distribution des longueurs d'ondes à la sortie de la source chaude. A cette longueur d'onde, un filtre en rhodium permet d'éliminer les harmoniques transmises par le monochromateur. La valeur exacte de la longueur d'onde a été vérifiée à partir d'une mesure de la diffraction par une poudre de nickel (structure cubique faces centrées, a = 3.520 Å) : l'affinement du diagramme d'intensités avec a fixé donne une longueur d'onde  $\lambda_0$  de 0.5005 Å.

Placé après le monochromateur, un moniteur permet d'estimer le nombre de neutrons incidents sur l'échantillon. Ce dispositif permet de comparer des mesures différentes sur la base d'un nombre de neutrons incidents constant.

Avant d'arriver sur l'échantillon, le faisceau incident est délimité par deux fentes, l'une horizontale et l'autre verticale, en carbure de bore enrichi <sup>10</sup>B (cet isotope absorbe fortement les neutrons). Les fentes verticales ont été espacées au maximum, soit de h = 5 cm, les quantités d'échantillon à disposition nous permettant de remplir les porte-échantillons sur une hauteur de 6.5 cm. Les fentes horizontales, espacées de 1.3 cm, permettent une irradiation sur toute la largeur de l'échantillon.

Le deuxième axe du diffractomètre, autour duquel on mesure l'angle de diffusion  $2\theta$ , passe par l'échantillon. Lorsque l'échantillon est étudié à température ambiante (ce qui est notre cas), celui-ci se trouve dans une cloche à vide cylindrique de 46 cm de diamètre, pourvue de deux fenêtres d'aluminium de 2 mm d'épaisseur : la première permet l'entrée du faisceau incident, tandis que la deuxième couvre le champ angulaire  $[0 - 140^\circ]$  en  $2\theta$ . La cloche permet de maintenir sous vide les points de trajectoire des neutrons incidents et diffusés, ce qui est indispensable car l'hydrogène présent dans l'air (sous forme H<sub>2</sub>O) possède une très forte section efficace de diffusion. L'échantillon se trouve dans un container cylindrique en vanadium, de diamètres intérieur et extérieur de 8 et 8.2 mm respectivement. La diffusion du vanadium, exclusivement incohérente, est isotrope et peut être facilement prise en compte lors du traitement des données.

Le détecteur est constitué de neuf éléments, couvrant chacun un champ angulaire de 8° en  $2\theta$  et espacés de 7°. A l'intérieur de ces éléments contenant de l'<sup>3</sup>He gazeux, la détection des neutrons est basée sur la réaction nucléaire <sup>3</sup>He + n  $\rightarrow$  <sup>3</sup>H + p + 764 keV. L'énergie dégagée provoque l'ionisation des atomes présents, puis les électrons produits sont accélérés par la différence de potentiel établie entre les cellules de détection, soixante-quatre cellules collectent ainsi les impulsions électriques générées par l'interaction des neutrons dans le corps du détecteur. Situées à 1.15 m de l'échantillon et espacées de 2.5 mm, celles-ci permettent une mesure de l'intensité diffusée par pas de 0.125° en  $2\theta$ . Devant chacune de ces cellules, des

fentes de collimation permettent d'optimiser la résolution, mais aussi d'éliminer tout signal de diffusion ne provenant pas du centre de la cloche à vide, donc de l'échantillon : par exemple, le signal de diffraction généré par les fenêtres en aluminium de la cloche. Notons enfin qu'étant données les zones mortes de détection, la détermination des intensités diffusées sur l'ensemble du domaine angulaire  $[0 - 139^\circ]$  nécessite au moins deux séquences d'acquisition, pour des positions du détecteur décalées de 8°. Dans le cadre de l'étude de BTZ, les intensités ont été mesurées pour quatre positions du détecteur : 0, 5, 8, et 11°, ces angles décrivant la position de la première cellule de détection en  $2\theta$ . Les mesures à 5 et 11° n'étaient nécessaires que pour palier à la présence de quelques cellules de détection défectueuses. Pour la longueur d'onde incidente  $\lambda_0 = 0.5$  Å, l'angle maximal de 139° permet d'atteindre une valeur de  $Q_{max}$  de 23.5 Å<sup>-1</sup>.

### **B.2.** Préparation de l'échantillon et mesure de la densité effective

Lors du remplissage du container avec les poudres de BTZ, la distribution des formes et des tailles de grains conduit à une densité atomique effective  $\rho_{eff}$  inférieure à la densité du matériau massif  $\rho_0$ . Nous verrons dans la partie C que la valeur de  $\rho_{eff}$  conditionne le traitement des données visant à obtenir S(Q) à partir des intensités diffusées : sa détermination précise est indispensable. La masse de poudre introduite dans le container, M, doit donc être mesurée, ainsi que la hauteur de remplissage dont on déduit le volume V occupé par la poudre. La densité effective est alors donnée par :

$$\rho_{eff}(at.\AA^{-3}) = \frac{M(g)N_A}{V(cm^3)\langle A \rangle (g.mol^{-1})} 10^{-23}, \qquad (II-34)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro, et  $\langle A \rangle$  la masse molaire du composé <sup>7</sup>. Le tableau II-1 donne les valeurs de M,  $\langle A \rangle$ , et  $\rho_{eff}$  pour chaque composition de BTZ étudiée. Les containers étaient remplis sur une hauteur de 6.5 cm, correspondant à un volume de 3.27 cm<sup>3</sup>.

Un deuxième point important concerne la présence d'éventuelles impuretés contenant de l'hydrogène. Comme nous le soulignions précédemment, l'hydrogène possède une forte section efficace de diffusion, ce qui peut perturber les mesures. Avant le chargement, les containers sont donc rincés à l'acétone et soigneusement séchés pour éliminer les dépôts graisseux (contenant H). Notons que prendre simplement le porte-échantillon en mains suffit pour le contaminer et générer une importante diffusion parasite par l'hydrogène.

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> Notons que lors du remplissage, il faut veiller à tasser la poudre au maximum dans le container, pour éviter que les manipulations ultérieures à la préparation ne conduisent à un changement de la densité effective par rapport à la valeur déterminée alors.

Echantillon	M(g)	$(g.mol^{-1})$	$\rho_{eff}(at.\text{\AA}^{-3})$	$\rho_{\theta}$ (at.Å <sup>-3</sup> )	$ ho_{e\!f\!f}/ ho_{ heta}$ (%)
BaTiO <sub>3</sub>	7.709	46.641	0.0295	0.0759	39
BaTi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	8.504	48.808	0.0321	0.0751	43
BaTi <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.32</sub> O <sub>3</sub>	8.646	49.415	0.0322	0.0744	43
BaTi <sub>0.65</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>3</sub>	7.451	49.675	0.0276	0.0741	37
BaZrO <sub>3</sub>	7.474	55.310	0.0257	0.0680	38

<u>Tableau II-1</u> : Masses mesurées pour chacun des échantillons de BTZ, et densités effectives  $\rho_{eff}$  correspondantes. Le rapport  $\rho_{eff}/\rho_0$  donne la compacité des poudres par rapport aux matériaux massifs,  $\rho_0$  étant calculé à partir du volume de la maille cristallographique  $V_c$  selon  $\rho_0 = 5 / V_c$ .

# C.Détermination de la fonction de distribution de paires g(r) à partir de la mesure des intensités diffusées

Cette partie expose la méthode permettant de déterminer la fonction de diffusion statique S(Q), puis la fonction de distribution de paires g(r) d'un système à partir des intensités diffusées. Les signaux mesurés sur D4 sont tout d'abord normalisés par rapport à un nombre de neutrons incidents fixé<sup>8</sup>, grâce aux informations données par le moniteur. Cette opération permet la comparaison des intensités obtenues pour les différentes positions du détecteur : 0, 5, 8 et 11°. Les signaux sont ensuite corrigés de l'efficacité relative des 576 cellules de détection, déterminée à partir de la mesure des intensités diffusées par un cylindre de vanadium mis à la place de l'échantillon. En effet, la diffusion du vanadium, incohérente à 99.6 %, est isotrope : les variations de l'intensité mesurée par les cellules peuvent donc être directement reliées aux différentes efficacités individuelles. Pour chacun des neuf éléments de détection enfin, la moyenne des intensités est calculée dans les intervalles de recouvrement liés aux quatre positions du détecteur.

A ce stade, l'intensité diffusée mesurée expérimentalement n'est pas représentative de la diffusion de l'échantillon seul : il faut notamment prendre en compte l'absorption ou la diffusion des neutrons par l'environnement de l'échantillon, et l'absorption des neutrons par l'échantillon lui-même (partie C1), les contributions liées à des processus de diffusion multiple (partie C2), et les distorsions du signal causées par la non-validité de l'approximation statique (partie C3)<sup>9</sup>. La dernière partie C4 expose la normalisation du signal de diffusion et l'extraction de la fonction de diffusion statique cohérente S(Q), ainsi que la transformation de

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Tous les spectres montrés dans cette partie sont ramenés à 4 10<sup>6</sup> neutrons incidents.

 $<sup>^{9}</sup>$  Ces corrections, qui visent à recouvrer les intensités de diffusion simple par les échantillons sur tout l'intervalle d'acquisition, sont indispensables dans le cas d'une analyse par TF : le calcul d'un point de l'espace des *r* dépend de l'ensemble de la fonction de diffusion statique, que ce soient les pics de Bragg ou la diffusion diffuse présente autour de ceux-ci. Il est donc nécessaire d'avoir de bons rapports d'intensité entre pics de Bragg (comme en diffraction), mais aussi entre les pics de Bragg et le fond d'intensité.

Fourier permettant d'obtenir la fonction de distribution de paires g(r). Les programmes utilisés pour le traitement des données ont été développés par Robert Bellissent au Laboratoire Léon Brillouin (LLB).

### C.1. Correction d'absorption et des diffusions par l'environnement de l'échantillon

Le but de cette correction est de retrancher au signal expérimental les contributions liées à l'environnement de l'échantillon (container et cloche à vide), tout en tenant compte des phénomènes d'absorption et auto-absorption. Ce problème de l'influence de l'environnement échantillon sur la mesure des fonctions de diffusion a été traité par Paalman et Pings [paa62], dans le cas nous concernant d'un échantillon cylindrique entouré de son container. L'intensité diffusée par l'échantillon seul,  $I_e$ , est alors donnée par :

$$I_{e} = \frac{1}{A_{e,e \ pe}} \left[ I_{pe+e}^{E} - I_{pe}^{E} \frac{A_{pe,e \ pe}}{A_{pe,pe}} \right], \tag{II-35}$$

où  $I_{pe+e}^{E}$  et  $I_{pe}^{E}$  sont les valeurs expérimentales des intensités diffusées par l'échantillon et son container et par le container vide respectivement. Le coefficient  $A_{I,JK}$  désigne l'absorption du signal provenant de l'élément I par les éléments J et K, e désignant l'échantillon et pe le porte-échantillon.

Sur le dispositif expérimental de D4, l'influence de la cloche à vide sur le signal doit également être prise en compte. Elle peut se résumer à l'atténuation des faisceaux incident et diffusés par les facteurs  $e^{-\mu_{CV}e_1}$  et  $e^{-\mu_{CV}e_2}$  respectivement, où  $\mu_{CV}$  désigne le coefficient d'interaction de l'aluminium de la cloche à vide,  $e_1$  l'épaisseur de la fenêtre d'entrée et  $e_2$ l'épaisseur de la fenêtre de sortie. En effet, le diamètre de la cloche à vide (46 cm) étant très supérieur à celui de l'échantillon (0.8 cm), les pics de Bragg provenant de l'aluminium des fenêtres d'entrée et de sortie sont absorbés dans les fentes de collimation du détecteur, et n'ont aucune incidence sur la mesure de la diffusion de l'échantillon.

Cela étant, le signal mesuré en présence de la cloche à vide seule n'est pas strictement nul (Fig. II-4) : des anomalies d'intensité sont notamment observées à bas angles. Ce signal, noté  $I_{BF}$ , est donc un bruit de fond. En fait, les neutrons du faisceau transmis, très nombreux, viennent à se disperser dans le corps du détecteur malgré la présence des fentes de collimation,

ce qui conduit à la mesure d'un signal pour des angles non nuls de diffusion. Soustraire  $I_{BF}$  aux intensités mesurées  $I_{pe+e}^{E}$  et  $I_{pe}^{E}$  permet alors de les corriger de cet artefact de mesure<sup>10</sup>.



Fig. II-4: Diagrammes de diffusion de la cloche à vide seule (noir), et de la cloche contenant un porteéchantillon vide (rouge).

Finalement, l'intensité diffusée que présenterait l'échantillon seul sans environnement peut s'écrire :

$$I_{e} = \frac{e^{-\mu_{CV}(e_{1}+e_{2})}}{A_{e,e\ pe}} \left[ \left( I_{pe+e+cv}^{E} - I_{BF} \right) - \left( I_{pe+cv}^{E} - I_{BF} \right) \frac{A_{pe,e\ pe}}{A_{pe,pe}} \right]$$
(II-36)

Cette correction a été effectuée pour une épaisseur des fenêtres d'aluminium de la cloche de  $e_1 = e_2 = 2$  mm. Le coefficient d'interaction de l'aluminium peut être calculé à partir de sa densité  $\rho_0$  et de la section efficace totale d'interaction  $\sigma_{Tot}$  à 0.5 Å (cf. tableau II-2). La méthode proposée par Paalman et Pings [paa62] a été utilisée pour le calcul des rapports  $1/A_{e,e pe}$  et  $A_{pe,e pe}/A_{pe,pe}$  en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$ . Les paramètres du calcul sont donnés dans le tableau II-2. Il est à noter que le calcul du coefficient d'interaction  $\mu_{int}$  des échantillons doit se faire à partir de la densité atomique effective  $\rho_{eff}$ .

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Il a été vérifié que ce signal n'est pas influencé par la présence de l'échantillon et/ou de son container, en mesurant l'intensité en présence de la cloche à vide et d'un cylindre de carbure de bore (absorbant parfait) mis à la place de l'échantillon.

	$\sigma_{_{diff}}$	$\sigma_{abs}(1.8\text{\AA})$	$\sigma_{abs}(0.5\text{\AA})$	$\sigma_{_{Tot}}$ (0.5Å)	$\rho_0$	$ ho_{e\!f\!f}$	$\mu_{int}$
	(barns)	(barns)	(barns)	(barns)	(at.Å <sup>-3</sup> )	(at.Å <sup>-3</sup> )	$(cm^{-1})$
Al	1.504	0.231	0.064	1.568	0.0600	-	$\mu_{CV} = 0.094$
V	5.21	5.08	1.41	6.62	0.0704	-	0.466
BaTiO <sub>3</sub>	4.039	1.458	0.405	4.444	0.0759	0.0295	0.131
BaTi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	4.167	1.163	0.323	4.490	0.0751	0.0321	0.144
BaTi <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.32</sub> O <sub>3</sub>	4.203	1.080	0.300	4.503	0.0744	0.0322	0.145
BaTi <sub>0.65</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>3</sub>	4.218	1.045	0.290	4.508	0.0741	0.0276	0.124
BaZrO <sub>3</sub>	4.552	0.277	0.077	4.629	0.0680	0.0257	0.119

<u>Tableau II-2</u>: Liste des différents paramètres intervenant dans la soustraction des diffusions liées à l'environnement échantillon et dans la correction d'absorption. Les sections efficaces de diffusion  $\sigma_{diff}$ , et les sections efficaces d'absorption  $\sigma_{abs}$  à 1.8 Å ont été relevées dans [sko86]. La valeur de  $\sigma_{abs}$  à 0.5 Å a été déduite de  $\sigma_{abs}$  à 1.8 Å, la section efficace d'absorption étant proportionnelle à la longueur d'onde des neutrons. La section efficace totale d'interaction  $\sigma_{Tot}$  (0.5 Å) =  $\sigma_{diff} + \sigma_{abs}$  (0.5 Å) permet ensuite le calcul du coefficient d'interaction  $\mu_{int}$  selon :  $\mu_{int}$  (cm<sup>-1</sup>) =  $\rho_0$  (at.Å<sup>-3</sup>)× $\sigma_{Tot}$  (b) pour le vanadium et l'aluminium de l'environnement échantillon,  $\mu_{int}$  (cm<sup>-1</sup>) =  $\rho_{eff}$  (at.Å<sup>-3</sup>)× $\sigma_{Tot}$  (b) pour les échantillons mesurés.



<u>Fig. II-5</u>: Diagramme de diffusion de  $BaTiO_3$  avant et après la correction liée aux diffusions parasites par l'environnement échantillon et aux effets d'absorption.

La figure **II-5** permet la comparaison des intensités avant et après correction de l'influence de l'environnement échantillon et des effets d'absorption et auto-absorption, pour BaTiO<sub>3</sub>. Les valeurs calculées pour les rapports  $1/A_{e,e,pe}$  et  $A_{pe,e,pe}/A_{pe,pe}$  sont comprises dans les intervalles [1.095 - 1.106] et [0.938 - 0.946] respectivement, selon les échantillons et l'angle de diffusion considérés. Proches de 1, ces rapports montre que les phénomènes d'auto-absorption ou d'absorption par l'environnement de l'échantillon restent faibles dans le cas des échantillons BTZ. La correction effectuée ici revient donc principalement à éliminer les contributions du porte-échantillon aux intensités mesurées, ainsi que le bruit de fond. Ses effets sont le plus visibles à bas angles.

#### C.2. Correction de diffusion multiple

L'ensemble du formalisme de Van Hove repose sur l'hypothèse que les neutrons subissent au plus un seul processus de diffusion dans l'échantillon. Dans ce cas seulement, les interférences entre ondes diffusées dépendent de façon simple des positions atomiques. En pratique, plusieurs processus de diffusion peuvent se suivre, en raison notamment du volume important des échantillons utilisés pour la diffusion neutronique. La correction de diffusion multiple exposée dans cette partie est appliquée de façon à retrouver à partir de  $I_e$  le signal correspondant uniquement à des processus de diffusion simple. Blech et Averbach [ble65] proposent une estimation de l'intensité liée aux processus de diffusion multiple sur la base de deux hypothèses. La première hypothèse est que la combinaison de plusieurs processus de diffusion conduit à une perte de toute cohérence directionnelle : la contribution liée aux diffusions multiples est donc isotrope. La deuxième hypothèse est que la probabilité d'une diffusion supplémentaire dans l'échantillon est constante quel que soit le nombre de diffusions subies auparavant. Cette dernière hypothèse permet d'écrire la relation  $I_n / I_{n-1} = \delta'$  ( $n \ge 2$ ), où  $I_n$  représente l'intensité liée aux processus à n diffusions successives. La valeur de  $I_2$ , supposée indépendante de l'angle de diffusion, peut être estimée par  $I_2 =$  $\delta'\langle I_{el}\rangle$ , où  $I_{el}$  est l'intensité liée aux seuls processus de diffusion simple dans l'échantillon. Les intensités  $I_n$  forment donc une suite géométrique de raison  $\delta'$ , et l'intensité issue de l'ensemble des processus de diffusion multiple,  $I_{mult} = I_2 + I_3 + \ldots + I_n + \ldots$ , s'écrit d'une façon générale  $I_{mult} = \langle I_{el} \rangle (\delta' / [1 - \delta'])$ . L'intensité diffusée par l'échantillon,  $I_e$ , vaut donc :

$$I_{e} = I_{e1} + I_{mult} = I_{e1} + \langle I_{e1} \rangle (\delta' / [1 - \delta'])$$
(II-37)

Par suite, il vient :

$$I_{e1} = I_e - \delta' \langle I_e \rangle \tag{II-38}$$

Cette expression permet de déterminer la part des processus de diffusion simple sur l'intensité totale diffusée par l'échantillon.

L'intensité moyenne  $\langle I_e \rangle$  diffusée par l'échantillon en un point de l'espace est égale à  $\frac{N\sigma_{diff}}{4\pi} = N\langle \overline{b^2} \rangle$ : il s'agit en fait de la valeur asymptotique de  $I_e$  aux grandes valeurs de l'angle de diffusion  $2\theta$  (Eqs. II-10 et II-29). Le coefficient  $\delta$ ' dépend des sections efficaces de diffusion  $\sigma_{diff}$  et d'absorption  $\sigma_{abs}$ , mais aussi des caractéristiques géométriques de l'échantillon cylindrique. Blech et Averbach proposent pour  $\delta$ ' l'expression suivante, qui découle de l'intégration des probabilités d'interaction sur tout le volume de l'échantillon :

$$\delta' = \frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{Tot}} \delta, \qquad (II-39)$$

où  $\sigma_{diff}$  est la section efficace de diffusion et  $\sigma_{Tot}$  la section efficace totale d'interaction (tableau II-2). Dans cette expression,  $\delta$  est une valeur constante tabulée dans [ble65] en fonction des grandeurs R/h et  $\mu_{int}R$ . R est le rayon de l'échantillon cylindrique, et h la hauteur irradiée par les neutrons. Les valeurs de  $\mu_{int}R$ ,  $\delta$  et  $\delta$ ' utilisées pour effectuer la correction de diffusion multiple sont reportées dans le tableau II-3 pour chaque échantillon étudié.

La figure II-6 présente la comparaison des intensités de BaTiO<sub>3</sub> avant et après la correction de diffusion multiple. La contribution des processus de diffusion multiple à l'intensité totale diffusée par les échantillons de BTZ est d'environ 500, ce qui représente environ 7 % de la valeur asymptotique de l'intensité avant correction. Bien que cette correction puisse paraître faible, il est indispensable d'en tenir compte afin de minimiser les erreurs de normalisation de la fonction S(Q), et par là même les erreurs de normalisation du g(r) (cf. §4 de cette partie).

	$\mu_{int}R$	δ	$\delta' = rac{\sigma_{diff}}{\sigma_{_{Tot}}} \delta$
BaTiO <sub>3</sub>	0.0524	0.07257	0.06596
BaTi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	0.0576	0.06875	0.06380
BaTi <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.32</sub> O <sub>3</sub>	0.0580	0.06952	0.06489
BaTi <sub>0.65</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>3</sub>	0.0496	0.06319	0.05912
BaZrO <sub>3</sub>	0.0476	0,06464	0.06356

<u>Tableau II-3</u>: Liste des différents paramètres intervenant dans la correction de diffusion multiple. Le paramètre  $\delta$ ' qui intervient dans l'expression (II-38) dépend de  $\sigma_{diff}$  et  $\sigma_{Tot}$ , mais aussi d'un paramètre  $\delta$  répertorié en fonction des grandeurs  $\mu_{int}R$  et R/h dans [ble65]. Les valeurs de  $\sigma_{diff}$ ,  $\sigma_{Tot}$  et  $\mu_{int}$  ont été données dans le tableau II-2. Le rayon de l'échantillon cylindrique (0.4 cm) ainsi que la hauteur d'échantillon irradiée (5 cm) conduisent aux valeurs de  $\mu_{int}R$  reportées dans la deuxième colonne, et à une valeur de R/h = 0.08. Les valeurs correspondantes de  $\delta$  et  $\delta$ ' sont données en troisième et quatrième colonnes pour tous les échantillons étudiés.



<u>Fig. II-6</u> : Diagramme de diffusion de BaTiO<sub>3</sub> avant et après soustraction des contributions liées aux processus de diffusion multiple. La part d'intensité liée aux processus de diffusion multiple dans les compositions de BTZ étudiées est d'environ 500.

# C.3. Correction des effets inélastiques (correction de Placzeck)

Dans le cadre de l'approximation statique, les variables Q et  $2\theta$  sont reliées par l'expression  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda_0$  (cf. §A1). Cependant, pour des neutrons de longueur d'onde 0.5 Å ( $E_0 = 327 \text{ meV}$ ), la dépendance de Q en  $\omega$  à  $2\theta$  donné ne peut pas être négligée, comme l'illustre la figure **II-7**. Or sur l'instrument D4, les neutrons sont détectés dans une direction donnée  $2\theta$ , sans distinction d'énergie : l'intégrale des probabilités de diffusion sur les transferts d'énergie se fait à  $2\theta$  constant, puis se trouve rattachée à la valeur de  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda_0$  correspondant au transfert d'énergie nul. D'après la définition de la fonction de diffusion statique (Eq. *II-9*), l'intégrale des probabilités de diffusion doit se faire en réalité à Q constant, donc suivant les chemins d'intégration représentés en gris sur la figure **II-7**. Il est donc indispensable d'appliquer une correction destinée à rétablir le signal tel qu'il aurait été après intégration à Q constant. Le principe d'une telle correction a été proposé pour la première fois par Placzeck [pla52].



<u>Fig. II-7</u> : Interdépendance des variables Q et  $\omega$  pour des neutrons de longueur d'onde 0.5 Å ( $E_0 = 327$  meV), à angle de diffusion  $2\theta$  fixé. L'encadré en pointillés désigne la plage de transferts d'énergie physiquement attendus dans un échantillon cristallin tel que BTZ.

La diffusion inélastique affecte également le signal statique mesuré par la dépendance de l'efficacité du détecteur en fonction de l'énergie des neutrons diffusés. Ainsi, les signaux associés à des transferts d'énergie différents n'ont pas le même poids lors de l'intégration des intensités diffusées sur le transfert d'énergie.

Pour effectuer les corrections liées aux effets inélastiques décrits dans les deux derniers paragraphes, nous utilisons la méthode développée par Yarnell et al. [yar73], incorporant dans la correction de Plazceck la dépendance en énergie de l'efficacité du détecteur. Dans le cas d'un système monoatomique, les équations (*II-2*), (*II-3*), et (*II-4*) permettent de donner l'expression suivante de l'intensité diffusée :

$$\begin{bmatrix} F \times \frac{d\sigma}{d\Omega} \end{bmatrix} (Q) = F \times \int_{-\infty}^{\hbar\omega_{\text{max}}} \frac{d\sigma}{d\Omega \ d(\hbar\omega)} \ d(\hbar\omega)$$
  
$$= F \times N \int_{-\infty}^{\hbar\omega_{\text{max}}} \frac{k'}{k_0} \left[ \overline{b}^2 S_{coh}(Q,\omega) + \left( \overline{b^2} - \overline{b}^2 \right) S_{inc}(Q,\omega) \right] d(\hbar\omega)$$
(II-40)

où  $\hbar \omega_{\text{max}}$  est le transfert d'énergie maximal égal à l'énergie des neutrons incidents, et *F* le facteur d'échelle lié à l'expérience. En pratique, l'intensité mesurée dans l'approximation statique,  $I_{el}$ , est donnée par :

$$I_{e1}(2\theta) = F \times N \int_{-\infty}^{\hbar\omega_{\text{max}}} \mathcal{E}(k') \frac{k'}{k_0} \left[ \overline{b}^2 S_{coh}(Q_{2\theta}, \omega) + \left( \overline{b^2} - \overline{b}^2 \right) S_{inc}(Q_{2\theta}, \omega) \right] d(\hbar\omega),$$
(II-41)

où  $\varepsilon(k')$  est l'efficacité du détecteur pour une énergie  $\frac{\hbar^2 k'^2}{2m}$  des neutrons, et  $Q_{2\theta}$  la valeur de Q à l'angle 2 $\theta$ , dépendant de  $\omega$  selon l'expression (II-23)<sup>11</sup>. Si l'on considère la gamme de transferts d'énergie attendue dans un solide cristallin tel que BTZ (en encadré sur la figure II-9), on constate que les chemins d'intégration à  $2\theta$  constant et à Q constant diffèrent relativement peu dans cet intervalle :  $S(Q_{2\theta}, \omega)$  peut donc être mis sous la forme d'un développement limité à l'ordre 2 autour de  $S(Q, \omega)$ . Le terme de l'efficacité du détecteur peut également être remplacé par un développement limité. Finalement, à partir des relations existantes entre les vecteurs d'onde et le transfert d'énergie du neutron, Yarnell et al. proposent une expression de  $I_{el}$  dépendant uniquement du rapport  $\frac{\omega}{\omega_{max}}$ , où  $\omega_{max}$  désigne la pulsation associée à l'énergie incidente des neutrons  $E_0$ . L'intensité  $I_{e1}$  peut alors être reliée aux trois premiers moments de la fonction de diffusion de l'échantillon,  $S_n(Q) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(Q,\omega)(\hbar\omega)^n d(\hbar\omega) \quad \{n = 0, 1, 2\}.$  Dans une vision classique, ces moments peuvent s'exprimer en fonction de l'énergie de recul des atomes de l'échantillon suite à leur collision avec un neutron,  $E_{rec} = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M}$ , *M* étant la masse moyenne rencontrée par le neutron dans l'échantillon [squ75]. Par suite, la relation entre l'intensité mesurée, Iel, et l'intensité diffusée en Q,  $F \frac{d\sigma}{d\Omega}$ , s'écrit :

$$F\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{I_{e1}}{\varepsilon_0} - \frac{FN\sigma_{diff}}{4\pi} \left[ -C_1 \left(\frac{E_{rec}}{E_0}\right) + C_2 \left(\frac{E_{rec}}{E_0}\right)^2 - C_3 \left(\frac{E_{rec}}{E_0}\frac{k_BT}{E_0}\right) + \frac{m}{2M} \left(\frac{E_{rec}}{E_0} + \frac{k_BT}{E_0}\right) \right]$$
(II-42)

Les constantes  $\varepsilon_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  s'expriment à partir de l'efficacité du détecteur, et sont définies par :

$$\begin{split} C_1 &= 1 + \frac{k_0 \varepsilon_1}{2\varepsilon_0} & \varepsilon_0 = \varepsilon(k' = k_0) \\ C_2 &= \frac{3}{8} + \frac{5}{4} \frac{k_0 \varepsilon_1}{2\varepsilon_0} + \frac{1}{4} \frac{k_0^2 \varepsilon_2}{2\varepsilon_0}, \quad \text{avec} \quad \varepsilon_1 = \frac{d\varepsilon(k')}{dk'} \Big|_{k'=k_0} \\ C_3 &= -\left(\frac{3}{2} \frac{k_0 \varepsilon_1}{2\varepsilon_0} + \frac{1}{2} \frac{k_0^2 \varepsilon_2}{2\varepsilon_0}\right) & \varepsilon_2 = \frac{d^2 \varepsilon(k')}{dk'^2} \Big|_{k'=k_0} \end{split}$$

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> Les équations (*II-40*) et (*II-41*) sont facilement généralisables au cas d'un système polyatomique, via les fonctions de diffusion partielles introduites par Faber et Ziman (cf. partie A-§2)

L'efficacité du détecteur de D4 est égale à la probabilité d'absorption d'un neutron par les atomes d'<sup>3</sup>He, et s'écrit donc sous la forme  $\varepsilon(k') = 1 - e^{-\mu_{abs}(k')L}$ , où  $\mu_{abs}(k')$  est le coefficient d'absorption pour des neutrons de nombre d'onde k', et L la longueur de trajet des neutrons dans le détecteur. Si l'on rappelle que d'une façon générale  $\mu_{abs}(k')$  est inversement proportionnel au nombre d'onde des neutrons, l'efficacité de détection peut se mettre sous la forme  $\varepsilon(k') = 1 - e^{-A/k'}$ . Le tableau II-4 présente les valeurs de  $\varepsilon_0$ ,  $C_1$ ,  $C_2$ , et  $C_3$  calculées pour le détecteur de D4 avec la constante A = 21.0870 Å <sup>12</sup>.

$\mathcal{E}_0$	$C_{l}$	$C_2$	$C_3$
0.81358	0.80759	0.14989	0.25780

Tableau II-4 : Constantes caractérisant l'efficacité du détecteur de D4 pour la correction des effets inélastiques.

Le dernier paramètre restant à déterminer dans l'expression (II-42) est la masse M représentative des atomes de l'échantillon. Etant donné le rôle variable que peuvent avoir les liaisons chimiques sur le processus de collision entre les atomes du milieu et les neutrons, suivant leur rigidité, cette masse peut être considérée comme un paramètre ajustable. En pratique, la valeur de M est choisie de sorte que l'intensité corrigée des effets inélastiques oscille autour d'une valeur constante à grands Q: théoriquement en effet, l'intensité diffusée doit tendre vers  $F \times N \langle \overline{b^2} \rangle = FN\sigma_{diff}/4\pi$  (Eqs. II-10 et II-29). Notons que l'expression (II-42) donnant l'intensité corrigée des effets inélastiques dépend du facteur  $FN\sigma_{diff}/4\pi$ , la valeur asymptotique de l'intensité corrigée. La démarche de correction doit donc être itérative : (1) La grandeur  $FN\sigma_{diff}/4\pi$  est d'abord évaluée comme la valeur moyenne à grands Q de l'intensité non corrigée. (2) La masse M est ensuite ajustée... La valeur asymptotique  $FN\sigma_{diff}/4\pi$  a alors changé et il convient de reconduire les étapes (1) et (2) jusqu'à ce que les valeurs de  $FN\sigma_{diff}/4\pi$  et M restent stables. Le tableau II-5 regroupe les valeurs de M utilisées pour la correction des effets inélastiques de chaque échantillon étudié.

Echantillon	BaTiO <sub>3</sub>	BaTi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	BaTi <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.32</sub> O <sub>3</sub>	BaTi <sub>0.65</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>3</sub>	BaZrO <sub>3</sub>
M (uma)	18	18	18	18	10

<sup>&</sup>lt;u>Tableau II-5</u> : Masses moyennes utilisées pour la correction des effets inélastiques. La masse singulièrement basse nécessaire pour décrire les processus inélastiques dans  $BaZrO_3$  pourrait être due à une contamination de l'échantillon ou du porte-échantillon par des matières hydrogénées, comme expliqué au §4.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> Cette information et les détails du calcul de cette constante peuvent être retrouvés sur la page internet de D4 : <u>http://www.ill.fr/YellowBook/D4</u>

La comparaison des intensités diffusées avant et après correction des effets inélastiques est proposée sur la figure **II-8** pour BaTiO<sub>3</sub>. L'amplitude de la correction croît avec la valeur de Q, en lien direct avec l'écart de plus en plus important entre les chemins d'intégration à  $2\theta$  et Q constants observé pour des valeurs de Q croissantes (Fig. **II-7**). En particulier, la valeur asymptotique de l'intensité augmente de 38 %, ce qui souligne la nécessité absolue de réaliser la correction de Placzeck avant normalisation (cf. §C4).



<u>Fig. II-8</u> : *En noir* - L'intensité diffusée liée aux processus de diffusion simple dans BaTiO<sub>3</sub> telle que déduite de l'expérience est décroissante à grands Q, en contradiction avec le formalisme exposé dans la partie I de ce chapitre. *En rouge* - Intensité diffusée par BaTiO<sub>3</sub> après correction des effets inélastiques.

# C.4. Détermination des fonctions S(Q) et g(r) à partir des intensités diffusées

	$\overline{b}$ (fm)	$\overline{b^2}$ (fm <sup>2</sup> )
Ba	5.25	27.61
Ti	-3.30	32.15
Zr	7.16	52.52
0	5.80	33.68

<u>Tableau II-6</u>: Moyennes sur tous les isotopes des longueurs de diffusion et de leur carré, pour les atomes constituant BTZ.

	$\left\langle \overline{b} \right\rangle^2 = \left[ \sum_{\alpha}^n c_{\alpha} \overline{b_{\alpha}} \right]^2 \text{ (fm}^2)$	$\left\langle \overline{b^2} \right\rangle = \sum_{\alpha}^n c_{\alpha} \overline{b_{\alpha}^2}  (\text{fm}^2)$
BaTiO <sub>3</sub>	14.99	31.43
BaTi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	19.31	32.58
BaTi <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.32</sub> O <sub>3</sub>	20.62	32.90
BaTi <sub>0.65</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>3</sub>	21.20	33.04
BaZrO <sub>3</sub>	35.57	36.03

<u>Tableau II-7</u>: Moyennes sur les isotopes (barres) et sur les espèces chimiques (crochets) du carré des longueurs de diffusion et des longueurs de diffusion, dans les compositions de BTZ étudiées. Ces grandeurs sont calculées à partir des valeurs de  $\overline{b}$  et  $\overline{b^2}$  présentées dans le tableau II-6 pour chaque atome constituant BTZ.

A ce stade du traitement des données, nous avons obtenu les intensités liées à la diffusion simple dans chacun des échantillons BTZ, corrigées des effets inélastiques :  $F \frac{d\sigma}{d\Omega}$ . D'après les relations (II-10) et (II-29), cette grandeur doit tendre vers  $F \times N \langle \overline{b^2} \rangle$  aux grandes valeurs de Q. Toutes les intensités mesurées ayant été rapportées au même nombre de neutrons incidents, le facteur d'échelle F est identique pour tous les échantillons, et le rapport entre l'intensité moyenne diffusée à grands Q et  $N\langle \overline{b^2} \rangle$  devrait être le même pour chacun des échantillons mesurés. Le tableau II-8 montre qu'en effet, ce rapport est identique à quelques % près pour BaTiO<sub>3</sub>, BaTi<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>, BaTi<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>3</sub>, et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>. En revanche, le rapport pour BaZrO<sub>3</sub> est significativement plus grand que les précédents, soulignant un excès d'intensité par rapport à la valeur attendue. Au vu de la masse singulièrement faible utilisée pour caractériser l'atome moyen dans BaZrO<sub>3</sub> lors de la correction des effets inélastiques (tableau II-5), une contamination par l'hydrogène peut être supposée. Or, la masse des atomes d'hydrogène étant comparable à celle du neutron, le transfert d'énergie subi lors d'une collision peut être très important, ce qui invalide les développements limités à la base de la correction de Placzeck. Une contribution représentant la diffusion liée aux atomes d'hydrogène a donc été retranchée à l'intensité Iel de BaZrO3 avant correction des effets inélastiques. La diffusion par l'hydrogène, essentiellement incohérente, génère une contribution indépendante de Q. Dans l'approximation statique, les effets inélastiques modifient ce profil en une fonction lentement décroissante, mais l'invalidité du traitement de Placzeck ne permet pas de proposer une expression analytique de cette fonction. L'intensité diffusée par BaZrO<sub>3</sub>, Ie1, a été corrigée en supposant une forme gaussienne de la diffusion de l'hydrogène. La largeur de cette gaussienne a été ajustée de façon à ce que la correction de Placzeck nécessite une masse M de 18 uma comme pour les autres échantillons, et que l'intensité à grands Q tende vers la valeur « idéale » de 1.442  $10^5 \times$ 0.0646 = 9315 (produit de la valeur de  $N\langle \overline{b} \rangle^2$  pour BaZrO<sub>3</sub> et du facteur d'échelle *F* déterminé

à partir des mesures sur les autres échantillons {Tableau II-8}). L'hypothèse d'une contamination de l'échantillon BaZrO<sub>3</sub>, ainsi que la correction proposée sont confortées par une simulation satisfaisante du S(Q) finalement obtenu (cf. Annexe A).

	$F \times N \left\langle \overline{b^2} \right\rangle (\mathrm{cm}^2)$	$N\langle \overline{b^2} \rangle ~(\mathrm{cm}^2)$	F
BaTiO <sub>3</sub>	9500	0.0648	$1.466 \ 10^5$
BaTi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	10555	0.0730	$1.446 \ 10^5$
BaTi <sub>0.68</sub> Zr <sub>0.32</sub> O <sub>3</sub>	10529	0.0740	$1.422 \ 10^5$
BaTi <sub>0.65</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>3</sub>	9140	0.0637	$1.434 \ 10^5$
BaZrO <sub>3</sub>	10714	0.0646	$1.658 \ 10^5$

<u>Tableau II-8</u> : Les deuxième et troisième colonnes de ce tableau donnent la valeur asymptotique de l'intensité à grands Q pour chacun des échantillons étudiés. La valeur expérimentale,  $F \times N \langle \overline{b^2} \rangle$ , est estimée par une moyenne des intensités mesurée sur l'intervalle [17.0 – 23.4 Å<sup>-1</sup>]. La valeur théorique s'établit à  $N \langle \overline{b^2} \rangle$  (Eqs. *II-10* et *II-29*). Pour permettre le calcul de cette grandeur, les valeurs de N ont été déterminées à partir des densités atomiques effectives  $\rho_{eff}$  (cf. Tableau II-2) et du volume irradié par les neutrons :  $h\pi R^2 = 5\pi (0.4)^2 = 2.51$  cm<sup>3</sup>. Les valeurs de  $\langle \overline{b^2} \rangle$  sont données dans le tableau II-7. Le facteur d'échelle de l'expérience F est déterminé comme étant le rapport entre les valeurs théorique et mesurée de l'asymptote de l'intensité à grands Q. Pour les échantillons BaTiO<sub>3</sub>, BaTi<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>, BaTi<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, ce rapport ne s'éloigne pas de plus quelques pourcents de la valeur moyenne 1.442 10<sup>5</sup>. La valeur de F obtenue pour BaZrO<sub>3</sub> est très différente des précédentes, ce qui indique un défaut de traitement de l'intensité diffusée.

Détermination du S(Q) – Nous rappelons la relation entre l'intensité diffusée et la fonction de diffusion statique  $S(Q) : F \frac{d\sigma}{d\Omega} = F \times N \left[ \left\langle \overline{b} \right\rangle^2 S(\overline{Q}) + \left\langle \overline{b}^2 \right\rangle - \left\langle \overline{b} \right\rangle^2 \right]$ . Les valeurs de  $F \times N \left\langle \overline{b^2} \right\rangle$  présentées dans le tableau II-9 permettent de déterminer la valeur de  $F \times N$ , et donc de soustraire la partie incohérente du signal de diffusion,  $F \times N \left[ \left\langle \overline{b^2} \right\rangle - \left\langle \overline{b} \right\rangle^2 \right]$ . Les valeurs de  $\left\langle \overline{b} \right\rangle^2$  et  $\left\langle \overline{b^2} \right\rangle$  sont reportées dans le tableau II-7. La fonction de diffusion statique S(Q) s'obtient alors simplement en normalisant le signal de diffusion cohérent par le facteur  $F \times N \left\langle \overline{b} \right\rangle^2$ . La fonction de diffusion statique ainsi obtenue pour BaTiO<sub>3</sub> est présentée en figure **II-9**.



<u>Fig. II-9</u>: En trait plein, fonction de diffusion statique de BaTiO<sub>3</sub> à 300 K. La ligne pointillée retrace la fenêtre d'apodisation utilisée pour la TF vers g(r), tandis que les traits verticaux gris en donnent les bornes de calcul  $[Q_{min} = 0.4 - Q_{max} = 23.4 \text{ Å}^{-1}].$ 

Détermination du g(r) – L'expression (II-18) reliant la fonction de distribution de paires g(r) au S(Q) par une TF en sinus est rappelée ci-dessous :

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{+\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) \, dQ$$

Pratiquement, l'intégrale  $\int_{0}^{+\infty} \dots dQ$  ne peut être calculée que sur l'intervalle en Q  $[Q_{min} = 0.4 - Q_{max} = 23.4 \text{ Å}^{-1}]$  limité par l'expérience. Ceci revient à effectuer la TF du produit de la fonction [S(Q)-1] par une fonction fenêtre, ce qui conduit à la convolution du g(r) par une fonction proche d'un sinus cardinal [ega03 p.96]. Pour limiter l'apparition des oscillations parasites liées au sinus cardinal, il est usuel de multiplier les fonctions [S(Q)-1]par une fenêtre d'apodisation avant le calcul de la TF. Dans le cadre de la thèse, la fenêtre gaussienne  $e^{-\gamma^2 \left(\frac{Q}{Q_{max}}\right)^2}$  ( $\gamma^2 = 1.5$ ) est utilisée (Fig. II-9) : celle-ci permet de diminuer fortement l'amplitude des oscillations satellites du sinus cardinal, sans provoquer d'élargissements trop

importants du pic principal [war91]. Le g(r) ainsi obtenu pour BaTiO<sub>3</sub> est donné figure II-10.



<u>Fig. II-10</u>: Fonction de distribution de paires g(r) de BaTiO<sub>3</sub> à 300 K, obtenue par TF de la fonction de diffusion S(Q). g(r) donne l'histogramme des distances interatomiques dans l'échantillon. L'amplitude de chaque pic est pondérée par le produit des longueurs de diffusion caractérisant la paire d'atomes correspondante.

**En conclusion de ce chapitre** – D'après le formalisme de la diffusion des neutrons, la transformée de Fourier de l'intensité diffusée par une assemblée d'atomes donne accès à sa fonction de distribution de paires. Il s'agit d'un histogramme des longueurs de paire, chaque pic étant pondéré par le produit des longueurs de diffusion des atomes constituant la paire.

Dans des échantillons cristallins comme BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, l'intensité diffusée comprend à la fois les pics de Bragg, caractérisant la structure cristallographique, et la diffusion diffuse, caractérisant les écarts à la structure cristallographique. Ainsi, en faisant la transformée de Fourier de l'<u>ensemble</u> du diagramme de diffusion, on obtient dans l'espace des *r* des informations concernant les distances interatomiques à l'échelle de quelques Å. L'analyse des fonctions de distribution de paires dans les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> est présentée au chapitre IV.
## Chapitre III Absorption des rayons X

Les techniques d'absorption des rayons X EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) et XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) consistent à exploiter les structures fines des seuils d'absorption liés à l'effet photoélectrique sur un atome cible, afin de déterminer la structure locale autour de cet atome. Dans la partie A de ce chapitre, les régions XANES et EXAFS du spectre d'absorption sont tout d'abord définies, le formalisme permettant de relier les modulations d'absorption à la structure locale étant abordé ensuite. La détermination expérimentale des spectres d'absorption fait l'objet de la partie B. Enfin, la partie C expose la méthode de normalisation des spectres, ainsi que le principe de l'analyse quantitative de la structure locale par affinement des oscillations EXAFS.

#### A.Formulation de l'absorption des rayons X



<u>Fig. III-1</u> : Spectre d'absorption de BaTiO<sub>3</sub> à 300 K au seuil K du Ti, normalisé selon la procédure expliquée dans la partie C1.

La figure III-1 ci-dessus donne l'évolution de l'absorption des rayons X par  $BaTiO_3$ en fonction de l'énergie des photons incidents *E*, autour du seuil d'absorption *K* du Ti  $(E_0 = 4.966 \text{ keV})$ . L'énergie de seuil  $E_0$  correspond à l'énergie d'ionisation de la couche K (électrons Is) du Ti. Avant seuil, l'énergie des photons n'est pas suffisante pour expulser un électron 1s vers le continuum. Cependant, il est possible dans certains cas d'observer des pics d'absorption dans la partie du spectre juste avant seuil (« prépics »), dus à des transitions électroniques de l'état 1s vers un état électronique vacant de plus grande énergie : c'est le cas par exemple du seuil K du Ti dans BaTiO<sub>3</sub> (Fig. III-1). Pour des énergies de photons incidents supérieures à  $E_0$ , un électron Is peut être expulsé hors du cortège électronique du Ti par effet photoélectrique, avec l'énergie cinétique  $E_c = E - E_0$ . La figure III-1 permet de remarquer que la probabilité liée à l'effet photoélectrique oscille après seuil : nous verrons plus loin dans cette partie que ces variations de la probabilité d'absorption reflètent l'environnement de premiers voisins de l'atome de Ti.

Les prépics et les oscillations marquant la probabilité d'absorption des photons constituent la structure fine des spectres d'absorption. Les prépics correspondent à la promotion d'un électron vers un état localisé, tandis qu'après seuil les oscillations observées dépendent d'états délocalisés. Traditionnellement, le spectre d'absorption X est séparé en deux régions : le XANES (intervalle d'environ [-50 ; 50 eV] par rapport à l'énergie de seuil) et l'EXAFS (intervalle d'environ [50 - 1000 eV] par rapport à l'énergie de seuil), correspondant à deux régimes d'interaction du photoélectron avec son environnement, suivant l'énergie de son état final [kon88 p.4]. Dans la suite de cette partie, nous présenterons les principales équations permettant d'expliquer l'origine des modulations d'absorption dans chacune de ces deux régions.

Dans un système quantique, il est possible de traiter l'irradiation par les rayons X comme une perturbation sinusoïdale du temps, notée  $W(t) = W \sin \omega t$ . La probabilité d'absorption d'un photon incident par unité de temps, *T*, est alors donnée par la règle d'or de Fermi [coh73] :

$$T = \sum_{|f\rangle} T_{fi} = \sum_{|f\rangle} \left| \left\langle f \left| W \right| i \right\rangle \right|^2 \delta(E_f - [E_i + E]), \qquad (III-1)$$

où  $T_{fi}$  est la probabilité de transition entre l'état propre initial  $|i\rangle$  et un des états propres finals  $|f\rangle$  de l'hamiltonien non perturbé, W représente la perturbation par le photon incident,  $E_i$  et  $E_f$  sont les énergies des états initial et final respectivement, et E l'énergie du photon incident. L'état initial est une fonction d'onde électronique de l'atome, et l'état final peut être décrit sur la base d'une superposition d'ondes sphériques sortantes. Dans la matière condensée, ces ondes sont diffusées par les atomes voisins de l'atome absorbeur : l'état final est alors un état de diffusion, superposition des ondes sortantes et diffusées.

A une énergie donnée, la probabilité d'absorption dépend donc de la manière dont les ondes liées au photoélectron sont diffusées à partir de l'atome absorbeur. Or, l'état de diffusion va être sensible à la nature des atomes diffuseurs, ainsi qu'à leur répartition (distance, nombre) autour de l'atome central. La mesure de l'absorption des rayons X en fonction de *E* permet donc en principe de déterminer les distances séparant l'atome absorbeur des atomes diffuseurs, ainsi que la nature chimique de ces derniers. Remarquons que le choix du seuil de travail  $E_0$  permet de sélectionner un atome cible, autour duquel la structure est étudiée.

La détermination des paramètres de structure autour de l'atome absorbeur est basée sur l'affinement de la fonction T sur les données expérimentales : il est donc nécessaire d'expliciter T. Les paragraphes suivants, largement inspirés du chapitre VIII de « Mécanique quantique – tome 2 » par Cohen-Tanoudji [coh73] et d'un cours d'Yves Joly [jol06], retracent les principales étapes de ce calcul.

# A.1. Approximations dipolaire électrique et quadrupolaire électrique

L'Hamiltonien d'interaction de l'électron atomique avec une onde électromagnétique plane de pulsation  $\omega$  et vecteur d'onde  $\vec{k}$  s'écrit :

$$W = W_{I} + W_{II} + W_{III} = \frac{-q}{m} \vec{P} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) + \frac{-q}{m} \vec{S} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) + \frac{q^{2}}{2m} [\vec{A}(\vec{r}, t)]^{2}, \qquad (III-2)$$

où *m* et *q*,  $\vec{P}$  et  $\vec{S}$  sont respectivement la masse, la charge, l'opérateur quantité de mouvement et l'opérateur de moment magnétique de spin de l'électron.  $\vec{A} = i \frac{E_{inc}}{\omega} e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \vec{\epsilon}$  est l'opérateur dérivé du potentiel vecteur (notation complexe) avec  $E_{inc}$  l'amplitude du champ électrique correspondant, et  $\vec{\epsilon}$  le vecteur polarisation de l'onde incidente. Enfin, l'opérateur  $\vec{B}$  représente le champ magnétique associé à l'onde électromagnétique. Le terme  $W_{III}$  est à l'origine des processus de diffusion des photons [bar94 p.339]. De plus, on peut montrer que pour les rayons X, les éléments de matrice de  $W_{II}$  sont très inférieurs à ceux de  $W_I$  [coh73 p.1300]. Le calcul de la probabilité d'absorption se fait donc à partir du terme  $W_I$  seulement, qu'il est possible de développer en puissances de  $(\vec{k} \cdot \vec{r})$ . On obtient alors :

$$W_{I} = -\frac{iqE_{inc}}{m\omega}\vec{P}.\vec{\varepsilon}\left[1 - i\vec{k}.\vec{r} - \frac{1}{2}(\vec{k}.\vec{r})^{2} + ...\right]e^{i\omega t}$$
(III-3)

A l'ordre 0 du développement, on trouve l'expression de l'hamiltonien dipolaire électrique  $W_{DE}$ . On montre que les éléments de matrice de  $W_{DE}$  peuvent s'écrire sous la forme :

$$\left\langle f \left| W_{DE} \right| i \right\rangle = q E_{inc} \frac{E_f - E_i}{\hbar \omega} e^{i\omega t} \left\langle f \left| \vec{\varepsilon}. \vec{r} \right| i \right\rangle, \qquad (III-4)$$

où  $\vec{r}$  représente la position de l'électron [coh73 p.1303]. Les éléments de matrice correspondant au terme à l'ordre 1 du développement s'écrivent eux sous la forme :

$$C_1 \langle f | \vec{\varepsilon} \vec{r} \cdot \vec{k} \vec{r} | i \rangle + C_2 \langle f | (\vec{k} \wedge \vec{\varepsilon}) \cdot \vec{L} | i \rangle, \qquad (III-5)$$

où  $\hat{L}$  est le moment cinétique orbital de l'électron. La partie reliée au moment cinétique peut être incluse dans un terme dipolaire magnétique. Les éléments de matrice correspondant à l'hamiltonien quadrupolaire électrique sont alors donnés sous la forme [coh73 p.1307] :

$$\left\langle f \left| W_{QE} \right| i \right\rangle = C_1 \left\langle f \left| \vec{\varepsilon} \vec{r} \cdot \vec{k} \vec{r} \right| i \right\rangle$$
(III-6)

Les termes d'ordre supérieur à 1 en kr dans  $W_I$  sont toujours négligeables dans le cas de l'absorption près d'un seuil K, compte tenu de l'extension spatiale limitée des orbitales Is correspondantes (tableau III-1). Par ailleurs, le terme prédominant de l'hamiltonien d'interaction est le terme dipolaire électrique (ordre 0 en kr) : expérimentalement, on n'observe la contribution quadrupolaire électrique (ordre 1 en kr) qu'en l'absence de signal dipolaire électrique. Pour indication, les valeurs de kr et  $(kr)^2$  sont reportées dans le tableau III-1 ci-dessous pour les seuils K du Ti et du Zr exploités durant la thèse.

Elément	Ζ	$r \approx \frac{a_0}{Z}$ (Å)	$E_{\theta}$ (keV)	k (Å <sup>-1</sup> )	kr	$(kr)^2$
Ti	22	0.024	4.966	2.519	0.060	0.004
Zr	40	0.013	17.998	9.128	0.119	0.014

<u>Tableau III-1</u>: estimation des valeurs de kr et  $(kr)^2$  intervenant dans le développement limité du terme d'interaction  $W_I$  (Eq. III-2) entre une onde électromagnétique plane de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et les atomes de Ti et de Zr près de leur seuil d'absorption K. La valeur de r est limitée à l'extension spatiale des états Is de ces atomes, car l'opérateur  $W_I$  intervient dans l'expression intégrale  $|\langle f|W|i\rangle|^2$ . L'extension des orbitales Is peut être estimée par le rapport  $a_0 / Z$ , où  $a_0$  est le rayon de Bohr et où Z est le numéro atomique (modèle hydrogénoïde de l'atome). La valeur de k a été déterminée aux énergies de seuil  $E_0$ , à partir de l'expression  $E_0 = \hbar ck$ . Quel que soit le seuil considéré, le terme en  $(kr)^2$  dans l'expression (III-3) est environ dix fois plus petit que le terme en kr (lié aux interactions quadrupolaires électriques), lui-même dix fois plus petit que le terme lié aux interactions dipolaires (facteur 1 dans le développement limité).

#### A.2. Etats initial et finals

L'état initial est simplement une fonction d'onde de l'électron dans un atome non perturbé. Pour des seuils *K*, il s'agit de la fonction d'onde *ls* (nombres quantiques n = 1, l = 0, m = 0) de l'atome absorbeur :

$$\left|i\right\rangle = b_{1s}(r)Y_{0}^{0}(\theta,\varphi), \qquad (III-7)$$

où  $b_{1s}(r)$  est la partie radiale de la fonction d'onde, et  $Y_0^0(\theta, \varphi)$  l'harmonique sphérique pour l = m = 0.

Les états finals sont des états de diffusion du photoélectron dans le potentiel entourant l'atome absorbeur. Pour calculer la fonction d'onde du photoélectron, il faut proposer une forme de ce potentiel puis résoudre l'équation de Schrödinger. D'une manière générale, ce potentiel comprend deux parties : une partie dite d'interaction coulombienne, et une partie d'échange – corrélation :

- La partie liée à l'interaction coulombienne est calculée à partir de la densité de charge. Les programmes de calcul utilisés durant la thèse (FEFF et FDMNES) calculent la densité de charge en sommant les densités de charge individuelles des atomes présents dans la structure. Les configurations électroniques généralement utilisées sont celles d'atomes supposés neutres, sauf pour l'atome absorbeur qui présente une densité électronique perturbée suite à l'expulsion d'un électron des couches profondes (trou de coeur).
- 2) La seconde partie du potentiel, dite d'échange corrélation, dépend de l'énergie cinétique du photoélectron : celui-ci ressent d'autant moins l'influence des autres électrons lorsque son énergie cinétique augmente. Ce terme du potentiel est complexe, la partie imaginaire modélisant les pertes de cohérence de l'état de diffusion suite aux processus inélastiques auxquels le photoélectron peut prendre part (collisions inélastiques, création de paires électron-trou).

Les codes de calcul basés sur le formalisme de diffusion nécessitent l'utilisation d'une forme approchée du potentiel réel : le potentiel « muffin-tin ». Celui-ci possède une symétrie sphérique autour des atomes à l'intérieur d'un rayon donné, et est choisi constant à l'extérieur de ces sphères « muffin-tin ». Cette symétrie particulière du potentiel permet d'exprimer la fonction d'onde du photoélectron comme le produit d'une partie radiale et d'une partie angulaire. Les états finals peuvent alors s'écrire sous la forme :

$$\left|f\right\rangle = -\sum_{l,m} B_{lm} R_{l}(r) Y_{l}^{m}(\theta, \varphi), \qquad (III-8)$$

où les fonctions  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  sont les harmoniques sphériques. Les coefficients  $B_{lm}$  sont liés aux effets d'interférence entre l'onde issue de l'atome central et ses composantes diffusées par les atomes voisins, et contribuent fortement aux variations de la probabilité d'absorption.

A ce stade, il est important de préciser que le calcul des probabilités de transition donne lieu à des règles de sélection. Si l'on appelle  $l_i m_i$  et  $l_f m_f$  les nombres quantiques orbitaux dans les états initial et final respectivement, on vérifie :

- Transitions dipolaires électriques :  $l_f l_i = \pm 1$ ;  $m_f m_i = 0, \pm 1$
- Transitions quadrupolaires électriques :  $l_f l_i = 0, \pm 2$ ;  $m_f m_i = 0, \pm 1, \pm 2$

Dans l'expression (III-8), seuls les termes dont les nombres quantiques l et m vérifient les règles de sélection vont intervenir dans le calcul de l'absorption. Ainsi, partant d'un niveau K (ls), un électron ne pourra transiter que vers un état de symétrie p (l = 1) lors d'une transition dipolaire électrique, vers un état de symétrie s (l = 0) ou d (l = 2) lors d'une transition quadrupolaire électrique.

#### A.3. Matrice de diffusion

Dans les deux parties précédentes, nous avons donné l'expression des opérateurs de transition dipolaire électrique et quadrupolaire électrique, ainsi que celle de l'état initial. En revanche, l'état final a été défini en fonction de plusieurs coefficients  $B_{lm}$  qui restent à déterminer pour mener à bien le calcul de T (Eq. *III-1*). Les  $B_{lm}$  caractérisent la diffusion de l'onde électronique sortante par les atomes voisins de l'absorbeur : ils dépendent donc à la fois des distances interatomiques autour de l'absorbeur et des amplitudes de diffusion atomiques. On montre que les  $B_{lm}$  s'expriment à partir de la matrice de diffusion multiple [jol06] :

$$[(I - TH)^{-1}T],$$
 (III-9)

où les matrices T et H sont les matrices de diffusion atomique et de propagation entre deux sites respectivement. La dimension conséquente de ces matrices carrées,  $3N_{at}(l_{max}+1)^2$  avec  $l_{max} \sim kr$  et  $N_{at}$  le nombre d'atomes pris en compte autour de l'absorbeur, rend difficile l'inversion de [I - TH]. Pour simplifier ce problème, il est possible de faire un développement en série de ce terme,

$$(I - TH)^{-1} = I + TH + (TH)^{2} - (TH)^{3} + \dots$$
(III-10)

Ce développement permet de séparer les états de diffusions en groupements de chemins du photoélectron comprenant n-1 diffusions sur des atomes voisins, où n est l'ordre du terme

dans le développement. Deux régimes de diffusion multiple sont alors traditionnellement distingués, comme indiqué dans les deux paragraphes suivants.

Dans la région XANES, l'électron gagne une énergie faible (inférieure à 100 eV) suite à l'absorption du photon X. Celui-ci est alors très sensible aux variations de potentiel dans les sphères « muffin-tin », et présente une forte probabilité de diffusion à des ordres importants. Le développement en série de  $(I - TH)^{-1}$  ne converge pas et la matrice de diffusion multiple doit être inversée. Le code FDMNES [jol01], utilisé pour modéliser le XANES au seuil du *K* du Ti dans la thèse, réalise cette inversion. On parle alors de calcul en mode *Full Multiple Scattering* (FMS).

Dans la région de l'EXAFS, le photoélectron gagne une énergie cinétique assez importante suite à l'absorption du photon X. Celui-ci ne ressent alors que faiblement les discontinuités de potentiel, et subit des diffusions avec une faible probabilité. Le développement en série de  $(I - TH)^{-1}$  converge rapidement et il est possible de faire un calcul par expansion en chemins de diffusion multiple (*multiple scattering path expansion*). Il s'agit du mode de calcul implémenté dans le programme FEFF [ank98] pour l'analyse de l'EXAFS. Dans cette approximation, les variations d'absorption (ou signal EXAFS) d'un échantillon isotrope peuvent se mettre sous la forme :

$$\chi(k) = -\sum_{i} \left\langle \frac{\left|A_{i}(k,r_{i})\right|}{kr_{i}^{2}} \sin[2kr_{i}+2\delta_{c}(k)+\Phi_{i}(k,r_{i})] \right\rangle, \qquad (III-11)$$

en négligeant les effets à plusieurs particules discutés dans la partie suivante. Expérimentalement,  $\chi(k)$  se déduit simplement de l'absorbance comme expliqué dans la partie C1. Dans l'équation (III-11), *i* est l'indice d'un chemin de diffusion d'amplitude effective  $A_i(k,r_i)$  et de longueur  $2r_i$  (Fig. III-2). Les termes  $\delta_c(k)$  et  $\Phi_i(k,r_i)$  permettent de tenir compte des déphasages subis par l'onde électronique lors de son passage dans les atomes central et diffuseurs respectivement. La variable *k* désigne quand à elle le nombre d'onde associé au photoélectron, défini avec les grandeurs introduites précédemment :  $k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$ . Il est à noter que les longueurs des chemins de diffusion  $r_i$  fluctuent à cause de l'agitation thermique. Or, si les vibrations auxquelles sont soumises les atomes ont une période de  $10^{-13}$  à  $10^{-14}$  s, le temps de transit du photoélectron est de  $10^{-15}$  s seulement. Tout se passe donc comme si un photoélectron voyait une structure figée. En revanche, l'ensemble des processus d'effet photoélectrique va donner une image moyenne de la structure, d'où la nécessité de la moyenne  $\langle \rangle$  sur toutes les configurations atomiques possibles intervenant dans l'équation (*III-11*).



<u>Fig. III-2</u> : (*a*) Représentation d'un chemin de diffusion simple du photoélectron (ou chemin de rétrodiffusion). Dans ce cas, la longueur du chemin est  $2r_i = 2r_{c1}$  : le paramètre  $r_i$  intervenant dans l'équation (*III-11*) représente donc directement la distance interatomique entre l'atome cible (noté *c*) et l'atome voisin 1. (*b*) Représentation d'un chemin de diffusion multiple du photoélectron (à 2 diffusions), dont la longueur totale  $2r_i$  dépend des trois distances interatomiques  $r_{c1}$ ,  $r_{12}$  et  $r_{2c}$ .

Dans le cas de l'EXAFS, la formulation (*III-11*) des variations d'absorption est très puissante, car elle dépend d'une façon simple de la longueur des chemins de diffusion. En pratique, un affinement par méthode des moindres carrés sur le coefficient d'absorption mesuré permet de déterminer les distances interatomiques autour de l'atome absorbeur (cf. partie C). Pour la partie XANES du spectre d'absorption, il n'existe pas de lien explicite entre la structure locale et le spectre d'absorption. Cependant, on montre qu'il est possible de l'exploiter comme la mesure de la densité d'états électroniques vacants projetée sur l'absorbeur (en présence du trou de coeur) [reh00]. En considérant les règles de sélection, d'intéressantes informations peuvent être obtenues sur la symétrie des états électroniques, et donc sur la symétrie autour de l'atome absorbeur (cf. Chap. VI).

#### A.4. Effets multiélectroniques

Jusqu'à présent, nous n'avons pas pris en compte les interactions du photoélectron avec les autres électrons. Or, ces interactions peuvent affecter la probabilité d'absorption. Deux types d'effets multiélectroniques sont usuellement distingués : les effets intrinsèques, concernant les interactions du photoélectron avec les électrons du cortège électronique de l'atome absorbeur, et les effets extrinsèques, concernant les autres interactions [kon88 p.37, reh00].

*Effets intrinsèques* - Lorsqu'il sort du cortège électronique de l'atome absorbeur, le photoélectron a une certaine probabilité d'interagir avec les autres électrons du cortège. Il perd alors de l'énergie et quitte l'état de diffusion d'énergie E- $E_0$ : ce photoélectron produit ne participe donc pas au modulations du signal d'absorption, alors que le phénomène

d'absorption a effectivement eu lieu. Dans la région du XANES, ces pertes peuvent être supposées indépendantes de l'énergie des photons sur l'intervalle de 100 eV autour du seuil, et n'ont pas d'incidence sur le calcul de l'absorption car celui-ci se fait à un facteur d'échelle près. Dans la région de l'EXAFS, la procédure d'affinement nécessite de tenir compte de ces pertes. Ainsi, l'expression des modulations d'absorption  $\chi(k)$  donnée au paragraphe précédent doit être multipliée par un facteur constant  $S_0^2 \leq 1$ . En réalité, le photoélectron n'a pas la même probabilité d'interagir dans le cortège de l'atome absorbeur selon l'énergie qu'il possède. Cette dépendance en *k* des pertes intrinsèques est prise en compte dans les calculs du code FEFF via un « facteur de réduction », noté R(k).

*Effets extrinsèques* – Pendant son parcours dans la matière, le photoélectron peut subir des interactions avec perte d'énergie, telles les collisions électron - électron, la création de plasmons et de paires électron - trou. Or, l'état final correspond à l'état de diffusion du photoélectron d'énergie E- $E_0$ , en présence du trou de cœur. Dès que le photoélectron interagit avec le milieu autrement que par diffusion élastique sur les atomes, il y a perte de cohérence de cet état final, d'où un amortissement des modulations de l'absorption. Les interactions avec perte d'énergie ont pour conséquence un temps de vie fini du photoélectron d'énergie  $E-E_0$ , noté  $\tau_e$ . Celui-ci est lié à un libre parcours moyen par la relation  $\lambda_e = v \tau_e$ , où v est la vitesse du photoélectron. On rappelle que les termes  $\lambda_e$  et  $\tau_e$  sont liés à la partie imaginaire du potentiel d'échange – corrélation discuté au § A2. En pratique, les effets liés au temps de vie fini du photoélectron sont traités simultanément avec ceux liés au temps de vie du trou de cœur  $\tau_t$ . En effet, l'état final {photoélectron d'énergie  $E-E_0$  + trou de cœur} perd sa cohérence de la même façon si le photoélectron subit un processus inélastique, ou si le trou de cœur a été comblé par désexcitation de l'atome absorbeur. Ainsi, le programme FDMNES utilisé pour l'analyse du XANES permet de tenir compte du temps de vie des états initial et final, en prenant en compte la largeur du niveau de départ  $\Gamma_t$  (tabulée), et la largeur du niveau d'arrivée du photoélectron

(donnée par la relation d'Heisenberg :  $\Gamma_e = \frac{\hbar}{\tau_e}$ ). Le spectre calculé dans l'approche à une

particule indépendante est alors convolué par une lorentzienne de largeur  $\Gamma_e + \Gamma_t$ . Il est à noter que l'évolution de  $\Gamma_e$  n'est à ce jour pas très bien connue dans le régime XANES, en raison de difficultés liées à l'approximation sphérique sur les potentiels. Dans le programme FEFF utilisé pour analyser l'EXAFS, l'amplitude de chaque chemin de diffusion est pondérée par la

probabilité de terminer le parcours :  $e^{-\frac{t}{\tau}} = e^{-\frac{2r_i}{\lambda}}$ . Dans cette expression, le libre parcours moyen  $\lambda$  est associé au temps de vie de l'état final  $\tau$ , défini par $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_e} + \frac{1}{\tau_t}$ .

Compte tenu des effets intrinsèques, extrinsèques, et du temps de vie du trou de cœur, les modulations d'absorption dans le régime de l'EXAFS s'écrivent donc :

$$\chi(k) = -S_0^2 R(k) \sum_i \left\langle \frac{|A_i(k, r_i)|}{kr_i^2} \sin[2kr_i + 2\delta_c(k) + \Phi_i(k, r_i)] e^{-\frac{2r_i}{\lambda(k)}} \right\rangle \qquad (III-12)$$

En XANES comme en EXAFS, le libre parcours moyen est généralement compris entre 5 et 20 Å. Ces outils permettent donc de sonder **localement** la structure autour de l'atome absorbeur.

# A.5. Formule de l'EXAFS et analyse quantitative de la structure locale

D'après l'expression (III-12), les modulations de l'EXAFS s'expriment directement en fonction de la longueur  $2r_i$  de chaque chemin de diffusion *i*, et dépendent donc des distances interatomiques autour de l'atome absorbeur. Notons cependant que d'autres paramètres de la structure locale jouent sur l'amplitude des modulations d'absorption, tels les désordres thermique et statique, les nombres d'atomes voisins, et les angles de liaison. L'objet de cette partie est de discuter l'influence de ces paramètres sur le signal EXAFS  $\chi(k)$ .

A cause de l'agitation thermique, les distances interatomiques fluctuent, résultant dans une dispersion des longueurs  $2r_i$  des chemins de diffusion. Il est donc nécessaire d'expliciter les effets de la moyenne sur les configurations atomiques  $\langle \rangle$  dans l'équation *(III-12)*, afin de pouvoir calculer les modulations d'absorption. L'équation *(III-12)* peut se réécrire sous la forme :

$$\chi(k) = -S_0^2 R(k) \sum_{i} \left\langle \frac{|A_i(k, r_i)|}{k r_i^2} \operatorname{Im} \left[ e^{i[2kr_i + 2\delta_c(k) + \Phi_i(k, r_i)]} \right] e^{-\frac{2r_i}{\lambda(k)}} \right\rangle$$
(III-13)

Les termes  $|A_i(k,r_i)|$  et  $\frac{e^{-\frac{2r_i}{\lambda(k)}}}{r_i^2}$  variant plus lentement avec  $r_i$  que  $e^{i2kr_i}$ , et dans l'hypothèse de faibles fluctuations des distances interatomiques, l'effet de moyenne peut n'être pris en compte que sur ce derpier terme [poi99]. Si l'on suppose une distribution gaussienne des

compte que sur ce dernier terme [poi99]. Si l'on suppose une distribution gaussienne des longueurs  $2r_i$  autour de la valeur à l'équilibre  $2R_i$ , on peut alors écrire [poi99] :

$$\left\langle e^{i2kr_i} \right\rangle_t = e^{i2kR_i} e^{-2\sigma_i^2 k^2} , \qquad (III-14)$$

où  $\sigma_i^2$  est la variance de la distribution de  $r_i$ . Le facteur  $e^{-2\sigma_i^2k^2}$ , dit facteur de Debye-Waller, va provoquer un amortissement des modulations de l'EXAFS d'autant plus important que la valeur de k est grande. En combinant les équations *(III-13)* et *(III-14)*, on obtient alors la formule de l'EXAFS, qui permet l'affinement sur les données expérimentales :

$$\chi(k) = -S_0^2 R(k) \sum_i N_i \frac{|A_i(k, R_i)|}{kR_i^2} \sin[2kR_i + 2\delta_c(k) + \Phi_i(k, R_i)] e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma_i^2 k} \quad (III-15)$$

Dans cette expression, l'indice *i* réfère aux chemins de diffusion équivalents, caractérisés par une longueur moyenne  $2R_i$  et la dégénérescence  $N_i$ . Il est possible de regrouper les  $N_i$  chemins car leur contribution aux modulations d'absorption ne dépend plus que de leur longueur à l'équilibre, et non de leur longueur instantanée. Dans le cas d'un chemin de diffusion simple (aller-retour vers un atome voisin), le paramètre  $N_i$  représente simplement un nombre d'atomes voisins équivalents : atomes de nature chimique identique, situés à la même distance  $R_i$  de l'atome absorbeur (Fig. **III-3**). En exploitant la contribution des chemins de diffusion simple (chemins de rétrodiffusion), il est donc possible de décrire la structure locale par couches atomiques autour de l'atome absorbeur.



<u>Fig. III-3</u>: (a) Représentation de quatre chemins de diffusion simple équivalents du photoélectron. Dans ce cas, la longueur moyenne du chemin i est  $2R_i = 2R_{cl}$ , où  $R_{cl}$  est la distance interatomique à l'équilibre entre les atomes c et 1. La dégénérescence du chemin i est ici  $N_i = 4$ , et s'interprète directement comme le nombre d'atomes voisins de même nature situés à la même distance  $R_i$  de l'atome c. (b) Représentation de quatre chemins de diffusion multiple équivalents du photoélectron (à 2 diffusions) : dans ce cas, les paramètres  $R_i$  et  $N_i$  ne décrivent directement ni une distance intertomique, ni un nombre de coordination.

Dans la formule de l'EXAFS *(III-15)*, les chemins de diffusion simple dépendent directement des caractéristiques structurales d'une paire impliquant l'atome cible : la distance interatomique moyenne  $R_i$ , la variance de la distribution de  $R_i$  liée à l'agitation thermique  $\sigma_i$ , et le nombre de paires équivalentes autour de l'atome cible  $N_i$ . Les paramètres des chemins de diffusion multiple sont plus difficiles à déterminer : leur longueur  $2R_i$  s'écrit en fonction de plusieurs distances interatomiques, et leur dégénérescence dépend des nombres de

coordination avec plusieurs atomes voisins différents. De même, la variance rattachée à la longueur d'un chemin de diffusion multiple doit dépendre des variations de chaque distance interatomique impliquée. La demi-longueur instantanée d'un chemin de diffusion *i*,  $r_i$ , peut s'écrire sous la forme [poi99] :

$$r_i = R_i + \delta R_i = R_i + \frac{1}{2} \sum_{j} (\overrightarrow{u_{j+1}} - \overrightarrow{u_j}) . \overrightarrow{U_{jj+1}}, \qquad (III-16)$$

où  $R_i$  est la demi-longueur du chemin *i* lorsque les atomes sont sur leur positions d'équilibre,  $\overrightarrow{u_j}$  le vecteur déplacement instantané du  $j^e$  atome du chemin de diffusion, et  $\overrightarrow{U_{jj+1}}$  le vecteur unité dans la direction reliant les positions d'équilibre des atomes *j* et *j*+1. La variance de  $r_i$ , donnée par  $\langle (\delta R_i)^2 \rangle$ , s'écrit donc :

$$\sigma_i^2 = \frac{1}{4} \left\langle \left[ \sum_{j} (\overrightarrow{u_{j+1}} - \overrightarrow{u_j}) . \overrightarrow{U_{jj+1}} \right]^2 \right\rangle$$
(III-17)

Cette expression montre notamment que la variance sur la demi-longueur d'un chemin de diffusion multiple <u>linéaire</u> s'exprime simplement à partir de la variance rattachée à un chemin de diffusion simple (Fig. **III-4**). Cette observation se révèle particulièrement utile dans le cas de l'analyse de l'EXAFS au seuil *K* du Zr dans  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (Chap V).



<u>Fig. III-4</u>: (a) Représentation d'un chemin de diffusion simple entre l'atome cible et l'atome 2. Les vecteurs déplacement  $\overrightarrow{u_j}$  sont indiqués pour chaque atome (j = c, 1, 2), ainsi que le vecteur unitaire  $\overrightarrow{U_{c2}}$  définissant la direction entre les positions à l'équilibre des atomes c et 2. D'après l'équation (*III-17*), la variance sur la demilongueur du chemin s'écrit :  $(1/4) \langle (\overrightarrow{u_2} - \overrightarrow{u_c}), \overrightarrow{U_{c2}} + (\overrightarrow{u_c} - \overrightarrow{u_2}), (-\overrightarrow{U_{c2}}) \rangle = (1/2) \langle (\overrightarrow{u_2} - \overrightarrow{u_c}), \overrightarrow{U_{c2}} \rangle$ . (b) Représentation d'un chemin de diffusion multiple <u>linéaire</u> sur les atomes c, 1 et 2. Dans ce cas la variance correspondante est donnée par  $(1/2) \langle (\overrightarrow{u_1} - \overrightarrow{u_c}), \overrightarrow{U_{c1}} + (\overrightarrow{u_2} - \overrightarrow{u_1}), \overrightarrow{U_{12}} \rangle$ . S'agissant d'un chemin de diffusion s'avère être égale à celle calculée pour le chemin de diffusion simple précédent.

Comme indiqué plus haut, l'affinement des variances  $\sigma_i^2$  pour les chemins de diffusion simple permet de tenir compte de la dispersion des distances entre l'atome cible et ses voisins, liée à l'agitation thermique ; ce dans la mesure où le désordre correspondant est faible et caractérisé par une distribution gaussienne de ces distances. En pratique, lors de l'analyse de données d'EXAFS, il n'est pas toujours possible de distinguer deux chemins de diffusion de longueurs proches, et la variance peut également comprendre un terme lié à un faible désordre statique. En supposant que le désordre statique se traduit par une distribution gaussienne des longueurs de chemin, la relation suivante est vérifiée :  $\sigma_i^2 = \sigma_{i_{Therm}}^2 + \sigma_{i_{Stat}}^2$  (les dispersions de distances d'origine statique et thermique sont indépendantes). Les contributions thermique et statique,  $\sigma_{i_{Therm}}^2 et \sigma_{i_{Stat}}^2$ , peuvent être séparées en considérant l'évolution de la variance totale en fonction de la température : en l'absence de désordre statique, et dans le cas d'un chemin de rétrodiffusion entre deux atomes de même type, elle peut être décrite de façon satisfaisante par la relation [sev79] :

$$\sigma_i^2 = \sigma_{i_{Therm}}^2 = \frac{\hbar^2}{2k_B M_i \theta_E} \coth\left(\frac{\theta_E}{2T}\right), \qquad (III-18)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann, T la température, et  $M_i$  est la masse atomique des atomes impliqués dans le chemin de diffusion simple *i*. L'équation (*III-18*) peut être généralisée au cas d'un chemin de rétrodiffusion entre deux atomes de types différents, en calculant  $M_i$ comme la masse réduite de ces atomes ( $1/M_i$  est alors donné par la somme des inverses des masses de ces atomes). Un exemple d'évolution de la variance avec la température suivant ce modèle est donné en figure **III-5**, pour le chemin de diffusion simple entre un atome de Zr et un atome d'oxygène. La température d'Einstein  $\theta_E$  permet d'estimer la raideur des liaisons, et augmente avec la rigidité de celles-ci. L'expression (*III-18*) suppose que la vibration des atomes se fait à une fréquence unique dans un potentiel harmonique (modèle d'Einstein pour les vibrations)<sup>1</sup>. Tout écart de l'évolution de  $\sigma_i^2$  par rapport cette expression implique la présence de désordre statique.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Il existe d'autres modèles d'évolution en température plus complexes, basés sur le modèle de Debye pour les vibrations et/ou tenant compte de possibles corrélations de déplacement. Cependant, tous ces modèles sont équivalents dans le domaine des basses températures [0 - 300 K] étudié durant la thèse, compte tenu de l'incertitude sur la détermination de la variance par EXAFS (typiquement 0.0005 Å<sup>2</sup>) [sev79].



<u>Fig. III-5</u>: Evolution de la variance associée au chemin de diffusion simple entre deux atomes, Zr et O, selon l'équation (III-18), avec  $\theta_E = 606$  K. La valeur non nulle constatée quand la température tend vers 0 traduit les mouvements de point zéro.

Dans les paragraphes précédents, il a été expliqué comment les paramètres R<sub>i</sub>, N<sub>i</sub> et des chemins de diffusion peuvent être reliés aux caractéristiques structurales autour de  $\sigma_i^2$ l'atome cible. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'information contenue dans les amplitudes effectives  $A_i(k, R_i)$  et les phases  $\Phi_i(k, R_i)$  des chemins de diffusion. Dans le cas de chemins de rétrodiffusion, il est particulièrement intéressant de constater que les évolutions en k de ces paramètres peuvent être très différentes selon le type des atomes diffuseurs, ce qui confère à l'EXAFS une certaine sensibilité chimique. La figure III-6 ci-dessous montre l'évolution de l'amplitude de rétrodiffusion par l'oxygène (Z = 8), le zirconium (Z = 40), et le baryum (Z = 56) dans la structure pérovskite cubique de BaZrO<sub>3</sub>. Pour les éléments légers comme l'oxygène, l'évolution de l'amplitude de rétrodiffusion présente un seul maximum, situé à bas k. Lorsque le numéro atomique augmente, le maximum se déplace vers les grandes valeurs de k, et pour les éléments les plus lourds tel le zirconium, plusieurs maxima viennent à apparaître. Les valeurs des déphasages  $\Phi_i(k,R_i)$  varient également avec le type d'atomes diffuseurs, ainsi que leur évolution en fonction de k : monotone pour les éléments diffuseurs légers, ponctuée d'une discontinuité importante pour les éléments diffuseurs lourds (Fig. III-7) [kon88 p.30]. Ces différentes caractéristiques de diffusion permettent en EXAFS la distinction d'atomes voisins dont les numéros atomiques diffèrent d'au moins quelques unités [bar94].



<u>Fig. III-6</u>: Module de l'amplitude effective  $A_i(k, R_i)$  rattachée aux chemins de rétrodiffusion (*a*) Ba  $\leftrightarrow$  Ba, (*b*) Ba  $\leftrightarrow$  Zr et (*c*) Ba  $\leftrightarrow$  O, déterminée à l'aide du code FEFF dans la structure pérovskite cubique de BaZrO<sub>3</sub> (paramètre de maille *a* = 4.192 Å).



<u>Fig. III-7</u>: Phase  $\Phi_i(k, R_i)$  rattachée aux chemins de rétrodiffusion Ba  $\leftrightarrow$  Ba, Ba  $\leftrightarrow$  Zr et Ba  $\leftrightarrow$  O, déterminée à l'aide du code FEFF dans la structure pérovskite cubique de BaZrO<sub>3</sub> (paramètre de maille *a* = 4.192 Å).

Notons que dans le cas de chemins de diffusion multiple, l'amplitude effective dépend en outre des angles de liaison. En effet, l'amplitude de diffusion par un atome dépend fortement de l'angle de diffusion  $\theta$ . La figure **III-8** donne l'exemple de l'évolution de l'amplitude de diffusion par un atome d'oxygène, pour un nombre d'onde k = 3.78 Å<sup>-1</sup> du photoélectron. Maximale pour l'angle 0° (diffusion vers l'avant) ou 180° (rétrodiffusion), l'amplitude de diffusion décroît rapidement pour les autres valeurs de  $\theta$ . Ainsi, les contributions des chemins de diffusion multiple linéaires sont en général beaucoup plus importantes que celles des autres chemins de diffusion multiple. Notons enfin que dans le cas d'un chemin de diffusion (quasi-)linéaire impliquant trois atomes c, 1 et 2, il est possible de déterminer l'angle  $c\hat{1}2$  grâce aux fortes variations de la probabilité de diffusion autour de l'angle de diffusion  $\theta = 0^{\circ}$  [fre94] (Fig. **III-9** et Chap. V).



<u>Fig. III-9</u>: (a) Représentation d'un chemin de diffusion triple linéaire. Dans ce cas de figure, tous les angles de diffusion sont soit de 0°, soit de 180°: l'amplitude effective de ce chemin sera maximale. (b) Représentation du même chemin de diffusion triple, l'atome 1 sortant cette fois-ci de l'axe formé par les atomes c et 2. Deux diffusions se font maintenant avec l'angle  $\Theta$ , et une avec l'angle 180°: la contribution du chemin de diffusion triple diminue fortement par rapport au cas précédent.

### **B.** Techniques expérimentales

#### **B.1.** Principe de la mesure d'absorption

La matière soumise à un rayonnement électromagnétique va être le lieu de trois processus d'interaction : les diffusions (élastiques et inélastiques), et l'effet photoélectrique. L'absorption d'un photon X par effet photoélectrique conduit à l'ionisation d'une couche profonde d'un atome : la couche K (nombre quantique n = 1) ou la couche L (nombre quantique n = 2). L'atome, qui se trouve alors dans un état excité, retrouve son état fondamental par fluorescence ou par effet Auger (Fig. **III-10**). Dans le cas d'une désexcitation par fluorescence, un électron d'une couche d'énergie supérieure à la couche ionisée va venir occuper l'état laissé vacant ; l'énergie alors récupérée par l'atome conduit à la création d'un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre les niveaux impliqués. Dans le cas d'une désexcitation par effet Auger, un électron d'une couche d'énergie supérieure à la couche ionisée va également venir occuper l'état laissé vacant ; en revanche, l'énergie récupérée par l'atome va permettre l'expulsion d'un autre électron hors du cortège électronique. L'effet photoélectrique se caractérise donc par l'émission d'électrons secondaires et de photons, dont les énergies sont caractéristiques des niveaux électroniques de l'atome concerné.



<u>Fig. III-10</u>: (a) Schéma traduisant l'ionisation d'une couche K(1s) par effet photoélectrique. L'atome retrouve son état fondamental (b) soit par fluorescence (désexcitation radiative), (c) soit par effet Auger (désexcitation non radiative).

L'atténuation du faisceau incident par l'ensemble des processus d'interaction rayonnement - matière est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(E) = I_0(E) e^{-\mu(E)e}, \qquad (III-19)$$

où  $I_0(E)$ et I(E) sont les intensités incidente et transmise pour une énergie E des photons incidents, et  $\mu(E)$  le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon d'épaisseur e. L'expérience d'absorption X consiste à déterminer l'absorbance  $\mu(E)e$  en fonction de E, et ce près d'un seuil d'absorption d'un des atomes de l'échantillon. Il est à noter qu'étudier les variations de l'absorbance autour d'un seuil choisi (impliquant diffusion et effet photoélectrique) équivaut à étudier les variations de la probabilité du seul effet photoélectrique, tel qu'évoqué dans la partie A. Les sections efficaces de diffusion varient en effet très lentement avec l'énergie des photons incidents, en contraste avec la section efficace d'effet photoélectrique près du seuil : sur le domaine de 1000 eV considéré après seuil, les <u>modulations</u> d'absorption observées sont ainsi liées à l'effet photoélectrique sur l'atome cible uniquement.

D'après la loi de Beer-Lambert *(III-19)*, l'absorbance peut se déduire directement d'une mesure d'absorption en transmission :  $\mu(E)e = \ln\left(\frac{I_0(E)}{I(E)}\right)$ . Dans cette configuration expérimentale, l'échantillon est placé entre deux photodiodes fournissant les valeurs de  $I_0$  et Ipour chaque valeur de l'énergie des photons incidents (Fig. **III-11**).



Fig. III-11 : Schéma du dispositif de mesure de l'absorption des rayons X en mode transmission.

Il est également possible de mesurer les variations de l'absorbance dues à l'effet photoélectrique en exploitant les photons de fluorescence. Si l'on prend en compte l'atténuation du faisceau incident dans l'échantillon, et la probabilité d'absorption des photons de fluorescence d'énergie  $E_{fluo}$  par l'échantillon avant leur détection, l'intensité de fluorescence  $I_{fluo}$  est donnée par [tro92] :

$$I_{fluo}(E) \propto I_{0}(E) \frac{\mu_{absorbeur}(E)}{\mu(E) + \mu(E_{fluo})} \left(1 - \exp\left[-\left(\mu(E) + \mu(E_{fluo})\right)e\sqrt{2}\right]\right), \quad (III-20)$$

où  $\mu_{absorbeur}$  est le coefficient d'absorption linéaire de l'atome au seuil duquel on travaille (atome cible). Ce résultat est valable pour des angles de 45° entre la surface de l'échantillon et les directions d'incidence et de détection (Fig. **III-12**). Pour de très faibles épaisseurs d'échantillon, il est possible d'effectuer un développement limité de l'exponentielle à l'ordre 1, ce qui conduit à :

$$I_{fluo}(E) \propto I_0(E) \,\mu_{absorbeur}(E). \tag{III-21}$$

Dans le cas d'une acquisition en mode fluorescence sur des échantillons très fins et/ou peu absorbants, la quantité  $\frac{I_{fluo}}{I_0}(E)$  est donc directement proportionnelle au coefficient d'absorption de l'atome cible. Cette méthode est donc très utile si l'atome cible est dilué dans l'échantillon, ou si son coefficient d'absorption est faible devant les coefficients d'absorption des autres éléments présents. Dans ces cas de figure en effet, l'amplitude de la discontinuité d'absorption au seuil de l'atome cible est négligeable devant les valeurs d'absorption de l'échantillon, ce qui est défavorable pour une observation correcte du seuil en mode transmission. Pratiquement, l'intensité incidente  $I_0$  est mesurée par une photodiode placée avant l'échantillon, tandis que l'intensité de fluorescence  $I_{fluo}$  est déterminée par un multi détecteur à semi-conducteur. Ce type de détecteur permet une analyse en énergie des photons, et donc la sélection des photons dans une gamme d'énergie encadrant  $E_{fluo}$ .



Fig. III-12 : Schéma du dispositif de mesure de l'absorption des rayons X en mode fluorescence.

#### **B.2.** Description de la ligne de lumière BM30B à l'ESRF

Les expériences d'absorption X requièrent une source de photons largement accordable en énergie, et nécessitent donc l'utilisation du rayonnement synchrotron. Celui-ci est produit par un faisceau d'électrons de très haute énergie cinétique (quelques GeV) lorsqu'il est dévié par un champ magnétique : soumis à une accélération centrale, les électrons de charge -*e* émettent un rayonnement électromagnétique X très intense, tangentiellement à leur trajectoire. Les mesures d'absorption présentées dans la thèse ont été réalisées sur la ligne de lumière BM30B-FAME à l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*). Cette station d'expérience dispose d'une source à aimant de courbure soumettant les électrons à un champ magnétique constant. Les photons produits par cette source présentent des énergies comprises entre 0.5 et 75 keV.

L'expérience d'absorption nécessite un faisceau incident monochromatique, d'énergie variable. Le dispositif expérimental situé avant l'échantillon doit donc permettre de sélectionner les photons émis par la source synchrotron en fonction de leur énergie. Ainsi, l'élément central du dispositif est le monochromateur, désigné par « mono » sur la figure **III-13**. Celui-ci est constitué d'une paire de monocristaux de silicium parallèles, taillés parallèlement à une famille de plans réticulaires. L'angle d'incidence du faisceau issu de la source détermine alors la longueur d'onde des photons sélectionnés.



Figure III-13 : Schéma de la partie optique de la ligne de lumière BM30B-FAME à l'ESRF, permettant la mise en forme du faisceau incident.

Cependant, la diffraction au niveau du monochromateur ne permet pas d'éliminer les harmoniques de la longueur d'onde  $\lambda$  souhaitée ( $2\lambda$ ,  $3\lambda$ , etc.). Or, l'intensité associée aux harmoniques est mesurée dans la photodiode située avant l'échantillon, alors que les photons correspondants ne participent pas au saut d'absorbance. Il est donc indispensable d'éliminer

les harmoniques avant la mesure de  $I_0$ . L'énergie des harmoniques étant supérieure à celle du fondamental, leur élimination peut être réalisée par réflexion spéculaire. L'expression de l'indice de réfraction des rayons X permet en effet de montrer que pour un angle donné d'incidence sur un miroir, il existe une énergie maximale des photons subissant la réflexion. Ainsi les miroirs M1 et M2 ont pour rôle l'atténuation des harmoniques indésirables du faisceau incident.

Le faisceau incident ainsi obtenu frappe l'échantillon. L'emplacement et le type des détecteurs utilisés ont été décrits au paragraphe précédent, suivant le mode d'acquisition choisi.

#### **B.3.** Préparation de l'échantillon

Lors d'une acquisition en mode transmission, la quantité de matériau se trouvant dans le trajet du faisceau incident doit être choisie de façon à ce qu'au moins 3% du flux incident soit transmis, pour ainsi permettre une détection avec un bon rapport signal sur bruit. En mode fluorescence, la quantité d'échantillon est également limitée, du fait que l'équation (III-21), donnant une expression simple du coefficient d'absorption, n'est valable que pour des échantillons minces et/ou peu absorbants. Pour les échantillons étudiés durant la thèse, les épaisseurs de matériau à placer dans le faisceau sont de quelques µm, ce qui est insuffisant du point de vue de la tenue mécanique de l'échantillon. Les relaxeurs étudiés dans la thèse, se présentant sous forme de poudre, ont été dilués dans des poudres de nitrure de bore (variété hexagonale) ou de graphite avant la réalisation d'une pastille par pression à froid. Ces poudres constituées d'éléments légers viennent apporter matière à la pastille, sans trop augmenter l'absorption de l'échantillon destiné à la mesure. Bien que le nitrure de bore soit le plus couramment utilisé, le graphite peut lui être préféré dans le cas d'étude de matériaux ferroélectriques : bon conducteur thermique et électronique, il permet notamment d'éviter l'agglomération des grains ferroélectriques liée aux accumulations de charges surfaciques [rav97-1].

Dans le cas d'une acquisition des spectres en mode transmission, il faut veiller à ce que la dilution de la poudre étudiée conduise à une répartition bien homogène des grains dans la pastille. En effet, le faisceau de rayons X n'est pas ponctuel (section  $0.2 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ ), et sa position absolue peut varier au cours du temps. Or, l'épaisseur de matière traversée doit être la même pour chaque photon, quel que soit son point d'impact sur la pastille, sans quoi la mesure de l'absorption en transmission peut être faussée. Pour comprendre l'importance de cette contrainte, il est utile d'analyser les conséquences de la présence d'un trou dans la pastille. La figure **III-14** illustre le fait qu'en présence de trous, l'absorbance se déduit d'une partie seulement de l'intensité incidente, et non de la totalité mesurée expérimentalement<sup>2</sup>. On montre que le signal EXAFS est alors affecté selon [kon88 p.109] :

$$\frac{\chi'(k,e)}{\chi(k)} = \frac{\Delta\mu \ e}{1 + \alpha \ e^{\mu(k)e}} \left[ \ln\left(\frac{1+\alpha}{e^{-\Delta\mu e} + \alpha}\right) \right]^{-1}, \qquad (III-22)$$

où  $\chi(k)$  représente les modulations d'absorption mesurées à partir d'un échantillon exempt de trous, et  $\chi'(k,e)$  celles mesurées dans un échantillon inhomogène. Le coefficient  $\alpha$  donne la proportion de trous dans l'échantillon, et  $\Delta \mu$  l'amplitude du saut du coefficient d'absorption de l'échantillon à l'énergie du seuil (voir partie C1 pour une définition exacte). Lors de la confection d'une pastille, il faudra donc bien broyer les poudres à étudier, et veiller à ce que la dilution ne soit pas trop importante, pour obtenir les pastilles les plus homogènes possible. Empiriquement, il est constaté que si ces précautions sont prises, les déformations du signal d'absorption sont inférieures à 5% pour des valeurs de  $\Delta \mu \times e$  inférieures à 1.5 [kon88 p.112]. Pratiquement, on cherchera à atteindre la condition  $\Delta \mu \times e = 1$ , qui est le compromis généralement adopté pour une bonne détermination des modulations d'absorption.



<u>Fig. III-14</u> : Représentations d'une poudre diluée dans du nitrure de bore ou du graphite : *(a)* pastille non homogène, *(b)* pastille homogène. Pour comprendre les effets de l'inhomogénéité dans une pastille, il est utile de considérer le cas d'une pastille d'épaisseur *e* dans laquelle il y aurait un trou de surface *a*. L'intensité transmise dans ce cas est  $I_0 [\alpha + (1-\alpha) e^{-\mu(E)e}]$ , alors qu'en l'absence de trou elle est donnée par  $I_0 e^{-\mu(E)e}$ .

Dans ce paragraphe, nous cherchons à déterminer l'épaisseur optimale de matériau pour constituer la pastille, donnée par la condition  $\Delta\mu \times e = 1$ , puis la masse d'échantillon *m* nécessaire à la fabrication de la pastille. La valeur de  $\Delta\mu$ , a été estimée en calculant la différence des coefficients d'absorption de l'échantillon pour les énergies de photon incident de  $E_0 + 0.01$  keV et  $E_0 - 0.01$  keV. L'épaisseur est alors donnée par :

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Ce problème est le même que celui rencontré dans le cas de la présence d'harmoniques dans le faisceau incident (cf. partie B2).

 $e = 1/\mu(E_0 + 0.01 \ keV) - \mu(E_0 - 0.01 \ keV)$ , le coefficient d'absorption  $\mu(E)$  étant déduit des coefficients d'absorption massiques atomiques  $(\mu / \rho)_i$  {<sup>3</sup>} selon :

$$\mu = \rho \sum_{i} c_{m_i} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i, \qquad (III-23)$$

où  $\rho$  est la densité de l'échantillon, et  $c_{m_i}$  la concentration massique de l'élément *i* dans l'échantillon. La masse de matériau nécessaire par unité de surface de la pastille s'écrit alors :

$$\frac{m}{S} = \rho \, e = \frac{\rho}{\Delta \mu} \tag{III-24}$$

A ce stade, remarquons que si avec le critère  $\Delta \mu \times e = 1$ , l'intensité transmise après seuil  $I_0 \exp[-\mu(E_0+0,01 \text{ keV}) e]$  est trop faible, il est possible de choisir une épaisseur plus faible, avec toutefois  $\Delta \mu \times e \ge 0.3$  pour garder une précision suffisante sur la détermination des modulations d'absorption. Dans le cas de l'étude de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, les masses nécessaires pour fabriquer une pastille de 0.2 cm<sup>2</sup> d'aire (5 mm de diamètre) sont de quelques mg aux seuils *K* du Ti et du Zr.

Les différentes étapes de préparation d'un échantillon destiné à une mesure d'absorption X sont exposées ci-après :

*Broyage de la poudre* - L'homogénéité de la pastille étant favorisée par une faible taille de grain, il est crucial de broyer soigneusement la poudre à étudier, pendant au moins 20 minutes. Les poudres ont été broyées en immersion dans de l'éthanol, dans un mortier en agate. L'utilisation de l'éthanol favorise le mélange des grains, et donc un broyage similaire de l'ensemble de la poudre.

*Pesée des poudres constituant la pastille* - Après séchage, la poudre à étudier est pesée avec une balance de précision (0.01 mg). Le nitrure de bore ou le graphite, préalablement broyé, est ensuite ajouté. Pour une pastille de  $0.2 \text{ cm}^2$  d'aire, 5 mg de nitrure de bore suffisent pour obtenir une bonne tenue mécanique. Si l'on emploie le graphite, il faut compter 8 mg de produit.

*Mélange des poudres* - Le mélange optimal se fait dans l'alcool. Le liquide contenant les grains en suspension doit être agité jusqu'à évaporation complète.

*Réalisation de la pastille* - Le mélange est pressé à froid et peut alors être manipulé facilement.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Les tables des coefficients d'absorption massiques en fonction de l'énergie des photons peuvent être consultées pour tous les atomes à l'adresse internet <u>http://www.csrri.iit.edu/mucal.html</u>.

# C.Traitement et méthode d'analyse des spectres d'absorption X

Dans cette partie, nous abordons tout d'abord la normalisation des spectres d'absorption et l'extraction du signal EXAFS (partie C1). La partie XANES des spectres ainsi normalisés pourra être comparée aux calculs. Dans le cas de l'EXAFS, la formule de l'EXAFS (*III-15*) pourra être affinée sur le signal expérimental. La partie C2 expose les grandes lignes d'une analyse de l'EXAFS par affinement.

# C.1. Normalisation des données pour l'analyse du XANES et de l'EXAFS

L'analyse des seuils d'absorption étant basée sur la comparaison calcul/expérience, les spectres expérimentaux doivent être normalisés par l'amplitude du saut d'absorption, et ce indépendamment de la forme des modulations d'absorption.



<u>Fig. III-15</u>: Spectre d'absorption X de BaZrO<sub>3</sub> à 10 K, mesuré au seuil K du Zr. La figure regroupe tous les éléments nécessaires à la normalisation et à l'extraction des oscillations EXAFS : énergie de seuil  $E_0$ , lignes de base avant et après seuil notées  $\mu_{-}^0(E)e$  et  $\mu_{+}^0(E)e$  respectivement, et hauteur du saut d'absorbance  $\Delta\mu \times e$ .

Il faut tout d'abord définir l'énergie de seuil  $E_0$ : l'amplitude du saut sera estimée pour cette valeur de l'énergie des photons incidents. Expérimentalement, la montée du seuil s'étend sur plusieurs eV, et le choix de  $E_0$  est donc arbitraire dans cette gamme en énergie : il peut être pris soit au point d'inflexion de la montée du seuil, soit au premier maximum de la dérivée de l'absorbance, ce qui a été fait dans le cadre de la thèse.

Pour déterminer la hauteur du saut indépendamment des modulations d'absorption, il est nécessaire de déterminer la composante «monotone» de l'absorbance de l'échantillon. La ligne de base avant seuil  $\mu_{-}^{0}(E)e$  peut tout à fait être modélisée par une droite, que l'on prolonge jusqu'à l'abscisse  $E_{0}$ . La ligne de base après seuil  $\mu_{+}^{0}(E)e$  est déterminée par lissages successifs de l'absorption mesurée (Fig. **III-15**). Dans le cadre de la thèse, l'algorithme de lissage du programme SEDEM [abe98] a été utilisé. Les résultats obtenus ont systématiquement été confrontés avec ceux issus de l'application Autobk [new93]. Dans ce programme, les paramètres de lissage sont ajustés automatiquement, sur le principe que les variations de  $\mu_{+}^{0}(E)e$ , lentes en fonction E, vont contribuer aux plus faibles abscisses de la transformée de Fourier de l'absorbance mesurée  $\mu(E)e$  : l'algorithme est conçu pour maximiser cette contribution. L'amplitude du saut d'absorbance est finalement donnée par :

$$\Delta \mu \times e = \mu_{+}^{0}(E_{0})e - \mu_{-}^{0}(E_{0})e \qquad (III-25)$$

Dans le cas d'une analyse de la partie XANES du seuil d'absorption, il est nécessaire de déterminer un spectre expérimental normalisé, qui puisse être comparé au calcul. Afin de comparer des spectres qui auraient des lignes de base très différentes, il est également utile de rapporter les spectres à une ligne de base unique. Dans le cadre de la thèse, nous avons fait le choix d'une fonction marche centrée sur  $E_0$ . Les spectres normalisés en intensité et rapportés à cette ligne de base se déduisent alors de la transformation suivante :

$$\begin{cases} \left[\mu(E) \ e\right]_{norm} = \frac{\mu(E) \ e - \mu_{-}^{0}(E) e}{\Delta \mu \ e} & \text{si } E \le E_{0} \\ \left[\mu(E) \ e\right]_{norm} = \frac{\mu(E) \ e - \mu_{+}^{0}(E) e}{\Delta \mu \ e} + 1 & \text{si } E > E_{0} \end{cases}$$
(III-26)

Un exemple de spectre normalisé a été donné en figure III-1, pour  $BaTiO_3$  à 300 K mesuré au seuil *K* du Ti.

Dans la partie EXAFS du seuil d'absorption, ce sont les modulations d'absorption normalisées que l'on compare au calcul. On considère alors le signal EXAFS :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) \ e - \mu_{+}^{0}(k)e}{\Delta \mu \ e}$$
 (E > E<sub>0</sub>) (III-27)

Dans cette expression, k est le nombre d'onde du photoélectron issu de l'effet photoélectrique,  $k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2}$ . Un exemple de signal EXAFS est donné en figure **III-16**.



<u>Fig. III-16</u>: Signal EXAFS expérimental de BaZrO<sub>3</sub> au seuil K du Zr, pour une température de 10 K. Les oscillations ont été extraites à partir du spectre présenté en figure **III-15**, selon la méthode décrite dans cette partie.

La figure **III-17** montre les spectres d'absorption normalisés typiquement obtenus pour BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> aux seuils *K* du Zr et *K* du Ti. Au seuil *K* du Ti, on remarque que la présence du seuil  $L_{III}$  du Ba réduit à 275 eV l'intervalle en énergie de l'EXAFS, ce qui empêche l'analyse du signal dans cette région [rav98,rav99]. En revanche, plusieurs pics d'absorbance apparaissent avant seuil, dans la région du XANES : leur analyse fait l'objet du chapitre VI. Au seuil *K* du Zr, l'intervalle en énergie de l'EXAFS, supérieur à 1000 eV, permet l'analyse détaillée présentée au chapitre V. Cependant, on n'observe pas de pics d'absorbance bien définis dans la partie XANES de ce spectre : la largeur importante du niveau *1s* du Zr (3.84 eV) provoque un étalement des éventuelles contributions au spectre.



<u>Fig. III-17</u> : (*a*) Exemple d'un spectre d'absorption normalisé obtenu au seuil K du Zr dans BaZrO<sub>3</sub> à 10 K. (*b*) Exemple d'un spectre d'absorption normalisé obtenu au seuil K du Ti dans BaTiO<sub>3</sub> à 10 K.

#### C.2. Analyse du signal EXAFS

L'analyse de l'EXAFS repose sur la comparaison du signal expérimental au signal calculé selon la formule *(III-15)*. Le calcul de cette expression nécessite l'évaluation de nombreux termes, que l'on classe en deux catégories : les paramètres électroniques, et les paramètres de structure locale ( $N_i$ ,  $R_i$ , et  $\sigma_i^2$ ).

Nous avons déterminé les paramètres électroniques  $S_0^2$ , R(k),  $A_i(k,R_i)$ ,  $\delta_c(k)$ ,  $\Phi_i(k)$ , et  $\lambda(k)$  à l'aide du programme FEFF [ank98], dans un amas atomique représentatif de la structure locale<sup>4</sup>. Pour un ensemble d'atomes donné, ce programme calcule le potentiel dans lequel évolue le photoélectron, et détermine l'ensemble des chemins de diffusion possibles. Un calcul rapide dans l'approximation d'ondes planes permet à ce stade d'éliminer les processus de diffusion de poids négligeable. Lors d'une dernière étape, les paramètres électroniques associés aux chemins de diffusion restants sont calculés précisément à l'aide d'un formalisme en ondes sphériques.

Une fois les paramètres électroniques déterminés, les valeurs des paramètres de structure locale  $N_i$ ,  $R_i$ , et  $\sigma_i^2$  sont obtenues par affinement, selon une méthode de moindres carrés. Cependant, le nombre important de chemins de diffusion *i* contribuant au signal

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Notons qu'il est impératif d'évaluer avec soin les distances interatomiques *a priori*. En effet, la probabilité de diffusion par un atome dépend de la courbure locale de l'onde électronique sphérique, et donc de la distance séparant l'atome diffuseur du point origine de l'onde électronique. Ainsi, les amplitudes effectives de diffusion  $A_i(k,R_i)$  et les déphasages  $\Phi_i(k,R_i)$  dépendent de  $R_i$  et devraient en toute rigueur être réévaluées au cours de la procédure d'affinement. En pratique, ces grandeurs évaluées pour les distances interatomiques existant dans l'amas atomique de calcul. On constate alors que si les distances réelles (affinées) sont assez proches des distances évaluées *a priori* pour l'amas (différence inférieure ou égale à 0.2 Å), leur variation est négligeable.

EXAFS  $\chi(k)$  rend difficile l'élaboration d'un modèle d'affinement de la structure locale. Les modulations d'absorption étant une somme des fonctions  $\sin[2kR_i + 2\delta_c(k) + \Phi_i(k)]$ , considérer leur transformée de Fourier permet de séparer les contributions des chemins de diffusion selon leur demi-longueur  $R_i$  {<sup>5</sup>} (Fig. **III-18**). Il est alors possible d'affiner la TF de la formule de l'EXAFS (*III-15*) sur la TF du signal expérimental sur un intervalle limité en R, donc sur un nombre de contributions limité.



<u>Fig III-18</u> : TF du signal EXAFS de BaZrO<sub>3</sub> à 10 K au seuil *K* du Zr, après multiplication de  $\chi(k)$  par  $k^2$ . Dans la structure pérovskite cubique de BaZrO<sub>3</sub>, l'énumération des chemins de diffusion et la détermination de leur demi longueur permet d'identifier le premier pic comme la contribution du chemin de rétrodiffusion sur les oxygènes premiers voisins du Zr. Le deuxième pic est formé par les contributions des chemins de rétrodiffusion sur les voisins suivants (Ba, Zr), mais aussi par les contributions de chemins de diffusion multiple (cf. Chap V).

L'amortissement du signal EXAFS lié aux effets thermiques limite l'intervalle en k avant transformation de Fourier ( $[3 - 15 \text{ Å}^{-1}]$  généralement). L'intégrale en k porte donc sur le signal EXAFS multiplié par une fonction fenêtre de largeur  $\Delta k$ . Ceci aboutit en R à un signal convolué par un sinus cardinal, à l'origine d'oscillations parasites. Pour limiter l'importance de ces oscillations, le signal en k est multiplié avant transformation de Fourier par une fenêtre dite d'apodisation, dont les variations sont plus lentes que celles de la simple fonction fenêtre. Pour tous les seuils d'absorption présentés dans la thèse, les transformées de Fourier ont été calculées après multiplication du signal par la fenêtre de Hanning décrite ci-contre :

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Il est important de remarquer que la transformée de Fourier du signal EXAFS n'est pas la fonction de distribution des demi-longueurs de chemin de diffusion : les maxima du module sont décentrés par rapport aux  $R_i$ , à cause de la dépendance en k des phases intervenant dans les termes en sinus du signal EXAFS.

$$\begin{cases} \sin^{2}\left(\frac{\pi(k-k_{\min}+1/2)}{2}\right) & \text{si } k_{\min} \leq k \leq k_{\min} + (k_{\max} - k_{\min})/2 \\ \cos^{2}\left(\frac{\pi(k-k_{\max}+1/2)}{2}\right) & \text{si } k_{\max} - (k_{\max} - k_{\min})/2 \leq k \leq k_{\max} \end{cases}$$
(III-28)  
1 sinon

Notons que le signal EXAFS est généralement multiplié par k,  $k^2$ , ou  $k^3$  avant TF. Cela permet de revaloriser l'information présente à grands k, mais aussi de gérer le poids relatif des différents chemins de diffusion : les atomes lourds ayant une amplitude de rétrodiffusion plus importante que les atomes légers à grands k (cf. partie A5), multiplier le signal EXAFS par  $k^2$ ou  $k^3$  permet d'augmenter leur contribution relative à la TF.

Pour réaliser l'affinement des paramètres de structure locale sur la transformée de Fourier du signal expérimental, nous avons utilisé le programme FEFFIT [new95]. Dans le cas général, les paramètres ajustables sont les paramètres de structure locale (dégénérescence des chemins, distances interatomiques, et variances de distribution de ces distances). Il faut également affiner un paramètre  $\Delta E_0$ , afin de compenser les éventuels décalages en k liés à l'estimation arbitraire de la position du seuil d'absorption  $E_0$  (cf. § C1). Par ailleurs, la normalisation réalisée sur les spectres expérimentaux dépend du choix des lignes de base, et peut être imparfaite. Dans la littérature, il est habituel d'affiner le paramètre  $S_0^2$ , qui au-delà de sa signification purement physique (cf. § A4) permet alors de prendre en compte cette erreur expérimentale. Dans tous les cas, le nombre de paramètres ajustables  $N_{var}$  ne peut être supérieur au nombre de points indépendants  $N_{ind}$  de la transformée de Fourier de  $\chi(k)$ , donné par le critère de Nyquist :

$$N_{ind} = \frac{2(k_{\max} - k_{\min})(R_{\max} - R_{\min})}{\pi} + 2, \qquad (III-29)$$

où  $k_{min}$  et  $k_{max}$  sont les bornes de l'intervalle choisi pour la transformation de Fourier, et  $R_{max}$  et  $R_{min}$  celles de l'intervalle d'affinement.

Après la procédure d'affinement, le programme FEFFIT évalue la qualité de l'accord entre calcul et expérience, ainsi que l'incertitude sur les valeurs des paramètres ajustés. Dans la suite de la thèse, les valeurs reportées du facteur d'accord (*Reliability Factor*, *RF*) sont calculées à partir de l'expression :

$$RF = \frac{\sum_{j=1}^{N} \left\{ \left[ \operatorname{Re}(F_{\exp}(R_j) - F_{fit}(R_j)) \right]^2 + \left[ \operatorname{Im}(F_{\exp}(R_j) - F_{fit}(R_j)) \right]^2 \right\}}{\sum_{i=1}^{N} \left\{ \left[ \operatorname{Re}(F_{\exp}(R_j)) \right]^2 + \left[ \operatorname{Im}(F_{\exp}(R_j)) \right]^2 \right\}}, \quad (III-30)$$

où  $F_{exp}(R_j)$  et  $F_{fit}(R_j)$  sont respectivement les transformées de Fourier expérimentale et calculée évaluées à l'abscisse d'indice *j*. Les incertitudes sont déterminées dans l'espace de variation des paramètres à  $N_{var}$  dimensions. L'ensemble des combinaisons des paramètres ajustables telles que le facteur d'accord reste inférieur à  $(RF + \varepsilon)$  décrit alors un certain volume *V*, l'incertitude sur un paramètre étant déterminée à partir de ses valeurs maximale et minimale dans *V*.

**En conclusion de ce chapitre** – Dans la matière condensée, les seuils d'absorption X liés à l'effet photoélectrique présentent une structure fine d'oscillations résultant de la diffusion du photoélectron sur les atomes voisins de l'atome absorbeur. Les deux régions du spectre d'absorbance traditionnellement considérés, le XANES et l'EXAFS, correspondent aux cas où le photoélectron possède une énergie cinétique faible (0 - 50 eV) et forte (50 - 1000 eV) respectivement.

Dans le régime XANES d'absorption, les chemins de diffusion du photoélectron sont nombreux et complexes géométriquement : cette zone du spectre peut être interprétée en termes de densité électronique projetée sur l'atome absorbeur, et donner des informations sur la symétrie locale. Ainsi, dans le chapitre VI traitant de l'analyse des spectres de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> au seuil *K* du Ti nous verrons que l'apparition d'un des pics d'absorbance peut être liée au déplacement du Ti dans son octaèdre.

Dans le régime EXAFS de l'absorption, la probabilité de diffusion plus faible du photoélectron résulte en un nombre restreint de chemins de diffusion, qui peuvent être simplement décrits à partir des paramètres de la structure locale : distances interatomiques, désordres thermique et statique, nombre et nature chimique des atomes voisins, et angles de liaison. Un exemple de détermination des paramètres de structure locale est donné dans le chapitre V, dédié à l'analyse de l'EXAFS de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> au seuil *K* du Zr, dans lequel nous indiquons comment il a été possible de mesurer les distances Zr-O, Zr-Ba, Zr-Ti, Zr-Zr, et leur distribution.

#### **Chapitre IV**

### Analyse des fonctions de distribution de paires de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Ce chapitre retrace notre analyse des fonctions de distribution de paires de BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, et de trois relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.25, 0.32, 0.35) à 300 K, telles que déduites des mesures de diffusion sur D4 à l'ILL (cf. Chap. II parties B et C). Dans un premier temps, les fonctions de diffusion S(Q) sont présentées, ainsi que les fonctions de distribution de paires g(r) correspondantes (partie A). La partie B présente la comparaison des g(r)expérimentaux et des g(r) simulés à partir des structures cristallographiques, d'une part, et la comparaison des g(r) mesurés dans les relaxeurs BTZ avec les combinaisons linéaires des g(r)expérimentaux de BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>, d'autre part. Il ressort de ces analyses que les distributions de distances Ti-O et Zr-O sont similaires dans les relaxeurs BTZ et les composés extrêmes BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>, respectivement. Enfin, la partie C expose l'analyse des distributions des distances Ti-O dans BaTiO<sub>3</sub> et Zr-O dans BaZrO<sub>3</sub>, permettant de conclure sur la structure locale dans les relaxeurs BTZ.

### A.Fonctions de distribution de paires obtenues pour BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

La figure **IV-1** montre les fonctions de diffusion statique S(Q) déduites des mesures de diffusion des neutrons sur les échantillons de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> à température ambiante.

Les fonctions de distribution de paires obtenues par transformée de Fourier (TF) des S(Q) (Eq. *II-18*) sont présentées en figure **IV-2**. Sur chacun des g(r), les quatre premières modulations d'amplitude correspondent aux distances interatomiques au sein de la maille pérovskite pseudo-cubique rappelée en figure **IV-3**. Ainsi, entre 1.60 et 2.40 Å, les g(r) sont représentatifs des distances Ti-O et/ou Zr-O au sein des octaèdres ZrO<sub>6</sub> et/ou TiO<sub>6</sub> respectivement. Le pic observé dans l'intervalle [2.50 - 3.15 Å] décrit les paires O-O formant les arêtes des octaèdres et cubo-octaèdres de la structure pérovskite, mais également les paires Ba-O. La troisième modulation d'amplitude, observée entre 3.20 et 3.80 Å, correspond aux distances Ba-Ti et Ba-Zr. Enfin, le pic rencontré dans l'intervalle [3.70 - 4.40 Å] décrit toutes les paires définies d'un bord à l'autre de la maille pérovskite simple : Ba-Ba, Ti-Ti, Zr-Zr, O-O. Au-delà de 4.40 Å, le nombre de distances interatomiques croît et les pics du g(r) ont donc tendance à se superposer, ce qui rend le g(r) très difficile à interpréter en l'absence de simulation.



<u>Fig.IV-1</u> : Fonctions de diffusion à 300 K pour BTZ (x = 0, 0.25, 0.32, 0.35, 1), déduites des expériences de diffusion des neutrons réalisées sur D4 à l'ILL selon la méthode décrite au chapitre II (partie C).



<u>Figure IV-2</u>: (*a*) Fonctions de distribution de paires g(r) pour BTZ (x = 0, 0.25, 0.32, 0.35, 1), calculées à partir des S(Q) selon l'expression (*II-18*). (*b*) Agrandissement sur l'intervalle en r [0.5 - 5 Å], avec identification des quatre premières modulations d'amplitude. Le signe \* marque les pics dus aux paires Ba-Ba, Ti-Ti et/ou Zr-Zr, et O-O. Les lignes verticales délimitent les intervalles mentionnés dans le paragraphe de description des g(r). Notons la présence d'oscillations de courte période et particulièrement visibles à bas r ( $r \le 1.5$  Å). Ces oscillations parasites sont dues à l'intervalle fini utilisé pour le calcul de la TF de S(Q) vers g(r).



<u>Figure IV-3</u> : Représentation d'une maille pérovskite pseudo-cubique de BTZ. Les oxygènes se situent au sommet des octaèdres.
# **B.Mise en évidence d'une structure locale particulière dans BTZ**

# **B.1.** Comparaison des g(r) expérimentaux et simulés à partir des structures cristallographiques

Dans cette partie, les g(r) expérimentaux sont comparés aux g(r) calculés à partir des structures cristallographiques selon la méthode décrite en annexe A.

Le composé BaZrO<sub>3</sub> cristallise dans une structure pérovskite idéale (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ) [lev03], de paramètre de maille  $a = 4.192 \pm 0.001$  Å à 300 K (cf. tableau I-3). Le g(r) simulé d'après cette structure est comparé au g(r) expérimental de BaZrO<sub>3</sub> sur la figure IV-4. Un bon accord a pu être obtenu, mais quelques différences peuvent être relevées entre les deux courbes. Les désaccords les plus importants, observés à bas r ( $r \le 1.85$  Å), concernent en fait une zone où les modulations d'amplitude sont dues aux oscillations parasites apparaissant lors de la TF du S(Q) vers g(r). Les autres désaccords portent sur l'amplitude et la largeur de certains des pics du g(r), et sont vraisemblablement dus aux hypothèses simplificatrices faites pour modéliser le désordre thermique : distribution gaussienne des distances interatomiques autour de la valeur à l'équilibre, et profil contraint pour l'évolution de la largeur des distributions en fonction de r (cf. annexe A). Notons qu'en revanche toutes les distances interatomiques peuvent être décrites au sein de la structure périodique donnée par la cristallographie. La structure locale de BaZrO<sub>3</sub> peut donc être considérée comme identique à la structure périoxite cubique donnée par la cristallographie. La structure locale de PaZrO<sub>3</sub> peut donc être considérée comme identique à la structure pérovskite cubique donnée par l'analyse des pics de Bragg.

L'autre composé extrême, BaTiO<sub>3</sub>, est de symétrie quadratique (groupe d'espace P4mm) [kwe93], de paramètres de maille  $a = 3.992 \pm 0.002$  Å et  $c = 4.033 \pm 0.002$  Å à 300 K (cf. chap. I §B4c). Sur la figure IV-5, un bon accord est observé entre le g(r) simulé à partir de cette structure et le g(r) expérimental, excepté pour les plus courtes distances interatomiques Ti-O : les maxima de cette contribution au g(r) n'apparaissent pas pour les mêmes distances interatomiques, avec un écart significatif. Ce désaccord, qui ne porte ni sur l'amplitude ni sur la largeur du pic Ti-O, ne peut être expliqué par un défaut de modélisation du désordre thermique : il indique sans ambiguïté que dans BaTiO<sub>3</sub> à 300 K, les distances Ti-O au sein des octaèdres TiO<sub>6</sub> diffèrent de celles décrites par la structure périodique quadratique. Ceci pourra être expliqué dans la partie C de ce chapitre, en considérant la nature de la transition de phase dans BaTiO<sub>3</sub>.



<u>Fig. IV-4</u> : g(r) expérimental (croix) et simulé à partir de la structure cristallographique pérovskite cubique (trait plein), pour BaZrO<sub>3</sub> à 300 K. La part de largeur des pics liée au désordre thermique a été déterminée selon la méthode décrite en annexe A (partie 1).



<u>Fig. IV-5</u> : g(r) expérimental (croix) et simulé à partir de la structure cristallographique quadratique (trait plein) pour BaTiO<sub>3</sub> à 300 K. La part de largeur des pics liée au désordre thermique a été déterminée selon la méthode décrite en annexe A (partie 1). En insert, agrandissement de la contribution des paires Ti-O, montrant que la structure cristallographique quadratique ne rend pas compte de la distribution des distances au sein des octaèdres TiO<sub>6</sub> : les lignes pointillées, marquant les maxima des pics Ti-O calculé et expérimental, ne coïncident pas.

Considérons maintenant la simulation du g(r) de BaTi<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>3</sub> à partir de la structure pérovskite cubique  $Pm\overline{3}m$  [ver57], de paramètre de maille  $a = 4.067 \pm 0.001$  Å à 300 K (cf. tableau I-3). Dans ce cas, le site octaédrique de la pérovskite est occupé soit par un Ti, soit par un Zr, mais l'hypothèse de périodicité à la base de l'analyse des pics de Bragg conduit à considérer un atome moyen (Ti<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>), dont la longueur de diffusion est donnée par  $\overline{b_{(T_{lness}Z_{lness})}} = 0.68 \overline{b_{Ti}} + 0.32 \overline{b_{Zr}} = 0.047$  fm. Si l'on rappelle que les pics du g(r) sont pondérés par le produit des longueurs de diffusion des atomes, cette valeur très faible de  $\overline{b_{(Ti_{0.68}Zr_{0.32})}}$  implique que toutes les paires contenant l'atome moyen (Ti<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>) donneront une contribution quasiment nulle au g(r). Ainsi, le g(r) calculé ne présente aucune modulation d'amplitude visible dans les intervalles [1.60 - 2.40 Å] et [3.20 - 3.80 Å] caractéristiques des distances interatomiques Ti-O/Zr-O et Ti-Ba/Zr-Ba respectivement (figure IV-6). Or, ce n'est pas le cas expérimentalement, en particulier au niveau des distances Zr-O et Ti-O pour lesquelles le g(r) présente une importante modulation d'amplitude, négative à bas r (1.71 - 1.98 Å) et positive à plus grands r (1.98 - 2.32 Å). Ce désaccord observé entre la simulation et l'expérience indique que les atomes de Ti et de Zr n'occupent pas un même site au sens de la cristallographie, mais sont localisés différemment au sein de leur octaèdre. En particulier, les parties négative et positive du g(r) dans l'intervalle [1.60 – 2.40 Å] peuvent être rattachées aux contributions des distances Ti-O et Zr-O, respectivement. La fonction de distribution de paires mesurée indique donc dans ce cas l'existence de distances Ti-O plus courtes que les distances Zr-O. Cependant, la superposition des contributions des deux paires rend impossible, à ce stade, la détermination directe de la distribution des distances Ti-O et Zr-O au sein des octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub>. Notons que la présence de désaccords entre les g(r)calculé et observé ne se limite pas aux intervalles mentionnés plus haut : des désaccords d'amplitude apparaissent sur l'ensemble de l'intervalle [0 - 10 Å], autrement plus importants que ceux observés sur la simulation du composé de référence BaZrO<sub>3</sub>. Nous concluons donc sur la présence d'un désordre de position sur le réseau cubique dans BaTi<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>3</sub>, et sur la nécessité d'aller au-delà de l'hypothèse de périodicité pour décrire les distances interatomiques dans cet échantillon. Des observations similaires peuvent être faites pour les autres relaxeurs BTZ étudiés (x = 0.25 et 0.35).



<u>Fig. IV-6</u> : g(r) expérimental (croix) et simulé à partir de la structure cristallographique cubique (trait plein) pour BaTi<sub>0.68</sub>Zr<sub>0.32</sub>O<sub>3</sub> à 300 K. Ce graphique montre que la description des distances interatomiques inférieures à 10 Å ne peut se faire à partir de la structure cristallographique, notamment pour les distances Ti-O et Zr-O au sein des octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> (intervalle en *r* [1.60 – 2.40 Å]).

# **B.2.** Comparaison des g(r) expérimentaux des relaxeurs BTZ avec la combinaison linéaire des g(r) expérimentaux de BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>

La partie précédente a permis de mettre en évidence que dans les relaxeurs BTZ, les distances interatomiques ne peuvent pas être décrites à l'aide de la structure cristallographique. Dans cette structure, pérovskite cubique, chaque distance interatomique croît linéairement avec x (loi de Végard), et les atomes Ti et Zr sont décrits par un atome moyen unique.

La forme du g(r) des relaxeurs entre 1.70 et 2.30 Å, qui indique la présence de distances Ti-O plus courtes que les distances Zr-O, suggère une autre hypothèse, selon laquelle toutes les distances interatomiques des composés BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> pourraient se trouver présentes dans les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, en proportions relatives 1-x et x respectivement. Pour en tester la validité, nous avons comparé les g(r) expérimentaux des relaxeurs BTZ aux sommes pondérées des g(r) expérimentaux de BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>.

A partir des équations (II-30) et (II-31), nous pouvons donner une expression générale du g(r):

$$g(r) = \frac{1}{N \langle \overline{b} \rangle^2} \sum_{\alpha \beta}^n \overline{b_\alpha} \overline{b_\beta} \frac{\left\langle \sum_{i_\alpha i_\beta} \delta(r - r_{i_\alpha i_\beta}) \right\rangle}{4\pi r^2 \rho_0}$$
(IV-1)

Cette expression rappelle que l'histogramme des distances interatomiques est normalisé par le nombre d'atomes diffusant, N, mais aussi par le carré de la longueur de diffusion moyenne,  $\langle \overline{b} \rangle^2$ . Les combinaisons linéaires des g(r) de BaTiO<sub>3</sub> et de BaZrO<sub>3</sub>, notées  $g_x(r)$ , doivent donc être rapportées aux  $\langle \overline{b} \rangle^2$  de BTZ, selon la formule :

$$g_{x}(r) = \frac{(1-x)\langle \bar{b} \rangle_{BaTiO_{3}}^{2} g^{\exp}(r)_{BaTiO_{3}} + x\langle \bar{b} \rangle_{BaZrO_{3}}^{2} g^{\exp}(r)_{BaZrO_{3}}}{\langle \bar{b} \rangle_{BaTi_{1-x}Zr_{x}O_{3}}^{2}}, \qquad (IV-2)$$

les quantités  $g^{\exp}(r)_{BaTiO_3}$  et  $g^{\exp}(r)_{BaZrO_3}$  désignant les fonctions de distributions de paires expérimentales de BaTiO\_3 et BaZrO\_3, respectivement. Les valeurs de  $\langle \overline{b} \rangle^2$  ont été données dans le tableau II-7 pour chaque composition de BTZ étudiée.

La figure IV-7 présente la comparaison des g(r) expérimentaux des relaxeurs BTZ (x = 0.25, 0.32, 0.35) avec les  $g_x(r)$  correspondants. Pour chacune des compositions, ces deux fonctions se superposent remarquablement bien dans l'intervalle des distances interatomiques [1.60 - 3.25 Å], concernant les paires Ti-O et Zr-O mais aussi les paires O-O et Ba-O. Ainsi, les distributions de distances entre plus proches voisins restent égales au sein des relaxeurs BTZ et dans les composés extrêmes BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>, impliquant une grande rigidité des liaisons entre atomes premiers voisins. Au-delà de 3.25 Å en revanche, les fonctions  $g_x(r)$  diffèrent des g(r) expérimentaux : si les distances entre premiers voisins semblent constituer des briques élémentaires dans la construction de la structure des relaxeurs BTZ, la substitution chimique joue bien un rôle sur leur arrangement à longue portée.

Les liaisons Ti-O (Zr-O) et O-O permettent de décrire entièrement les octaèdres TiO<sub>6</sub> (ZrO<sub>6</sub>). Le constat d'une similarité des distributions de distances Ti-O (Zr-O) et O-O dans les relaxeurs BTZ et dans BaTiO<sub>3</sub> (BaZrO<sub>3</sub>) conduit donc à la conclusion plausible que les octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> sont similaires dans les relaxeurs BTZ et dans BaTiO<sub>3</sub> / BaZrO<sub>3</sub> respectivement. L'objectif de la partie suivante est d'établir le lien entre la forme des octaèdres TiO<sub>6</sub> (ZrO<sub>6</sub>) et les distributions de distances Ti-O (Zr-O) mesurées dans BaTiO<sub>3</sub> (BaZrO<sub>3</sub>). La description structurale des octaèdres TiO<sub>6</sub>/ZrO<sub>6</sub> dans BaTiO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub> pourra ensuite être transposée aux octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> présents dans les relaxeurs BTZ.



<u>Fig. IV-7</u>: (*a*) Comparaison des g(r) expérimentaux des relaxeurs BTZ (points) avec les combinaisons linéaires des g(r) expérimentaux de BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>, notées  $g_x(r)$  dans le texte (trait plein). On constate que les distances entre plus proches voisins trouvées dans BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> ( $r \le 3.25$  Å) sont conservées dans les composés substitués. (*b*) Agrandissement sur l'intervalle en r [1.5 – 3.5 Å], marqué par des pointillés sur les figures du panneau (*a*).

#### C.Environnement octaédrique du Zr et du Ti dans BTZ

Cette partie retrace l'étude des octaèdres TiO<sub>6</sub> dans BaTiO<sub>3</sub> et ZrO<sub>6</sub> dans BaZrO<sub>3</sub> à partir des fonctions de distribution radiales partielles  $[RDF(r)]_{\alpha\to\beta}$  ( $\alpha$  = Ti ou Zr,  $\beta$  = O). Ces fonctions, qui donnent le nombre moyen d'atomes de type  $\beta$  autour d'un atome de type  $\alpha$  pour chaque distance interatomique *r*, sont données par (*II-32*) :

$$[RDF(r)]_{\alpha \to \beta} = \frac{1}{Nc_{\alpha}} \left\langle \sum_{\substack{i_{\alpha}i_{\beta} \\ i_{\alpha} \neq i_{\beta}}} \delta(r - r_{i_{\alpha}i_{\beta}}) \right\rangle = 4\pi r^{2} \rho_{0} c_{\beta} g_{\alpha\beta}(r)$$

La détermination de la fonction de distribution radiale partielle  $[RDF(r)]_{\alpha\to\beta}$  nécessite donc le calcul de la fonction de distribution de paires partielle correspondante,  $g_{\alpha\beta}(r)$ . Or, seule la fonction de distribution de paires totale g(r) a été mesurée dans le cadre de l'étude de BTZ. Pour déterminer les  $g_{\alpha\beta}(r)$ , l'expression (*II-30*) rappelée ci-dessous doit alors être utilisée :

$$g(r) = \frac{1}{\left\langle \overline{b} \right\rangle^2} \sum_{\alpha\beta}^n c_\alpha c_\beta \, \overline{b_\alpha} \, \overline{b_\beta} \, g_{\alpha\beta}(r)$$

Le g(r) s'écrit comme une somme des  $g_{\alpha\beta}(r)$  pondérés par le produit des concentrations et longueurs de diffusion des atomes de type  $\alpha$  et  $\beta$ . Sur la figure **IV-2**, on constate que seules les paires Ti-O contribuent au g(r) de BaTiO<sub>3</sub> dans l'intervalle [1.65 - 2.40 Å] {<sup>1</sup>}. Il est donc possible d'écrire l'égalité suivante pour BaTiO<sub>3</sub> :

$$g(r)_{BaTiO_{3}} = \frac{2c_{Ti}c_{O}\overline{b_{Ti}}\overline{b_{O}}g_{TiO}(r)}{\left\langle \overline{b} \right\rangle^{2}}$$
(1.65 Å  $\leq r \leq 2.40$  Å) (IV-3)

De même, seules les paires Zr-O contribuent au g(r) de BaZrO<sub>3</sub> dans l'intervalle  $[1.82 - 2.40 \text{ Å}] \{^1\}$  (Fig. IV-2), d'où l'expression :

$$g(r)_{BaZrO_{3}} = \frac{2c_{Zr}c_{O}\overline{b_{Zr}}}{\left\langle \overline{b} \right\rangle^{2}}$$
(1.82 Å  $\leq r \leq 2.40$  Å) (IV-4)

Les expressions (*IV-3*) et (*IV-4*) permettent de calculer facilement les fonctions  $g_{TiO}(r)$  et  $g_{ZrO}(r)$ , puis les *RDF*, à partir des g(r) mesurées de BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>.

La  $[RDF(r)]_{Zr\to O}$  de BaZrO<sub>3</sub> et la  $[RDF(r)]_{Ti\to O}$  de BaTiO<sub>3</sub> sont présentées sur les figures **IV-8** et **IV-10**, respectivement. Idéalement, l'intégrale de ces fonctions doit donner une valeur de 6, pour six voisins oxygènes autour des atomes Ti ou Zr. Expérimentalement, les valeurs des intégrales sur l'intervalle de définition sont de 5.5 (paires Ti-O dans BaTiO<sub>3</sub>) et 5.7 (paires Zr-O dans BaZrO<sub>3</sub>). La normalisation des RDF proposée dans ce travail est donc fiable à 9 % près, ce qui correspond aux précisions habituellement obtenues par ce type de méthode.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les bornes de ces intervalles sont fixées à des valeurs de r pour lesquelles la fonction g(r) s'annule.

#### C.1. Affinement de la $[RDF(r)]_{Zr \to 0}$ dans BaZrO<sub>3</sub>

Dans la partie B de ce chapitre, il a été mis en évidence que l'ensemble des distances interatomiques dans BaZrO<sub>3</sub> étaient décrites de façon satisfaisante au sein de la structure pérovskite  $P \ m \ 3 m$ . Dans cette structure, chaque Zr se situe au centre d'un octaèdre régulier, ce qui se traduit par six distances Zr-O égales. Dans l'intervalle [1.82 - 2.40 Å], la  $[RDF(r)]_{Zr\to O}$  doit donc *a priori* être décrite par un pic d'aire 6, centré sur l'unique distance Zr-O. La largeur de ce pic est liée à la distribution des distances Zr-O du fait de l'agitation thermique, mais également à la borne finie d'intégration pour la TF du S(Q) vers g(r) {<sup>2</sup>} et à la multiplication par  $r^2$  (Eq. *II-32*). On trouve que l'ensemble de ces élargissements résulte en

bonne approximation dans un pic de profil gaussien : la fonction  $y = \frac{6}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-d_{zr-0}}{\sigma}\right)^2}$  a pu

être affinée <sup>3</sup> sur la  $[RDF(r)]_{Zr\to O}$  de BaZrO<sub>3</sub>, avec un bon accord final (Fig. IV-8).

La distance Zr-O affinée, de 2.107  $\pm$  0.001 Å, doit être comparée à la valeur donnée par la cristallographie : 2.096 Å. L'écart (0.011 Å) observé entre ces deux résultats, très supérieur à l'incertitude de l'affinement, est en fait dû au décalage systématique des pics de la *RDF* par rapport à ceux du g(r), suite à la multiplication par  $r^2$  (Eq. *II-30*) {<sup>4</sup>}. Ainsi autour de r = 2 Å, la détermination des distances interatomiques via les *RDF* est entachée d'un décalage de + 0.01 Å.

L'écart-type du pic affiné est de  $0.111 \pm 0.001$  Å. Comme mentionné plus haut, une partie seulement de l'élargissement en r est due au désordre d'agitation thermique : la simulation du g(r) de BaZrO<sub>3</sub> a permis d'estimer l'écart-type correspondant à  $[\sigma_{Therm}]_{Zr-O} = 0.069$  Å (cf. Annexe A, et éqs. A-2 et A-3, tableau A-1). L'écart-type lié à la borne finie de la TF et à la multiplication par  $r^2$  peut donc être évalué à  $\sqrt{0.111^2 - 0.069^2} = 0.087$  Å. En conséquence, l'élargissement lié aux vibrations atomiques ne représente que la moitié de l'élargissement total des pics de la RDF.

L'analyse de la  $[RDF(r)]_{Zr\to O}$  dans BaZrO<sub>3</sub> permet donc de conclure sur la validité d'un profil gaussien pour décrire une distance interatomique et sa distribution due à l'agitation thermique sur la RDF ( $r \sim 2$  Å). Ce travail sur BaZrO<sub>3</sub> permet d'autre part d'estimer

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Dans la partie 2 de l'annexe A, il est expliqué que la transformée de Fourier de g(r) vers S(Q) sur un intervalle fini résulte dans la convolution des pics par une fonction apparentée au sinus cardinal, de largeur 3.7908 /  $r_{max}$ . Le même effet intervient lors de la transformée de Fourier de S(Q) vers g(r).

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Tous les affinements présentés dans ce chapitre ont été réalisés avec l'outil d'affinement non linéaire du logiciel Microcal Origin (http://www.microcal.com).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Les fonctions théoriques g(r) et RDF(r), qui sont des sommes de fonctions Dirac, font bien référence à des distances interatomiques identiques : la multiplication par  $r^2$  n'affecte pas la position de pics de dirac. En revanche, les pics expérimentaux présentent une certaine largeur en r: leur barycentre peut donc se trouver décalé lors de la multiplication par  $r^2$ .

l'incertitude sur la détermination des distances interatomiques via les *RDF* ( $\Delta r = 0.01$  Å pour  $r \sim 2$  Å), ainsi que l'écart-type des pics des RDF lié au traitement des données ( $\sigma_0 = 0.087$  Å).



<u>Fig. IV-8</u>: Fonction  $[RDF(r)]_{Zr\to O}$  expérimentale de BaZrO<sub>3</sub>, représentée dans l'intervalle [1.82 - 2.40 Å] sur lequel elle peut être déterminée (croix). Le trait plein retrace le résultat de l'affinement de la *RDF* expérimentale par un pic gaussien. Le léger désaccord observé sur la largeur du pic affiné vient du fait que son aire a été fixée à 6 (pour six oxygènes voisins du Zr dans l'octaèdre ZrO<sub>6</sub>), alors que l'aire sous le pic expérimental est en réalité de 5.7.

#### C.2. Octaèdres TiO<sub>6</sub> dans BaTiO<sub>3</sub>

Concernant l'analyse de la  $[RDF(r)]_{Ti \rightarrow O}$  de BaTiO<sub>3</sub>, le modèle d'affinement est plus difficile à élaborer que dans le cas précédent des paires Zr-O dans BaZrO<sub>3</sub>. En effet, nous avons montré que la distribution des distances Ti-O ne peut être reproduite à partir des données cristallographiques dans BaTiO<sub>3</sub> (Fig. **IV-5**). Ce désaccord peut provenir de deux causes :

1) Dans la structure quadratique de BaTiO<sub>3</sub> reportée à 300 K par les études de diffraction, le Ti se déplace suivant l'un de ses six oxygènes voisins, noté O1. Ce déplacement correspond à l'établissement d'une liaison covalente forte entre le Ti et l'oxygène O1 [coh92,hil00]. Ainsi, au sein du même octaèdre TiO<sub>6</sub>, le type de liaison entre le Ti et chacun de ses six oxygènes voisins peut être différent. Or, les corrélations de mouvement entre le Ti et ses oxygènes voisins dépendent des différents types de liaisons (cf. Annexe A partie 1) : les largeurs liées à l'agitation thermique sont donc susceptibles de varier très rapidement entre la paire Ti-O1 observée au plus petit r, et les autres paires Ti-O. Or, dans la simulation du g(r) de BaTiO<sub>3</sub> présentée sur la figure **IV-5**, les écart-types liés à l'agitation thermique croissent quasi-linéairement de 0.043 à 0.062 Å entre 1.4 et 2.4 Å (Fig. A-2) : cette description des largeurs dues à l'agitation thermique peut se trouver être loin de la réalité. Afin de lever cette contrainte, nos modèles d'affinement de la  $[RDF(r)]_{Ti\to O}$  prendront en compte un écart-type par longueur de paire.

2) Le problème de la nature de la transition de phase dans BaTiO<sub>3</sub>, displacive et/ou ordredésordre, peut également conduire à différents modèles de la distribution des distances Ti-O. A basse température, BaTiO<sub>3</sub> se trouve dans une phase rhomboédrique, dans laquelle le Ti est déplacé suivant un axe 3 de la maille pseudo-cubique, noté [111]<sub>p</sub> (Fig. **IV-9a**). Dans un modèle purement displacif (Fig. **IV-9b**), la transition de phase vers la structure quadratique à 300 K s'explique par la réorientation du déplacement du Ti, de la direction [111]<sub>p</sub> vers la direction [001]<sub>p</sub> (axe 4 de la maille pseudo-cubique) : le Ti est alors déplacé vers l'un de ses six oxygènes voisins, ce qui amène une distribution « 1-4-1 » des distances Ti-O : une distance courte, quatre distances intermédiaires, et une distance longue. D'après le modèle ordre-désordre en revanche, la phase à 300 K s'explique par des déplacements du Ti distribués suivant quatre directions équivalentes à la direction [111]<sub>p</sub> : on recouvre alors en moyenne la symétrie quadratique (Fig. **IV-9c**). Dans ce modèle, le Ti est déplacé vers trois de ses six oxygènes voisins, ce qui conduit à une distribution « 3-3 » des distances Ti-O : trois distances courtes, et trois distances longues. L'analyse de la  $[RDF(r)]_{Ti \rightarrow O}$  devra donc prendre en compte deux possibles distributions des distances Ti-O dans BaTiO<sub>3</sub>, «1-4-1 » ou « 3-3 ».



<u>Fig. IV-9</u> : Illustration des mécanismes displacif et ordre-désordre pour la transition de phase dans  $BaTiO_3$  (voir aussi le Chap. I d'introduction). Schémas de la structure rhomboédrique à 15 K (*a*), de la structure quadratique à 300 K dans un modèle displacif (*b*), et de la structure quadratique à 300 K dans un modèle ordre-désordre (*c*). Les déplacements du Ti ont été exagérés pour plus de clarté.

Etant donnés les deux points précédents, deux modèles d'affinement de la  $[RDF(r)]_{Ti\rightarrow O}$  doivent être considérés. Le premier (modèle 1), qui permet de tester l'hypothèse d'une transition de phase purement displacive, comprend trois gaussiennes d'aires 1, 4, et 1 fixées, dont les positions et écart-types sont affinés. Ce modèle d'affinement n'étant pas stable (l'une des gaussiennes est réduite à une contribution quasi-constante), il a en fait été nécessaire de fixer les trois distances Ti-O aux valeurs données par la cristallographie : 1.83 Å, 2.00 Å, et 2.20 Å [kwe93]. La fonction d'affinement correspondante est donnée cidessous :

$$y = \frac{1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-1.83}{\sigma_1}\right)^2} + \frac{4}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-2.00}{\sigma_2}\right)^2} + \frac{1}{\sigma_3 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-2.20}{\sigma_3}\right)^2}$$
(IV-5)

Le deuxième modèle, issu d'une vision purement ordre-désordre de la transition de phase dans  $BaTiO_3$ , comprend deux gaussiennes d'aire 3. Dans ce cas, une bonne convergence peut être obtenue en libérant à la fois les paramètres positions et écart-types. La fonction d'affinement correspondante s'écrit alors :

$$y = \frac{3}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-d_1}{\sigma_1}\right)^2} + \frac{3}{\sigma_2 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-d_2}{\sigma_2}\right)^2}$$
(IV-6)

La figure **IV-10** montre que mathématiquement, l'affinement de l'une ou l'autre des fonctions *(IV-5)* et *(IV-6)* sur la  $[RDF(r)]_{Ti\to O}$  de BaTiO<sub>3</sub> permet d'obtenir des accords satisfaisants. Les différents paramètres affinés sont regroupés dans le tableau IV-1. D'autre part, l'analyse de la  $[RDF(r)]_{Zr\to O}$  dans BaZrO<sub>3</sub> ayant permis d'estimer l'écart-type lié au traitement des données,  $\sigma_0 = 0.087$ , il est possible de calculer l'écart-type lié au désordre thermique uniquement, selon  $[\sigma_{Therm}^2]_i = \sigma_i^2 - 0.087^2$ . Les valeurs de  $[\sigma_{Therm}^2]_i$  sont reportées en dernière colonne du tableau IV-1.

Il est intéressant de discuter les valeurs des différents paramètres affinés, notamment pour les écart-types liés à l'agitation thermique. Dans le cadre du modèle 1, une grande disparité des valeurs des  $[\sigma_{Therm}^2]_i$  peut être constatée : le  $[\sigma_{Therm}^2]_2$ , lié aux quatre distances Ti-O intermédiaires, est environ cinq fois plus élevé que les  $[\sigma_{Therm}^2]_1$  et  $[\sigma_{Therm}^2]_3$  associés aux distances Ti-O courte et longue respectivement. Cette observation implique que les mouvements des quatre oxygènes intermédiaires soient beaucoup moins corrélés avec les vibrations du Ti que ceux de l'oxygène lointain, ce qui est physiquement peu probable : seule la liaison Ti-O courte doit posséder un caractère covalent marqué. D'autre part, les valeurs  $[\sigma_{Therm}^2]_1$  et  $[\sigma_{Therm}^2]_3$  se révèlent être trop faibles pour une mesure à 300 K (pour comparaison, la valeur de  $[\sigma_{Therm}^2]_{Zr-O}$  est de  $0.069^2 = 0.0048$  Å<sup>2</sup> dans BaZrO<sub>3</sub> à 300 K). Il n'est donc pas possible de décrire la  $[RDF(r)]_{Ti\to O}$  de BaTiO<sub>3</sub> à 300 K de façon satisfaisante dans l'hypothèse que le déplacement du Ti soit celui donné par la structure cristallographique quadratique. Dans le deuxième modèle d'affinement en revanche,  $[\sigma_{Therm}^2]_1$  et  $[\sigma_{Therm}^2]_2$ prennent des valeurs plus conventionnelles, de 0.0056 Å<sup>2</sup> et 0.0098 Å<sup>2</sup> respectivement. En outre, les trois distances Ti-O courtes présentent une dispersion plus faible que les trois distances Ti-O longues. Cette observation est compatible avec l'idée que le caractère covalent des liaisons Ti-O courtes augmente la rigidité de ces liaisons<sup>5</sup>. Ainsi, la  $[RDF(r)]_{Ti\to O}$  de BaTiO<sub>3</sub> est plutôt en faveur d'une distribution « 3-3 » des distances Ti-O dans ce composé à 300 K, caractéristique d'un mécanisme ordre-désordre de la transition de phase.



<u>Fig IV-10</u>: Fonction  $[RDF(r)]_{Ti \rightarrow O}$  expérimentale de BaTiO<sub>3</sub>, représentée dans l'intervalle [1.65 - 2.40 Å] sur lequel elle peut être déterminée (croix). Le trait plein retrace le résultat de l'affinement de la *RDF* expérimentale suivant le modèle 1 rattaché à une vision displacive des transitions de phase dans BaTiO<sub>3</sub> (*a*), et suivant le modèle 2 rattaché à une vision ordre-désordre de ces transitions (*b*).

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Dans le ferroélectrique KNbO<sub>3</sub>, système voisin de BaTiO<sub>3</sub> subissant la même série de transitions de phase en température, des analyses de l'EXAFS au seuil *K* du Nb ont également montré la compatibilité de la distribution des distances Nb-O avec une distribution de type « 3-3 », la variance associée à la distance Nb-O courte étant plus faible que celle liée à la distance Nb-O longue [dem93,fre97].

			$d_i$ (Å)	$\sigma_i^2$ (Å <sup>2</sup> )	$[\sigma_{Therm}^2]_i (\text{\AA}^2)$
Modèle 1	1 distance Ti-O courte	<i>i</i> = 1	1.83 (fixée)	0.0086	0.0010
	4 distances Ti-O intermédiaires	<i>i</i> = 2	2.00 (fixée)	0.0172	0.0096
	1 distance Ti-O longue	<i>i</i> = 3	2.20 (fixée)	0.0092	0.0016
Modèle 2	3 distances Ti-O courtes	<i>i</i> = 1	1.91	0.0132	0.0056
	3 distances Ti-O longues	<i>i</i> = 2	2.13	0.0174	0.0098

<u>Tableau IV-1</u>: Valeur des paramètres affinés dans les modèles 1 et 2 de distribution des distances Ti-O dans BaTiO<sub>3</sub>. Le paramètre  $d_i$  désigne la distance entre le Ti et chacun des atomes d'un groupe d'O voisins. Le désordre thermique lié à ces paires Ti-O de longueurs égales est quantifié par le paramètre  $[\sigma_{Therm}^2]_i$ , l'écart-type de la distribution dynamique des distances Ti-O. Ce dernier paramètre est déduit de la largeur totale de la contribution,  $\sigma_i^2$ , par soustraction de la largeur liée au traitement des données. Rappelons que l'incertitude sur les distances interatomiques peut être estimée à 0.01 Å (cf. §C1). L'incertitude sur les  $\sigma_i^2$  liée à l'affinement est de 0.0005 pour le modèle 1, et de 0.0003 pour le modèle 2.

Notons que le caractère ordre-désordre de la transition de phase de BaTiO<sub>3</sub> avait déjà été mis en évidence par l'observation de trainées de diffusion diffuse [com68,com70], ainsi que par l'analyse de la dépendance en orientation des spectres XANES au seuil *K* du Ti [rav98]. En revanche, l'analyse de l'EXAFS au seuil *K* du Ti, qui en principe peut conduire aux valeurs des distances Ti-O courtes / longues et à leurs variances, ne peut être menée dans le cas de BaTiO<sub>3</sub> en raison de la proximité du seuil  $L_{III}$  du Ba [rav98]. Par ailleurs, la fonction de distribution de paires de BaTiO<sub>3</sub> avait déjà été déterminée, mais avec des possibilités d'analyse limitées par la présence d'oscillations parasites de forte amplitude [kwe95]. Ainsi, à notre connaissance, ce travail permet de proposer pour la première fois une mesure des distances Ti-O et de leurs variances dans la phase quadratique de BaTiO<sub>3</sub> à 300 K.

Dans la phase rhomboédrique de BaTiO<sub>3</sub> observée à basse température, le déplacement du Ti suivant l'axe 3 s'accompagne d'un étirement de son octaèdre suivant ce même axe [kwe93]. La combinaison de ces distorsions conduit à l'observation de deux distances Ti-O, 1.878 et 2.135 Å à 15 K. Dans l'hypothèse d'un mécanisme purement ordredésordre, la  $[RDF(r)]_{Ti\to O}$  de BaTiO<sub>3</sub> nous a permis de mesurer ces deux distances Ti-O à 300 K : 1.91 et 2.13 Å. Les deux distances Ti-O évoluent donc entre 15 et 300 K. Ceci peut être lié à un changement de la déformation de l'octaèdre, et/ou à la variation de l'amplitude du

déplacement du Ti<sup>6</sup>. Parmi les  $3 \times 7 = 21$  degrés de liberté caractérisant l'octaèdre TiO<sub>6</sub>, 15 caractérisent des déplacement relatifs entre atomes Ti et O : il est donc impossible, avec deux distances, de décrire complètement l'octaèdre en trois dimensions. Toutefois, l'hypothèse selon laquelle seule l'amplitude du déplacement du Ti change dans une cage d'oxygènes identique à celle rencontrée dans la structure rhomboédrique à 15 K peut être testée. Le graphe IV-11 retrace l'évolution des distances Ti-O courtes et Ti-O longues en fonction du déplacement du Ti suivant la direction [111], dans cette hypothèse. Même en tenant compte du décalage de 0.01 Å attendu sur la mesure des distances (cf. §C1), aucune valeur de déplacement du Ti ne génère les distances 1.91 et 2.13 Å mesurées à l'aide de la  $[RDF(r)]_{Ti \rightarrow O}$ . Ceci mène à la conclusion directe que la cage octaédrique d'oxygène est déformée différemment dans BaTiO<sub>3</sub> à 300 K et à 15 K. Cette incertitude sur la déformation de l'octaèdre TiO<sub>6</sub> à 300 K rend impossible la détermination exacte du déplacement du Ti à cette température via la RDF. Cependant, la différence entre les valeurs des distances Ti-O courtes et Ti-O longues reste importante, et suggère que le déplacement du Ti ne varie pas beaucoup de 15 à 300 K. Rappelons d'autre part que la distribution « 3-3 » des distances Ti-O indique que le Ti est déplacé vers l'une des huit faces de son octaèdre (direction [111]<sub>p</sub>).



<u>Fig. IV-11</u> : Evolution des distances Ti-O courtes et Ti-O longues en fonction du déplacement du Ti suivant l'axe 3 d'un octaèdre d'oxygènes identique à celui observé à 15 K (trait plein). Les traits pointillés marquent les distances Ti-O de 1.91 et 2.13 Å données par l'analyse de la  $[RDF(r)]_{Ti \rightarrow O}$  de BaTiO<sub>3</sub> à 300 K. Le graphe montre qu'aucune valeur de l'amplitude du déplacement du Ti ne permet d'obtenir ces deux distances dans l'hypothèse d'une cage d'oxygène identique à 300 K et à 15 K. Les octaèdres d'oxygènes sont donc déformés différemment à 15 K et 300 K.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Notons que l'effet de la dilatation thermique est négligeable dans ce cas : entre 15 et 300 K, les paramètres de maille n'augmentent que de quelques millièmes d'Å [kwe93].

En conclusion de ce chapitre – Les distributions des distances interatomiques entre plus proches voisins trouvées dans les composés  $BaTiO_3$  et  $BaZrO_3$  sont conservées dans les relaxeurs BTZ (paires Ti-O, Zr-O, Ba-O et O-O). La substitution Zr/Ti n'affecte que les longueurs des paires d'atomes plus éloignés. La superposition des distributions de distances Ti-O, Zr-O et O-O rencontrées dans les relaxeurs BTZ avec celles rencontrées dans BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> constitue un point particulièrement intéressant, amenant la conclusion d'une très grande similarité entre les octaèdres TiO<sub>6</sub>/ZrO<sub>6</sub> dans les relaxeurs BTZ et dans BaTiO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub>, respectivement.

Dans BaZrO<sub>3</sub>, la distribution des distances Zr-O au sein des octaèdres ZrO<sub>6</sub> est compatible avec six distances Zr-O égales. On peut donc raisonnablement penser que les octaèdres d'oxygène sont réguliers, les Zr étant placés en leurs centres. De par la similarité des octaèdres ZrO<sub>6</sub> dans les relaxeurs BTZ et dans BaZrO<sub>3</sub>, on peut en outre conclure qu'en bonne approximation, le Zr<sup>4+</sup> n'est pas déplacé dans son octaèdre au sein des relaxeurs BTZ.

La largeur importante de la distribution des distances Ti-O dans le ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub> est liée au déplacement des Ti<sup>4+</sup> dans leurs octaèdres. L'analyse des données suggère que ce déplacement se fait suivant les directions [111]<sub>p</sub> de la maille pérovskite pseudo-cubique à 300 K. L'amplitude du déplacement à 300 K conserve vraisemblablement une valeur proche de celle mesurée à 15 K par la diffraction : ~ 0.18 Å. La similarité des octaèdres TiO<sub>6</sub> dans les relaxeurs BTZ et dans BaTiO<sub>3</sub> indique enfin un fort déplacement des Ti<sup>4+</sup> dans leurs octaèdres au sein des relaxeurs BTZ, suivant les directions [111]<sub>p</sub> : ces cations jouent donc un rôle important dans la polarisation locale des relaxeurs BTZ.

Les résultats précédents font état d'une coexistence, dans les relaxeurs BTZ, d'octaèdres ZrO<sub>6</sub> et TiO<sub>6</sub> très différents en taille (distances moyennes :  $d_{TiO} = 2.02$  Å,  $d_{ZrO} = 2.11$  Å). On peut alors se demander comment les octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> se raccordent pour former la structure des relaxeurs BTZ. La mesure des distances entre octaèdres ( $d_{Ti-Ti}$ ,  $d_{Ti-Zr}$ , et  $d_{Zr-Zr}$ ) doit permettre de répondre au moins partiellement à cette question. Seulement, les paires correspondantes contribuent toutes aux g(r) dans un même pic, avec également les paires Ba et O-O. Pour ces distances interatomiques, l'analyse de fonctions de distribution de paires partielles est nécessaire. Dans ce contexte, les techniques d'absorption X sont des outils idéaux, en tant que sondes de la structure locale autour d'un atome donné. Les chapitres suivants relatent ainsi les résultats obtenus par les techniques d'absorption X aux seuils K du Zr et K du Ti.

#### **Chapitre V**

#### Analyse de l'EXAFS au seuil K du Zr

Dans ce chapitre, nous présentons l'analyse de l'EXAFS au seuil *K* du Zr (17.998 keV) dans les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.25, 0.30, et 0.35) et dans BaZrO<sub>3</sub>. Ces échantillons ont été étudiés à température ambiante, mais aussi en fonction de la température dans le cas de BaZrO<sub>3</sub> (10 K) et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> (10, 90 et 150 K). Dans une première partie (partie A), les signaux EXAFS expérimentaux et leur transformées de Fourier (TF) sont présentés. Les chemins de diffusion à l'origine des modulations de l'absorption X sont ensuite introduits. La partie B détaille l'affinement des paramètres de structure locale dans la pérovskite simple BaZrO<sub>3</sub> (§B1), puis dans les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (§B2a et B2b). A la fin des parties B2a et B2b, un résumé des résultats d'affinement est proposé. Ces résultats sont discutés dans la partie C.

On retrouvera dans [lau06] une partie du travail exposé dans ce chapitre.

#### A.Interprétation qualitative des signaux EXAFS

Les signaux EXAFS expérimentaux normalisés et pondérés par  $k^2$  sont donnés en figure V-1 pour BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>, à 10 K et 300 K. On rappelle que ces signaux constituent la partie oscillante des spectres d'absorption après seuil, dans un domaine en énergie où les photons participent à des processus d'effet photoélectrique. Les oscillations sont liées aux diffusions du photoélectron par l'environnement atomique de l'atome ionisé (Zr dans notre cas), et peuvent être décrites mathématiquement par la formule de l'EXAFS (*III-15*) :

$$\chi(k) = -S_0^2 R(k) \sum_i N_i \frac{|A_i(k)|}{kR_i^2} \sin[2kR_i + 2\delta_c(k) + \Phi_i(k)] e^{-\frac{2R_i}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma_i^2 k^2}$$

Le signal EXAFS  $\chi(k)$  dépend des caractéristiques des chemins de diffusion *i* : leur demilongueur  $R_i$ , la variance  $\sigma_i$  associée à  $R_i$ , et leur dégénérescence  $N_i$ ; ces différents paramètres peuvent être reliés à la structure locale autour du Zr. Les autres grandeurs intervenant dans la formule de l'EXAFS ont été introduites dans la partie A du chapitre III, et peuvent être calculées par la méthode décrite dans la section C2 du même chapitre.

Sur la figure V-1ab, on constate que les oscillations diffèrent dans  $BaZrO_3$  et  $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$  en amplitude et en fréquence, marquant la sensibilité de l'EXAFS aux effets

de la substitution Ti / Zr. Par ailleurs, l'amplitude des oscillations diminue de façon significative entre 10 et 300 K. Nous montrerons que cet amortissement est lié à une augmentation de l'amplitude des vibrations atomiques sous l'effet de la température.

La transformée de Fourier (TF) des oscillations EXAFS permet de séparer les contributions des chemins de diffusion selon un critère de distance, et d'interpréter plus avant les évolutions observées en fonction du taux de Zr dans BTZ, *x*, et de la température. La borne inférieure  $k_{min}$  pour la TF est généralement prise autour de 3 Å<sup>-1</sup>, valeur pour laquelle les calculs basés sur un développement en chemins deviennent valides. La borne supérieure  $k_{max}$  est ensuite choisie de façon à ce que le rapport signal sur bruit reste suffisant dans l'intervalle de TF [ $k_{min} - k_{max}$ ]. Pour minimiser les effets de coupure liés à une TF dans cet intervalle limité, nous avons utilisé, dans la mesure du possible, des bornes  $k_{min}$  et  $k_{max}$  pour lesquelles la valeur du signal EXAFS est nulle. Dans le même but, les oscillations en *k* ont été multipliées par une fenêtre d'apodisation de type Hanning, avant TF (cf. chap. III §C2). L'intervalle [3.20 - 14.16 Å<sup>-1</sup>], qui permet de satisfaire à ces conditions pour les spectres de tous les échantillons et à toutes les températures, est représenté sur la figure V-1 pour BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>, à 10 et 300 K. Les TF des signaux EXAFS de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> à 10 K ainsi obtenues sont comparées sur la figure V-2.



<u>Fig. V-1</u>: Signaux EXAFS normalisés de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> pondérés par  $k^2$ , pour les températures (a) 10 K et (b) 300 K. L'intervalle utilisé pour la transformée de Fourier (cf. chap. III §C2) apparaît délimité par les lignes pointillées.



<u>Fig V-2</u> : Module (traits pleins) et partie imaginaire (lignes pointillées) des transformées de Fourier des signaux EXAFS normalisés et pondérés par  $k^2$  de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> mesurés à 10 K. Les transformées de Fourier ont été calculées à partir de l'intervalle en k [3.20 - 14.16 Å<sup>-1</sup>], en utilisant la fenêtre d'apodisation de Hanning décrite dans le Chap. III (§C2).

L'interprétation des différences observées sur cette figure nécessite l'identification des chemins de diffusion participant au signal. Dans le cas de BaZrO<sub>3</sub>, utilisé dans ce travail comme référence, nous avons montré par diffusion des neutrons que la structure locale correspond à la structure moyenne telle qu'observée par les méthodes de diffraction (cf. chap. précédent). Des études antérieures par EXAFS au seuil *K* du Zr permettent également d'arriver à cette conclusion en ce qui concerne l'environnement proche du Zr [has95,bug95,pet97]. Rappelons que BaZrO<sub>3</sub> cristallise dans une structure pérovskite cubique (groupe d'espace  $Pm\overline{3}m$ ) [akb05], de paramètre de maille a = 4.192 Å à 300 K (cf. Tableau I-3). L'ensemble des chemins de diffusion ainsi que leurs paramètres d'amplitude et de phase ont été déterminées à l'aide du code FEFF [ank98], dans un amas d'atomes de 7.6 Å de rayon représentatif de la structure de BaZrO<sub>3</sub>. La figure V-3 propose une visualisation des onze chemins de diffusion obtenus, de demi-longueur  $R_i$  inférieure à 4.7 Å et contribuant aux deux premiers maxima du module de la TF de BaZrO<sub>3</sub>. La figure V-4 montre le module de la TF de chacune de ces contributions au signal EXAFS.



<u>Fig. V-3</u>: Visualisation des chemins de diffusion contribuant aux deux premiers pics du module de la TF de BaZrO<sub>3</sub>, déterminés avec le programme FEFF. Ces chemins sont à classer en trois catégories : les chemins de rétrodiffusion (1, 3, 4, et 11), les chemins de diffusion multiple linéaires (5, 6, 7, 8, 9), et les chemins de diffusion multiple non linéaires (2 et 10). Les atomes d'oxygène, non représentés, se trouvent au sommet des octaèdres.



<u>Fig. V-4</u> : Ordonnées positives - Estimation du module des transformées de Fourier des contributions au  $k^2\chi(k)$  de chacun des chemins de diffusion, dans la structure pérovskite de BaZrO<sub>3</sub>. Pour ce calcul préliminaire de  $k^2\chi(k)$ , les valeurs de  $S_0^2$  et  $\Delta E_0$  ont été fixées à 1 et 0 eV respectivement, et l'ensemble des variances  $\sigma_i^2$  ont été supposées égales à 0.003 Å<sup>2</sup>. Les chemins de rétrodiffusion sont représentés avec des lignes continues, les chemins de diffusion multiple linéaires avec des lignes ponctuées de ronds, et les chemins de diffusion multiples non linéaires avec des lignes pointillées (leur contribution au signal EXAFS est très faible). Ordonnées négatives – Module de la transformée de Fourier du  $k^2\chi(k)$  expérimental de BaZrO<sub>3</sub> à 10 K.

Le premier pic de la TF de BaZrO<sub>3</sub>, observé dans l'intervalle [0.0 - 2.5 Å], est entièrement dû à la contribution du chemin de rétrodiffusion entre le Zr et un de ses six oxygènes voisins (notés O1) formant un octaèdre régulier (chemin n° 1). Le deuxième pic de la TF, observé dans l'intervalle [2.5 - 4.5 Å], comprend les contributions des chemins de rétrodiffusion sur les huit Ba et six Zr voisins, et sur douze O lointains (notés O2), ainsi que les contributions de plusieurs chemins de diffusion multiple. Pour des valeurs de *R* comprises entre 3.0 et 3.6 Å, l'intensité est majoritairement due au chemin de rétrodiffusion par les Ba (n° 3). Entre 3.6 et 4.0 Å, le signal provient principalement des chemins de diffusion multiple linéaires impliquant les troisièmes voisins Zr (n°<sup>8</sup> 6 et 9). Le chemin de rétrodiffusion sur ces atomes (n° 4) est présent aux mêmes valeurs de *R*, mais son amplitude effective est plus faible. Au-delà de 4.0 Å se trouve la contribution du chemin de rétrodiffusion sur les quatrièmes voisins O2 du Zr (n° 11). Les chemins restants génèrent des contributions assez faibles, mais devront néanmoins être considérés par la suite pour aboutir à un bon accord entre calcul et expérience. Sur la figure V-2, on remarque que les premiers pics des TF des signaux EXAFS de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> à 10 K sont quasiment identiques. Cette observation peut être reconduite à 300 K pour BaZrO<sub>3</sub> et l'ensemble des relaxeurs BTZ étudiés à cette température (x = 0.25, 0.30 et 0.35) {figure V-5}. Les TFs indiquent donc que l'environnement octaédrique du Zr dans les relaxeurs BTZ est très similaire à celui de BaZrO<sub>3</sub>, et ce quel que soit le taux de Zr ou la température. En revanche les deuxièmes pics des TF, traduisant l'environnement du Zr au-delà de son octaèdre, diffèrent fortement entre BaZrO<sub>3</sub> et les relaxeurs BTZ. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'atomes de Ti comme troisièmes voisins du Zr dans BTZ, mais éventuellement aussi par des distorsions liées à la différence de rayon entre les cations Ti<sup>4+</sup> ( $r_{Ti^{4+}} = 0.605$  Å) et Zr<sup>4+</sup> ( $r_{Zi^{4+}} = 0.72$  Å) [sha76].



<u>Fig. V-5</u> : Comparaison des modules (traits pleins) et parties imaginaires (lignes pointillées) des TF des signaux EXAFS de BaTi<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>, BaTi<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub>, BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> à 300 K.

Hormis une baisse d'intensité, on n'observe aucun changement des TF lorsque la température augmente (fig. V-6). Nous montrerons que l'amortissement observé s'explique uniquement à partir de l'augmentation des variances des distributions de distances liées à l'agitation thermique, et qu'aucune modification importante de la structure locale ne se produit avec la température dans  $BaZrO_3$  et dans les relaxeurs BTZ.



<u>Fig. V-6</u>: Evolution en température des modules (traits pleins) et partie imaginaires (lignes pointillées) des TF des signaux EXAFS de *(a)* BaZrO<sub>3</sub> et *(b)* BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>.

## **B.**Affinement des signaux EXAFS

Afin d'obtenir des informations quantitatives sur la structure locale dans BTZ, il est possible d'affiner la TF de la formule de l'EXAFS (rappelée au début du A) sur la TF du signal expérimental. Dans cette partie, l'affinement des paramètres de structure locale dans le composé de référence BaZrO<sub>3</sub> est abordé en premier lieu, les résultats obtenus servant ensuite de point de départ pour l'étude de la structure locale dans les relaxeurs BTZ.

#### B.1. BaZrO<sub>3</sub>

Avant toute procédure d'affinement, il est nécessaire de minimiser le nombre de paramètres ajustables. Chacun des onze processus de diffusion présentés en figure V-3 est affecté par trois paramètres de structure locale : sa dégénérescence  $N_i$ , sa demi-longueur  $R_i$  et la variance associée  $\sigma_i^2$ . Dans la structure pérovskite cubique de BaZrO<sub>3</sub>, la dégénérescence de chaque chemin est connue, et les longueurs de l'ensemble des chemins de diffusion peuvent être exprimées en fonction du paramètre de maille *a*. En se reportant à l'expression de la variance (*III-17*), il est également possible d'exprimer la variance associée à certains chemins de diffusion multiple en fonction des variances liées aux chemins simples. Le tableau V-1 récapitule le modèle d'affinement de BaZrO<sub>3</sub> tenant compte des interdépendances entre paramètres de structure locale. Notons que le chemin n<sup>o</sup> 2 a été écarté de la procédure d'affinement, sa contribution très faible n'affectant pas le calcul.

N° associé au chemin	Chemin de diffusion	$N_i$	$R_i$	$\sigma_i^2$
1	Zr <sub>c</sub> <del>←</del> 01	6	$\frac{a}{2}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 1}^{\scriptscriptstyle 2}$
3	Zr <sub>c</sub> <del>←</del> Ba	8	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	$\sigma_3^2$
4	Zr <sub>c</sub> <del>← →</del> Zr	6	а	$\sigma_4^2$
5	$01 \xrightarrow{\leftarrow} Zr_c \longrightarrow 01$	6	а	$\sigma_{\scriptscriptstyle 5}^{\scriptscriptstyle 2}$
6	$Zr_{c} \xrightarrow{\bullet} O1 \longrightarrow Zr$	12	а	$\sigma_4^2$
7	01 <del>←→</del> Zr <sub>c</sub> <del>←→</del> 01	6	а	$\sigma_5^2$
8	Zr. 🗮 01	6	а	$2\sigma_1^2$
9	Zrc ा → Zr	6	а	$\sigma_4^2$
10	$Zr_{c} \leftarrow O1$	48	$\frac{1+\sqrt{2}+\sqrt{3}}{4}a$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 10}^2$
11	Zr <sub>c</sub> ₹€02	24	$\frac{a\sqrt{5}}{2}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 11}^{\scriptscriptstyle 2}$

<u>Tab. V-1</u>: Liste des chemins de diffusion utilisés pour l'analyse de l'EXAFS de BaZrO<sub>3</sub>. On note Zr<sub>c</sub> l'atome de Zr absorbant le photon. Le chemin *i* est caractérisé par sa dégénérescence  $N_i$ , sa demi-longueur  $R_i$  et la variance associée à  $R_i$ ,  $\sigma_i^2$ . Les demi-longueurs des chemins peuvent toutes être exprimées en fonction du paramètre de maille *a* dans la structure pérovskite cubique de BaZrO<sub>3</sub>. Des relations ont aussi pu être établies entre les paramètres  $\sigma_i^2$ .

Dans le modèle d'affinement proposé, sept paramètres de structure locale restent à déterminer pour chaque échantillon et à chaque température : a,  $\sigma_1^2$ ,  $\sigma_3^2$ ,  $\sigma_4^2$ ,  $\sigma_5^2$ ,  $\sigma_{10}^2$  et  $\sigma_{11}^2$ . Un paramètre  $\Delta E_0$  doit également être ajusté pour tenir compte d'un éventuel décalage entre le pointé de l'énergie de seuil sur le spectre expérimental et sa détermination théorique par le code FEFF. Enfin, le paramètre  $S_0^2$  de la formule de l'EXAFS est laissé libre pour compenser les erreurs de normalisation des spectres expérimentaux (cf. chap. III §C2).

L'affinement de ces neuf variables a été mené avec le programme FEFFIT [new95] sur les transformées de Fourier du signal EXAFS pondéré par  $k^2$ , dans l'intervalle en R [1.14 – 4.52 Å] {<sup>1</sup>} contenant  $N_{ind} = 24.16$  points indépendants (cf. chap. III §C2). Les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau V-2 pour BaZrO<sub>3</sub> à 10 K et 300 K. Les valeurs des incertitudes qui y sont indiquées tiennent compte des éventuelles corrélations entre paramètres (cf. chap. III §C2). Il apparaît que les paramètres  $\sigma_5^2$  et  $\sigma_{10}^2$  n'ont aucune influence sur l'affinement, car ils sont rattachés aux chemins 5, 7, et 10 donnant lieu à des pics de faible amplitude. Les valeurs de ces deux paramètres ne peuvent donc pas être déterminées et ont été fixées à la valeur de  $\sigma_1^2$ . La figure V-7 permet d'apprécier le très bon accord obtenu entre calcul et expérience.

	a (Å)	$\sigma_1^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_3^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_4^2$ (Å <sup>2</sup> )	$\sigma_{11}^2$ (Å <sup>2</sup> )	RF (%)
10 K	4.203(4)	0.0029(8)	0.0027(4)	0.0026(3)	0.006(2)	1.04
300 K	4.204(4)	0.0044(6)	0.0074(4)	0.0051(3)	0.014(3)	0.92

<u>Tab. V-2</u>: Valeurs affinées des paramètres de structure locale dans BaZrO<sub>3</sub>, déduites de l'analyse sur l'intervalle en R [1.14 – 4.52 Å]. a est le paramètre de la maille cubique de BaZrO<sub>3</sub>. Les variances des distributions des longueurs de chemin, notées  $\sigma_i^2$ , sont rattachées à chacun des chemins de diffusion comme indiqué dans le tableau V-1. Les incertitudes sont données entre parenthèses et portent sur les derniers chiffres. « RF » désigne le facteur d'accord défini au chap. III §C2. Les paramètres  $S_0^2$  et  $\Delta E_0$  se stabilisent aux valeurs 1.00 ± 0.07 et 0.3 ± 0.5 eV respectivement, à 10 K comme à 300 K.

Lors de la procédure d'affinement, le paramètre de maille de BaZrO<sub>3</sub> s'établit à  $4.204 \pm 0.004$  Å à 300 K, valeur légèrement supérieure au paramètre de maille déterminé par la diffraction des rayons X (4.192 Å). Ceci correspond aux résultats de Haskel *et al.* [has95], qui expliquent ce décalage par de légers défauts du calcul des phases  $\Phi_i(k)$  par le code FEFF dans le cas de composés ioniques<sup>2</sup>. Ainsi, les barres d'erreurs indiquées dans le tableau V-2,

<sup>2</sup> Afin de compenser ces défauts de calcul des  $\Phi_i(k)$ , certains auteurs attachent un paramètre  $(\Delta E_0)_i$  différent à chaque chemin de diffusion simple [has95]. Notre but principal étant de comparer les distances interatomiques dans BaZrO<sub>3</sub> et dans les relaxeurs BTZ, et non de mesurer des distances précisément en absolu (ce qui n'est pas

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Notons que pour des valeurs de *R* inférieures à environ 1 Å, les TF des signaux EXAFS expérimentaux peuvent être faussées par la procédure d'extraction. En effet, la ligne de base de l'absorption présente des variations lentes en fonction de k: toute erreur sur sa détermination va affecter la TF aux faibles valeurs de *R*.

liées à l'affinement, devraient être augmentées d'une incertitude liée au calcul théorique des paramètres des chemins de diffusion. Généralement, la mesure de distances absolues en EXAFS est entachée d'une erreur de 0.01 Å. Notons que la comparaison <u>en relatif</u> de distances interatomiques équivalentes reste toutefois possible avec une précision de l'ordre des barres d'erreur liées à l'affinement (quelques millièmes d'Å), puisque dans ce cas les mêmes phases et amplitudes de diffusion sont utilisées pendant l'affinement.



<u>Fig. V-7</u>: Module et partie imaginaire des TF de  $k^2\chi(k)$  de BaZrO<sub>3</sub> à *(a)* 10 K et *(b)* 300 K. Le signal expérimental est représenté par des points, et le signal affiné par des lignes continues. Les valeurs des paramètres ajustés sont données dans le tableau V-2. Les lignes verticales délimitent l'intervalle d'affinement [1.14 – 4.52 Å].

Le paramètre de maille *a* ne montre pas d'évolution mesurable en fonction de la température. Ce résultat est compatible avec l'expérience de diffraction [akb05] donnant une augmentation du paramètre de maille *a* de seulement 0.005 Å dans BaZrO<sub>3</sub> entre 2 et 300 K.

possible dans les relaxeurs BTZ compte tenu de la complexité de l'affinement), nous avons choisi de ne pas utiliser cette méthode.

Les valeurs affinées des variances  $\sigma_1^2$ ,  $\sigma_3^2$ ,  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{11}^2$  à 10 et 300 K sont en accord avec celles reportées en référence [pet97]. Si l'on rappelle que la structure locale de BaZrO<sub>3</sub> est parfaitement décrite par la structure pérovskite cubique, ces variances doivent être uniquement dues à l'agitation thermique. Dans cette hypothèse, l'évolution des  $\sigma_i^2$  en fonction de la température peut être modélisée à partir de l'expression *(III-18)*:

$$\sigma_i^2 = \sigma_{i_{Therm}}^2 = \frac{\hbar^2}{2k_B M_i \theta_E} \operatorname{coth}\left(\frac{\theta_E}{2T}\right),$$

où *T* est la température, et  $M_i$  la masse réduite des deux atomes du chemin de diffusion simple rattaché à  $\sigma_i^2$ . La température d'Einstein  $\theta_E$  représente la rigidité de la liaison correspondant au chemin de diffusion *i*. On constate que les valeurs des  $\sigma_i^2$  affinées dans BaZrO<sub>3</sub> sont effectivement compatibles avec cette expression. Les températures d'Einstein ont été déterminées pour chacune des liaisons Zr-O1, Zr-Ba, Zr-Zr et Zr-O2, puis reportées dans le tableau V-3.

i	1	3	4	11
(liaison correspondante)	(Zr-O1)	(Zr-Ba)	(Zr-Zr)	(Zr-O2)
$ heta_{E}\left(\mathrm{K} ight)$	$598 \pm 16$	$191\pm11$	$254\pm12$	$287\pm38$

<u>Tableau V-3</u> : Températures d'Einstein  $\theta_E$  affinées à partir de l'expression *(III-18)* sur l'évolution en température des  $\sigma_i^2$  de BaZrO<sub>3</sub>. Les températures  $\theta_E$  caractérisent la rigidité des liaisons correspondant au chemin de diffusion simple *i*.

L'affinement de la TF du signal EXAFS de BaZrO<sub>3</sub> nous a permis de déterminer des valeurs de référence pour les variances associées aux chemins de diffusion, dans un intervalle en R incluant les sites octaédriques voisins du Zr absorbeur. Ces valeurs de référence serviront de base pour l'analyse du signal EXAFS des relaxeurs BTZ.

Notons également que les paramètres de distance sont corrélés avec  $\Delta E_0$ . Lorsque ce dernier paramètre varie en effet, il affecte de manière non linéaire l'échelle en k du signal EXAFS (k est proportionnel à  $\sqrt{E - E_0}$  {cf. chap. III §A3}) : la période de  $\chi(k)$  est alors modifiée, l'effet étant presque similaire à un changement de distance. Dans le cas de BaZrO<sub>3</sub>, les demi-longueurs des chemins de diffusion ne dépendent que du paramètre de maille *a*. La valeur de *a* affecte donc le signal calculé de manière importante, et a pu être déterminée assez précisément (à 0.01 Å près), ainsi que  $\Delta E_0$ . Dans les relaxeurs BTZ en revanche, nous verrons que les demi-longueurs des chemins de diffusion dépendent de plusieurs distances

interatomiques. Chacune de ces distances affecte une partie seulement du signal calculé, ce qui rend plus difficile leur mesure. Il est donc utile de déterminer et de fixer  $\Delta E_0$  dans l'affinement des  $k^2 \chi(k)$  des relaxeurs BTZ. Les montées de seuil étant identiques dans BaZrO<sub>3</sub> <u>et</u> dans toutes les compositions de BTZ étudiées, nous avons pu choisir l'énergie de seuil toujours au même point. Ainsi, la valeur du paramètre  $\Delta E_0$  pourra être fixée dans les relaxeurs à la valeur obtenue dans BaZrO<sub>3</sub> : 0.3 eV. Par ailleurs, les paramètres d'amplitude  $\sigma_i^2$  et  $S_0^2$  apparaissent également corrélés dans une procédure d'affinement. La procédure d'extraction des oscillations étant similaire pour tous les spectres, la valeur de  $S_0^2$  dans les relaxeurs BTZ pourra aussi être fixée à la valeur de 1 obtenue dans BaZrO<sub>3</sub>.

### B.2. Relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.25, 0.30, 0.35)

Nous remarquions dans la partie A de ce chapitre que les chemins de rétrodiffusion sur les oxygènes premiers voisins du Zr (O1) donnent lieu à des premiers pics très similaires sur les TF du signal EXAFS des relaxeurs BTZ et de BaZrO<sub>3</sub>. En revanche, il est nécessaire de prendre en compte la présence du Ti ainsi que de possibles distorsions liées à la substitution pour interpréter les différences qui apparaissent au niveau de la deuxième contribution à la TF. L'analyse de l'EXAFS des relaxeurs BTZ est donc présentée en deux temps dans cette partie : l'environnement lié aux oxygènes premiers voisins du Zr est d'abord étudié (intervalle [1.14 - 2.33 Å] des TF), puis nous proposons le développement de deux modèles pour décrire la structure locale au-delà des premiers voisins oxygènes.

#### B.2.a. Analyse de la contribution des premiers voisins oxygènes du Zr

Compte tenu de la similarité des premiers pics de la TF dans les relaxeurs BTZ et dans BaZrO<sub>3</sub>, il est raisonnable de postuler que les six premiers voisins O1 se trouvent à une distance unique du Zr central dans tous les échantillons. Dans cette hypothèse, un seul chemin de rétrodiffusion (équivalent du chemin n° 1 donné sur la figure V-3) contribue au signal EXAFS dans l'intervalle en *R* du premier pic des TF. Le nombre d'oxygènes voisins pouvant être fixé à six, il reste deux paramètres de structure locale à déterminer pour chaque échantillon : la distance Zr-O1,  $R_1 = d_{Zr-O1}$ , et la variance associée  $\sigma_1^2$ . L'ajustement de ces paramètres  $d_{Zr-O1}$  et  $\sigma_1^2$  a été mené dans l'intervalle en *R* [1.14 - 2.33 Å] ( $N_{ind} = 10.02$ ) sur les TF des signaux EXAFS des relaxeurs BTZ, et sur les TF de BaZrO<sub>3</sub> dans les même conditions pour permettre la comparaison de la qualité des affinements. Ceux-ci sont très bons pour tous les échantillons et à toutes les températures (fig. V-8), et sont caractérisés par des facteurs

d'accord inférieurs à 1%. Les valeurs obtenues pour les paramètres de structure locale sont reportées dans le tableau V-4.

Dans les relaxeurs BTZ comme dans BaZrO<sub>3</sub>, l'environnement de premiers voisins du Zr peut donc être décrit par six oxygènes situés à une égale distance  $d_{Zr-OI}$ . Dans le tableau V-4, on constate que la distance Zr-O1 moyenne ne varie pas avec le taux de Zr dans les BTZ relaxeurs et que celle-ci reste égale à la distance Zr-O1 mesurée dans BaZrO<sub>3</sub>. Ce résultat est en accord avec l'une des conclusions de l'étude par diffusion des neutrons (chap. IV), selon laquelle les distributions de distances Zr-O1 sont similaires dans BaZrO<sub>3</sub> et dans les relaxeurs BTZ.



<u>Fig. V-8</u> : Module et partie imaginaire des TF de  $k^2 \chi(k)$  à 300 K. Les signaux expérimentaux sont représentés par des points, et les signaux affinés par des lignes continues. Les valeurs des paramètres ajustés sont données dans le tableau V-4.

Echantillon	Température (K)	$d_{Zr-Ol}$ (Å)	$\sigma_1^2$ (Å <sup>2</sup> )	RF (%)
BaZrO <sub>3</sub>	10	2.101(5)	0.0030(5)	1.37
	300	2.102(5)	0.0039(5)	1.20
BaTi <sub>0.65</sub> Zr <sub>0.35</sub> O <sub>3</sub>	10	2.096(3)	0.0035(3)	0.48
	90	2.098(4)	0.0038(4)	0.96
	150	2.096(3)	0.0038(3)	0.46
	300	2.099(3)	0.0048(3)	0.58
BaTi <sub>0.70</sub> Zr <sub>0.30</sub> O <sub>3</sub>	300	2.101(3)	0.0048(3)	0.55
BaTi <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>3</sub>	300	2.104(3)	0.0043(3)	0.47

<u>Tab. V-4</u>: Valeurs des paramètres de structure locale affinés dans l'intervalle en R [1.14 – 2.33 Å], pour BaZrO<sub>3</sub> et les relaxeurs BTZ. La distance Zr-O1 est notée  $d_{Zr-O1}$ , et la variance associée  $\sigma_1^2$ . Les incertitudes sont données entre parenthèses et portent sur les derniers chiffres. « RF » désigne le facteur d'accord défini au chap. III §C2. Rappelons également que le paramètre  $S_0^2$  a été fixé à 1, et  $\Delta E_0$  à 0.3 eV (cf. §B1).

Toutefois, les valeurs de  $\sigma_1^2$  obtenues dans les relaxeurs BTZ sont systématiquement supérieures à celles ajustées dans BaZrO<sub>3</sub>. Nous rappelons que dans ce composé de référence, la variance  $\sigma_1^2$  résulte uniquement des effets de l'agitation thermique : son évolution en température peut être modélisée par l'expression (III-18), dans laquelle la température d'Einstein  $\theta_E$  est égale à 598 K (cf. §B1). Dans les relaxeurs BTZ, l'augmentation des valeurs de  $\sigma_1^2$  peut s'expliquer soit par la présence de désordre statique (cf. chap. III §A5), soit par un changement affectant la raideur des liaisons (variation de  $\theta_E$ ). Dans le cas de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, il s'avère que l'évolution en température de  $\sigma_1^2$  ne peut être décrite dans le cadre de l'expression (III-18), signifiant que la distribution des distances Zr-O1 n'est pas uniquement d'origine thermique. En outre, la figure V-9 permet de constater que les valeurs de  $\sigma_1^2$ mesurées dans cet échantillon peuvent être données par la même fonction  $\sigma_{1_{T-m}}^2(T)$  que dans BaZrO<sub>3</sub>, pourvu qu'une valeur constante  $\sigma_{1_{Surr}}^2 = 0.0007 \text{ Å}^2$  lui soit ajoutée. Ainsi, il existe une dispersion statique des distances Zr-O1 dans le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> autour de la valeur moyenne  $d_{Zr-OI}$ , indépendante de la température à la précision des mesures près. Si on la suppose de forme gaussienne, la distribution statique des distances Zr-O1 présente une largeur totale à mi-hauteur de  $2\sqrt{2\ln(2)\sigma_{1_{Stat}}^2} = 0.06$  Å. Cette valeur faible justifie *a posteriori* le modèle d'affinement retenu, contenant un seul chemin de diffusion  $Zr_c \longrightarrow 01$  et dans lequel le terme  $\sigma_{1_{\text{Sec}}}^2$  permet de prendre en compte une faible dispersion des distances Zr-O1, non résolue en R. Par ailleurs, les évolutions de  $\sigma_1^2$  en fonction de la température peuvent être décrites avec la même température d'Einstein, 598 K, dans BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> et dans BaZrO<sub>3</sub>. Cette observation indique des raideurs de liaison Zr-O1 similaires dans ces deux échantillons. Notons que ces conclusions, valables dans le cas de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, peuvent vraisemblablement être étendues aux autres relaxeurs étudiés (x = 0.25 et 0.30), qui présentent également des valeurs de  $\sigma_1^2$  plus élevées que dans BaZrO<sub>3</sub> à 300 K.



<u>Fig. V-9</u>: Evolution de  $\sigma_1^2$  avec la température, dans BaZrO<sub>3</sub> (croix) et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> (cercles). La ligne continue correspond aux valeurs de l'expression *(III-18)* pour  $\theta_E = 598$  K, la ligne en pointillés représentant la même fonction décalée de  $\sigma_{stat}^2 = 0.0007$  Å<sup>2</sup>.

A ce stade, il est intéressant de mentionner que l'étude par diffusion des neutrons à 300 K (Chap. IV) n'avait pas permis de détecter la faible augmentation de la variance de distribution des distances Zr-O1 dans les relaxeurs BTZ par rapport à BaZrO<sub>3</sub>. Ceci est dû au fait que la TF du diagramme de diffusion donne accès à la fonction de distribution de paires totale : toutes les paires atomiques y sont représentées. Ainsi, si le pic Zr-O1 est isolé sur la fonction de distribution de paires de BaZrO<sub>3</sub>, il chevauche le pic Ti-O dans celle des relaxeurs BTZ : il n'a alors pas été possible de déceler la faible évolution de la largeur du pic Zr-O1 entre BaZrO<sub>3</sub> et les relaxeurs BTZ.

Enfin, notons que la distance Zr-O1 ne montre pas d'évolution mesurable en fonction de la température dans le relaxeur  $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$ , comme c'est le cas dans  $BaZrO_3$  (cf. §B1).

*Résumé de la partie B2a* – Dans les relaxeurs BTZ, la distance moyenne entre les atomes de Zr et leurs six premiers oxygènes voisins O1 se trouve être indépendante du taux de substitution en Zr, et égale à la distance Zr-O1 mesurée dans BaZrO<sub>3</sub>. Une faible dispersion statique des distances Zr-O1 peut également être mise en évidence dans les relaxeurs, dont nous discuterons l'origine dans la partie C de ce chapitre. Par ailleurs, l'étude de BaZrO<sub>3</sub> et de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température montre que la raideur des liaisons Zr-O1 est similaire dans ces deux échantillons. Enfin, les distances Zr-O1 n'évoluent pas en dehors des barres d'erreur de l'EXAFS lorsque la température augmente de 10 à 300 K.

# B.2.b. Analyse de la contribution des voisins du Zr au-delà de l'octaèdre ZrO<sub>6</sub>

Dans cette partie, nous cherchons à étendre l'affinement du signal EXAFS des relaxeurs BTZ jusqu'à  $R_{max} = 4.42$  Å, ce à partir du modèle d'affinement de la référence BaZrO<sub>3</sub>. Les contributions des deuxièmes (Ba), troisièmes (Zr et Ti) et quatrièmes voisins (O2) du Zr doivent alors être prises en compte. Les paramètres d'amplitude et de phase des chemins de diffusion faisant intervenir les Ti ont été déterminés dans l'amas atomique représentatif de la structure de BaZrO<sub>3</sub> décrit dans la partie B1, dans lequel tous les Zr ont été remplacés par un Ti, à l'exception du Zr absorbeur placé à l'origine. Dans ce nouvel amas atomique, les processus de diffusion sont identiques aux processus représentés sur la figure V-3. Pour les chemins qui n'impliquent pas les atomes de Ti, l'amplitude et la phase calculées par le code FEFF restent strictement identiques à celles calculées dans la structure de BaZrO<sub>3</sub>. Ainsi, la présence du Ti dans BTZ amène à ne considérer que trois chemins de diffusion supplémentaires, venant s'ajouter à ceux présentés dans le tableau V-1. Dans la suite, il seront désignés comme étant les chemins 4' ( $Zr_c \longrightarrow Ti$ ), 6' ( $Zr_c \longrightarrow O1 \longrightarrow Ti$ ) et 9'  $(Zr_{c} \longrightarrow O1 \longrightarrow Ti)$ . La dépendance en k de l'amplitude effective de ces trois chemins diffère significativement de celle des chemins 4, 6 et 9 impliquant les Zr (Fig. V-10). Dans ce cas, l'EXAFS permet donc l'affinement de paramètres structuraux distincts pour les atomes Zr et Ti.



<u>Fig. V-10</u>: Comparaison de l'amplitude effective  $A_i(k)$  liée aux chemins 6 et 6' de diffusion du photoélectron, à l'origine des plus fortes contributions dans l'intervalle de TF [3.6 – 4.0 Å]. Les lignes pointillées délimitent l'intervalle utilisé pour la transformée de Fourier du signal EXAFS.

Les atomes Zr et Ti partageant un même site atomique, il est nécessaire d'introduire un nouveau paramètre, N<sub>Zr</sub>, représentant le nombre moyen de troisièmes voisins Zr autour de l'atome central Zr<sub>c</sub>. Les chemins 4, 6 et 9 présentent alors des dégénérescences de  $N_{Zr}$ ,  $2N_{Zr}$  et  $N_{Zr}$  respectivement, et les chemins 4', 6' et 9' des dégénérescences de (6 -  $N_{Zr}$ ), 2(6- $N_{Zr}$ ) et (6 -  $N_{Zr}$ ). Dans le cas d'une répartition aléatoire des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup> sur le site B des pérovskites BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, la valeur de  $N_{Zr}$  est donnée par 6x, soit 1.5 dans BaTi<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>, 1.8 dans BaTi<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub>, et 2.1 dans BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>. Dans le modèle d'affinement des relaxeurs BTZ, nous considérerons cependant  $N_{Zr}$  comme un paramètre libre, afin d'obtenir des informations sur la répartition des Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>.

La présence éventuelle de distorsions en lien avec la substitution Zr/Ti n'étant pas déterminée à ce stade de l'analyse, les distances entre le Zr absorbeur et ses voisins ne peuvent plus être liées au paramètre de maille comme c'était le cas dans BaZrO<sub>3</sub> : il nous faut les considérer comme des paramètres indépendants. Dans ce modèle d'affinement, les oxygènes O1 sont supposés se trouver sur un segment délimité par le Zr central (Zr<sub>c</sub>) et un de ses troisièmes voisins (Zr ou Ti), comme c'est le cas dans la structure pérovskite de BaZrO<sub>3</sub>. Ces trois atomes étant supposés alignés, les distances Zr-Zr et Ti-O1 sont données par les expressions  $d_{Zr-Zr} = 2 d_{Zr-O1}$  et  $d_{Ti-O1} = d_{Zr-Ti} - d_{Zr-O1}$ . Ainsi, les demi-longueurs de l'ensemble des chemins de diffusion (1 à 11, 4', 6' et 9') peuvent être exprimées en fonction des distances séparant le Zr central de ses voisins O1, Ba, Ti, et O2. La distance Zr-O1 pouvant être fixée à la valeur affinée précédemment ( $d_{Zr-O1} \sim 2.10$  Å) {cf. §B2a}, trois distances restent donc à déterminer :  $d_{Zr-Ti}$  et  $d_{Zr-O2}$ .

Les relations entre variances données dans le tableau V-1 restent valables. De la même façon qu'une seule variance  $\sigma_4^2$  est associée aux chemins 4, 6, 9, une seule variance  $\sigma_{4'}^2$  sera affinée pour les nouveaux chemins 4', 6' et 9'. Les valeurs de toutes les variances devront être ajustées, à l'exception de  $\sigma_1^2$ ,  $\sigma_5^2$  et  $\sigma_{10}^2$ : la valeur de  $\sigma_1^2$  a déjà été déterminée lors du précédent affinement {cf. §B2a}; les paramètres  $\sigma_5^2$  et  $\sigma_{10}^2$ , qui n'affectent pas les calculs, peuvent être considérés comme égaux à  $\sigma_1^2$ , comme dans le cas de l'affinement de l'EXAFS dans BaZrO<sub>3</sub> (cf. § B1).

Dans ce modèle d'affinement, huit paramètres restent donc à déterminer :  $N_{Zr}$ ,  $d_{Zr-Ba}$ ,  $d_{Zr-Ti}$ ,  $d_{Zr-O2}$ ,  $\sigma_3^2$ ,  $\sigma_4^2$ ,  $\sigma_{4'}^2$  et  $\sigma_{11}^2$ . Un affinement correct peut être obtenu dans l'intervalle [1.14 - 4.52 Å] de la TF du signal EXAFS de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> à 10 K, mais celui-ci conduit à des valeurs non physiques des paramètres  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$  (0.033 et -0.0008 Å<sup>2</sup> respectivement à 10 K). En fait, les contributions des chemins de diffusion impliquant les Zr (n° 4, 6, et 9) sont dans ce cas complètement amorties à cause de la forte valeur de  $\sigma_4^2$ , et seuls les chemins impliquant les Ti contribuent au signal calculé dans l'intervalle [3.4 - 3.9 Å] (Fig. V-11a). Pour rétablir l'influence des atomes Zr sur le signal EXAFS, le même affinement a été réalisé avec une valeur de variance  $\sigma_4^2$  fixée à 0.0025 Å<sup>2</sup> (valeur obtenue dans BaZrO<sub>3</sub> à 10 K). Cette

procédure conduit à un net désaccord entre calcul et expérience. En particulier, un décalage en R entre les parties imaginaires calculée et mesurée dans l'intervalle [3.6 - 3.9 Å] indique que la distance Zr-Zr est surestimée dans le calcul (Fig. V-11b). La condition reliant la distance Zr-Zr à la distance moyenne Zr-O1,  $d_{Zr-Zr} = 2 d_{Zr-O1}$ , est donc invalidée.



<u>Fig. V-11</u>: Module et partie imaginaire des TF des  $k^2\chi(k)$  expérimental (points) et affiné (ligne continue), pour BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> à 10 K. Les modules des TF des contributions des chemins de diffusion 6 (pointillés longs) et 6' (pointillés courts) sont également représentés. Les deux affinements présentés sont réalisés dans l'hypothèse où les atomes Zr<sub>c</sub>, O1 et Zr/Ti sont alignés. (*a*) Le chemin 6 impliquant le Zr est très amorti de par une forte valeur, non physique, de la variance associée  $\sigma_4^2$ . (*b*) La valeur de  $\sigma_4^2$  étant fixée à sa valeur dans BaZrO<sub>3</sub> à 10 K (0.0025 Å<sup>2</sup>), la partie imaginaire du calcul est décalée vers les grandes valeurs de *R* dans l'intervalle [3.7 – 3.9 Å], où le chemin 6 contribue alors. Cette observation indique une valeur de  $d_{Zr-Zr}$  surestimée dans le modèle d'affinement utilisé.

Afin d'aller plus loin dans l'analyse, de nouveaux schémas de la structure locale doivent être proposés, dans lesquels la distance Zr-Zr peut être inférieure au double de la distance Zr-O1 moyenne. Nous considérons deux hypothèses :

- Les atomes d'oxygène ne sont pas alignés avec les atomes Zr<sub>c</sub> et (Zr/Ti) {Fig. V-12c}. Il s'agit de la situation rencontrée dans les solutions solides CaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [lev06].
- Dans la partie B2a de ce chapitre, nous indiquions l'existence d'une distribution statique des distances Zr-O1 autour de *d*<sub>Zr-O1</sub>, de largeur environ égale à 0.06 Å. Ainsi, il existe des distances Zr-O1 inférieures à *d*<sub>Zr-O1</sub> dans les relaxeurs BTZ. Les atomes Zr<sub>c</sub>, O et Zr étant alignés, il est possible d'obtenir une distance Zr-Zr plus courte que 2*d*<sub>Zr-O1</sub>, si l'on suppose une corrélation entre la valeur de *d*<sub>Zr-O1</sub> et la nature chimique (Zr ou Ti) du second atome lié à O1 (Fig. V-12a et V-12d).



<u>Fig. V-12</u>: (*a*) Représentation de la distribution statique des distances Zr-O1, de largeur 0.06 Å, dans l'hypothèse d'une forme gaussienne. La ligne pointillée marque une distance Zr-O1 de 2.078 Å (cf. §B2bi). (*b*) Schéma représentant une liaison Zr-Zr moyenne dans le cas où les atomes Zr<sub>c</sub>, O1 et Zr restent alignés, les deux distances Zr-O1 égalant  $d_{Zr-O1}$  déterminée au §B2a. (*c*) Pour expliquer que la distance Zr-Zr soit inférieure à  $2d_{Zr-O1}$ , on peut postuler que les oxygènes s'éloignent des segments Zr-Zr, les distances Zr-O1 restant égales à la distance moyenne  $d_{Zr-O1}$ . (*d*) Etant donnée l'existence d'une distribution statique des distances Zr-O1, on peut aussi faire l'hypothèse que les atomes Zr<sub>c</sub>, O1 et Zr restent alignés, et que les distances Zr-O1 appartenant aux chaînes Zr-O1-Zr soient plus courtes que la moyenne  $d_{Zr-O1}$ .

Dans la suite, nous présentons la construction d'un modèle d'affinement pour chacune des deux hypothèses énoncées ci-dessus. Sur les bases du modèle précédent, il est aisé de se placer dans une configuration où les atomes  $Zr_c$ , O et Zr sont alignés, avec des distances  $Zr_c$ -O1 et Zr-O1 inférieures à  $d_{Zr-O1}$  {Fig. V-12d} : nous développerons donc tout d'abord le modèle d'affinement correspondant (Modèle n° 1). L'hypothèse d'un désalignement de l'oxygène par rapport aux segments  $Zr_c$ -Zr sera testée ensuite. Dans ce cas, la construction du modèle d'affinement (Modèle n° 2) se révèle être plus complexe, du fait du changement de géométrie de certains chemins de diffusion.
#### B.2.b.i. Modèle d'affinement $n^{\circ} 1$ : $Zr_{c}$ , O et Zr sont alignés

Dans cette partie, nous cherchons à construire un modèle d'affinement basé sur l'hypothèse d'atomes Zrc, O et Zr/Ti alignés. Comme dans le cas du modèle développé précédemment, cette hypothèse permet l'utilisation des chemins de diffusion déterminés dans les amas atomiques issus de la structure de BaZrO<sub>3</sub>. En outre, la distance Zr-Zr peut s'écrire comme la somme des distances Zr<sub>c</sub>-O1 et Zr-O1. Dans la partie B2a, nous avons montré qu'il existe une dispersion d'environ 0.06 Å sur ces distances. Dans le modèle précédent, il était implicitement admis que les distances Zr<sub>c</sub>-O1 et Zr-O1 puissent prendre toutes les valeurs décrites par la fonction de distribution statique, de sorte qu'en moyenne la distance Zr-Zr soit égale à  $2d_{Zr-O1}$ . Considérant l'indication d'une distance Zr-Zr inférieure à  $2d_{Zr-O1}$ , nous postulons maintenant que les distances Zr-O1 formant la liaison entre deux Zr voisins soient plus courtes que la valeur moyenne  $d_{Zr-OI}$ : on considère alors uniquement la partie inférieure de la fonction de distribution statique présentée en figure V-12  $\{^3\}$ . Ceci a pour conséquence que la distance Zr-Zr peut être inférieure à  $2d_{Zr-O1}$ : le paramètre  $d_{Zr-Zr}$  doit rester libre. Finalement, neuf paramètres sont déterminés :  $N_{Zr}$ ,  $d_{Zr-Ba}$ ,  $d_{Zr-Ti}$ ,  $d_{Zr-O2}$ ,  $\sigma_3^2$ ,  $\sigma_4^2$ ,  $\sigma_{4^2}^2$ ,  $\sigma_{11}^2$ , (comme dans le précédent modèle), et  $d_{Zr-Zr}$ . Le lien entre ces paramètres de structure locale et les paramètres des chemins de diffusion pour ce nouveau modèle d'affinement est explicité dans le tableau V-5.

Les neufs paramètres évoqués au paragraphe précédent ont été affinés sur la TF de  $k^2\chi(k)$  de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, dans l'intervalle en *R* [1.14 – 4.52 Å] ( $N_{ind}$  = 24.16 points indépendants). L'accord obtenu est très bon à toutes les températures. A température ambiante, la distance Zr-Zr s'établit en moyenne à 4.155 Å dans les relaxeurs BTZ. Dans l'hypothèse où les atomes Zr<sub>c</sub>, O1 et Zr sont alignés, la longueur des liaisons Zr<sub>c</sub>-O1 et Zr-O1 peut alors être évaluée à ~ 2.078 Å. Cette valeur appartient à l'intervalle de distribution statique des distances Zr-O1 (cf. §B2a) {Fig. V-12}, indiquant que la distance Zr-Zr mesurée est compatible avec l'hypothèse de l'alignement de deux liaisons Zr-O1 de longueur courte. La distance Zr-Ti s'établit à 4.093 Å à 300 K. Compte tenu que la distance Ti-O1 appartient à l'intervalle [1.91 – 2.13 Å] (cf. chap. IV), la distance Zr-O1 en regard d'un Ti doit être comprise entre 1.963 et 2.183 Å. Là encore, on vérifie que ces distances sont compatibles avec la distribution statique des distances Zr-O1.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Notons que par suite, les distances Zr-O1 formant les chaînes  $Zr_c$ -O1-Ti doivent correspondre à la partie supérieure de la fonction de distribution statique.

Chemin	Chemin de diffusion	$N_i$	$R_i$	$\sigma_i^2$
1	Zr <sub>c</sub> 💳 01	6	d <sub>Zr-O1</sub>	$\sigma_1^2$
3	Zr <sub>c</sub> <del>↓ B</del> a	8	$d_{Zr-Ba}$	$\sigma_3^2$
4	Zr <sub>c</sub> <del>← Z</del> r	N <sub>Zr</sub>	$d_{Zr-Zr}$	$\sigma_4^2$
4'	Zr <sub>c</sub> <del>← →</del> Ti	$(6 - N_{Zr})$	$d_{Zr-Ti}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 4'}^{\scriptscriptstyle 2}$
5	$01  Zr_c  01$	6	$2d_{Zr-O1}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 5}^{\scriptscriptstyle 2}$
6	$Zr_{c} \xrightarrow{\bullet} O1 \longrightarrow Zr$	$2 N_{Zr}$	$d_{Zr-Zr}$	$\sigma_4^2$
6'	$Zr_{c} \xrightarrow{\bullet} O1 \longrightarrow Ti$	2 (6 - N <sub>Zr</sub> )	$d_{Zr-Ti}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 4'}^{\scriptscriptstyle 2}$
7	$01 \stackrel{\clubsuit}{\longrightarrow} Zr_c \stackrel{\clubsuit}{\longrightarrow} 01$	6	$2d_{Zr-Ol}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 5}^{\scriptscriptstyle 2}$
8	Zr. 101	6	2d <sub>Zr-O1</sub>	$2\sigma_1^2$
9	Zr <sub>c</sub> ⇐ O1 ⇐ Zr	$N_{Zr}$	$d_{Zr-Zr}$	$\sigma_4^2$
9'	Zr₀ ा 🖛 Ti	$(6 - N_{Zr})$	$d_{Zr-Ti}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 4'}^{\scriptscriptstyle 2}$
10	Zr <sub>c</sub> ← 01	48	$\frac{d_{Zr-O1}\left(1+2\sqrt{2}\right)+d_{Zr-Ba}}{2}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 10}^2$
11	Zr <sub>c</sub> ➡≥02	24	$d_{Zr-O2}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 11}^{\scriptscriptstyle 2}$

<u>Tab. V-5</u>: Liste des chemins de diffusion utilisés pour l'analyse de l'EXAFS de BTZ dans l'intervalle de TF [1.14 - 4.52 Å] (« Modèle n° 1 »). On note Zr<sub>c</sub> l'atome de Zr absorbant le photon. Le chemin *i* est caractérisé par sa dégénérescence  $N_i$ , sa demi-longueur  $R_i$ , et la variance associée  $\sigma_i^2$ .

Au sein de ce modèle d'affinement n°1, on relève d'importantes corrélations entre les paramètres  $N_{Zr}$ ,  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$ , influant chacun sur l'amplitude du signal dans l'intervalle [~ 3.4 – 3.9 Å]. En fait, de nombreuses combinaisons de valeurs de ces trois paramètres permettent l'obtention d'un bon accord entre calcul et expérience, comme en témoignent les valeurs élevées d'incertitude :  $\Delta N_{Zr} \sim 0.6$ ,  $\Delta \sigma_4^2 \sim 0.0015$  Å<sup>2</sup>, et  $\Delta \sigma_{4'}^2 \sim 0.0020$  Å<sup>2</sup>. Dans le cadre de notre modèle d'affinement, il est donc impossible de déterminer précisément  $N_{Zr}$ ,  $\sigma_4^2$ et  $\sigma_{4'}^2$ . Toutefois, nous pouvons essayer de réduire les intervalles de valeurs possibles pour ces paramètres, sur la base d'arguments physiques.

Nous reportons ci-après les valeurs affinées de  $N_{Zr}$ ,  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$  dans BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> à 10 K :  $N_{Zr} = 1.8 \pm 0.6$ ,  $\sigma_4^2 = 0.0015 \pm 0.0012$  Å<sup>2</sup> et  $\sigma_{4'}^2 = 0.0063 \pm 0.0022$  Å<sup>2</sup>. Dans ce paragraphe, la valeur obtenue pour  $\sigma_4^2$  est discutée en regard de la valeur du même paramètre dans BaZrO<sub>3</sub> à 10 K :  $0.0025 \pm 0.0004$  Å<sup>2</sup>. Dans ce composé de référence, la structure locale peut être parfaitement décrite par la structure pérovskite cubique. La variance  $\sigma_4^2$  est donc égale à la variance d'origine purement thermique,  $\sigma_{4_{Therm}}^2$  (T), donnée par la relation (III-18) en fonction de la température d'Einstein  $\theta_E$  ( $\theta_E$  permet de quantifier la raideur de la liaison Zr-Zr). A ce stade, il est intéressant de rappeler que les raideurs des liaisons Zr-O1 sont similaires dans BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> (cf. §B2a). Dans l'hypothèse où les atomes Zr<sub>c</sub>, O et Zr sont alignés dans ces deux échantillons, on peut s'attendre à ce que les raideurs des liaisons Zr-Zr soient également similaires. Ainsi dans le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, la part de la variance  $\sigma_4^2$  liée à l'agitation thermique, dépendant uniquement de  $\theta_E$ , est vraisemblablement la même que dans le cas de BaZrO<sub>3</sub>. Si l'on envisage en outre la possibilité d'un certain désordre statique dans ce relaxeur, il vient la condition :  $\sigma_4^2$  (BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>)  $\geq \sigma_4^2$  (BaZrO<sub>3</sub>). Ainsi, dans l'intervalle  $[0.0003 - 0.0027 \text{ Å}^2]$  déterminé pour  $\sigma_4^2$  (BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>) à 10 K, seules les valeurs supérieures (~0.0025 - 0.0027 Å<sup>2</sup>) semblent être réellement pertinentes.

Lorsque  $\sigma_4^2$  augmente, les contributions des chemins de diffusion impliquant le Zr s'amortissent de plus en plus. Lors de la procédure d'affinement, la qualité de l'accord entre le calcul et l'expérience est alors maintenue par l'augmentation du poids de ces chemins, via le paramètre  $N_{Zr}$ . Si l'on considère uniquement les plus grandes valeurs de  $\sigma_4^2$  dans l'intervalle [0.0003 – 0.0027 Å<sup>2</sup>], il est donc possible de conclure que les valeurs pertinentes de  $N_{Zr}$  seront les valeurs supérieures de l'intervalle [1.2 – 2.4].

On rappelle que la valeur de  $N_{Zr}$  dans l'hypothèse d'une répartition aléatoire des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup> est de 2.1 dans BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>. Cette valeur appartient bien à la partie supérieure de l'intervalle [1.2 – 2.4]. Pour vérifier la possibilité d'une répartition aléatoire des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>, nous avons renouvelé l'affinement des TF des  $k^2\chi(k)$  expérimentaux en fixant  $N_{Zr}$  à la valeur 6x (1.5 dans BaTi<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>, 1.8 dans BaTi<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub>, et 2.1 dans BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V-6. Comme c'était le cas précédemment, l'accord obtenu est très satisfaisant (Fig. V-13).



<u>Fig. V-13</u>: Module et partie imaginaire des TF des  $k^2 \chi(k)$  des relaxeurs BTZ à 300 K, et de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> à 10 K. Les points expérimentaux sont représentés avec leur meilleur affinement dans l'intervalle en *R* [1.14 – 4.52 Å] (lignes continues). Les valeurs des paramètres ajustés sont données dans le tableau V-6.

Lorsque le paramètre  $N_{Zr}$  est fixé, les distances  $d_{Zr-Ba}$ ,  $d_{Zr-Zr}$ ,  $d_{Zr-Ti}$ , et  $d_{Zr-O2}$  s'établissent aux mêmes valeurs que lors de l'affinement précédent. D'autre part, les valeurs de  $\sigma_4^2$ obtenues dans les relaxeurs BTZ sont les mêmes que dans le composé de référence BaZrO<sub>3</sub>, aux incertitudes près. La condition  $\sigma_4^2$  (BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>)  $\geq \sigma_4^2$  (BaZrO<sub>3</sub>) évoquée précédemment étant vérifiée, on peut donc conclure que les données expérimentales sont compatibles avec l'hypothèse d'une répartition aléatoire des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>. Rappelant que les paramètres  $N_{Zr}$ ,  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$  sont fortement corrélés dans le présent modèle d'affinement, nous concentrons désormais notre discussion sur les autres paramètres.

	BTZ35				BTZ30	BTZ25
	10 K	90 K	150 K	300 K	300 K	300 K
$d_{Zr-Ba}(\text{\AA})$	3.565 (3)	3.566 (3)	3.565 (3)	3.568 (4)	3.564 (4)	3.556 (3)
$\sigma_3^2(\text{\AA}^2)$	0.0037 (1)	0.0042 (2)	0.0049 (2)	0.0072 (3)	0.0069 (3)	0.0059 (2)
$d_{Zr-Zr}(\text{\AA})$	4.145 (5)	4.149 (6)	4.148 (5)	4.153 (7)	4.153 (8)	4.159 (8)
$\sigma_4^2$ (Å <sup>2</sup> )	0.0021 (3)	0.0023 (4)	0.0025 (3)	0.0040 (4)	0.0039 (5)	0.0041 (6)
$d_{Zr-Ti}(\text{\AA})$	4.088 (4)	4.092 (5)	4.089 (5)	4.093 (6)	4.088 (6)	4.081 (5)
$\sigma_{4'}^2(\text{\AA}^2)$	0.005 (1)	0.005 (1)	0.006 (1)	0.008 (1)	0.008 (1)	0.008 (1)
$d_{Zr-O2}(\text{\AA})$	4.58 (1)	4.58 (1)	4.58 (1)	4.59 (1)	4.58 (1)	4.58 (1)
$\sigma_{11}^2$ (Å <sup>2</sup> )	0.009(1)	0.009 (2)	0.010 (2)	0.013 (2)	0.014 (2)	0.012 (2)
RF (%)	0.35	0.67	0.56	0.83	0.74	0.56

<u>Tab. V-6</u>: Valeurs des paramètres structuraux affinés dans l'intervalle en R [1.14 – 4.52 Å] pour les relaxeurs BaTi<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub> à 300 K, et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> à 10, 90, 150, et 300 K (Modèle d'affinement n° 1 : les atomes Zr<sub>c</sub>, O1 et Ti/Zr sont alignés). Les incertitudes liées à l'affinement sont données entre parenthèses et portent sur les derniers chiffres. Le paramètre  $N_{Zr}$  est fixé aux valeurs attendues pour une répartition aléatoire des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup> (1.5, 1.8 et 2.1 pour x = 0.25, 0.30 et 0.35 respectivement). Les paramètres  $d_{Zr-OI}$  et  $\sigma_1^2$  ont quant à eux été fixés aux valeurs déterminées dans l'intervalle [1.14 – 2.33 Å] (cf. §B2a). On rappelle également les valeurs de  $\Delta E_0$  et  $S_0^2$  : 1.4 eV et 1 respectivement (cf. §B1). « RF » désigne le facteur d'accord défini au chap. III §C2.

Lorsque le taux de substitution en Zr varie entre 0.20 et 0.35, aucun changement important des distances entre le Zr et ses atomes voisins n'est constaté :  $d_{Zr-Ba}$  et  $d_{Zr-Ti}$ augmentent très légèrement avec la valeur de x, tandis que les valeurs de  $d_{Zr-Zr}$  et  $d_{Zr-O2}$ n'évoluent pas en dehors des barres d'erreur. Il est à noter que les distances Zr-Zr sont supérieures d'environ 0.06 Å aux distances Zr-Ti, indiquant que le réseau des sites B est déformé dans les pérovskites cubiques BTZ (x = 0.25, 0.30, 0.35).

Dans le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, les variations de température entre 10 K et 300 K n'entraînent pas d'évolution majeure des distances interatomiques affinées : les distances  $d_{Zr-Ba}$  et  $d_{Zr-Ti}$  sont indépendantes de la température à la précision de l'EXAFS près ; la distance  $d_{Zr-Zr}$  se trouve augmenter progressivement de 0.008 Å entre 10 K et 300 K, du simple fait de la dilatation thermique. Notons qu'il n'est pas anormal que l'expansion thermique ne soit détectée que pour la distance interatomique la plus longue,  $d_{Zr-Zr}$  : les effets de la dilatation thermique sont proportionnels à la longueur de la distance interatomique considérée.

Enfin, notons que la variance associée à la distance Zr-Ba ne peut être reproduite à partir de l'expression (*III-18*), ce qui met en évidence la présence de désordre statique sur les liaisons correspondantes.

#### B.2.b.ii. Modèle d'affinement n° 2 : $Zr_c$ , O et Zr ne sont pas alignés

Dans cette partie, nous cherchons à construire un modèle d'affinement autorisant le désalignement des atomes  $Zr_c$ , O1 et Zr/Ti. En outre, dans l'hypothèse d'une absence de corrélations entre les longueurs Zr-O1 et l'environnement chimique de  $Zr_c$ , les distances Zr-O1 sont supposées égales à la distance moyenne  $d_{Zr-O1}$ .

L'éloignement des oxygènes en dehors des segments  $Zr_c$ -(Zr/Ti) se traduit par des valeurs d'angles ( $Zr_c$ -O1-Zr) et ( $Zr_c$ -O1-Ti) différentes de 180°. Dans la suite, les déformations subies sur les axes  $Zr_c$ -O1-Zr/Ti seront évaluées à travers les angles  $\Theta_{Zr} = 180^\circ$ - ( $Zr_c$ -O1-Zr) et  $\Theta_{Ti} = 180^\circ$ - ( $Zr_c$ -O1-Ti), dont les représentations sont données cidessous :



Pour rendre compte des conséquences de ces déformations sur les signaux EXAFS de BTZ, les amplitudes et les phases de tous les chemins de diffusion ont été déterminées dans les deux amas atomiques précédents, dans lesquels les atomes O1 ont été déplacés de sorte que différentes valeurs de  $\Theta_{Zr}$  et  $\Theta_{Ti}$  aient été réalisées. Les variations de ces angles affectent fortement les amplitudes  $A_i(k)$  des chemins multiples dans lesquels l'oxygène diffuse le photoélectron vers l'avant : chemins n° 6, 6', 9 et 9'. A titre d'exemple, l'évolution de l'amplitude effective du chemin n° 6 avec  $\Theta_{Zr}$  est donnée sur la figure V-14. En revanche, le changement de géométrie des chemins 6, 6', 9 et 9' n'affecte pas les phases  $\Phi_i(k)$ déterminées précédemment. Les phases <u>et</u> les amplitudes associées aux autres chemins de diffusion restent inchangées.

Dans ce modèle d'affinement où les atomes  $Zr_c$ , O1 et Zr ne sont plus alignés, les termes  $A_i(k)$  {i = 6, 6', 9 et 9'} de la formule de l'EXAFS dépendent d'un des paramètres de la structure locale : l'angle de déformation  $\Theta$  ( $\Theta_{Zr}$  pour les chemins 6 et 9,  $\Theta_{Ti}$  pour les chemins 6' et 9'). Lors de la procédure d'affinement, les  $A_i(k,\Theta)$  doivent donc être réévaluées à chaque changement de la valeur de  $\Theta$  pour un calcul correct de  $\chi(k)$ . Afin d'y parvenir, il nous faut paramétrer l'évolution des amplitudes effectives en fonction de  $\Theta$ . Dans les processus 6, 6', 9 et 9', les variations de l'amplitude effective en fonction de l'angle de déformation ( $\Theta_{Zr}$  ou  $\Theta_{Ti}$ ) sont entièrement imputables aux variations de l'amplitude de diffusion vers l'avant par l'oxygène : maximale pour un angle de déformation  $\Theta$  nul, elle

diminue ensuite pour des valeurs croissantes de  $\Theta$ . Phénoménologiquement, l'évolution des amplitudes effectives avec l'angle de déformation peut s'exprimer à partir d'un développement limité autour de la valeur  $\Theta = 0$  [fre94] :

$$A_i(k,\Theta) \approx A_i(k,\Theta=0) \left[1 - b_i(k)\Theta^2\right]^n, \qquad (V-1)$$

où *n* est le nombre de diffusions vers l'avant subies (n = 1 pour les chemins 6 et 6', n = 2 pour les chemins 9 et 9'). Afin de vérifier la validité de cette approche dans notre cas, les coefficients  $[b_i(k)]_{\Theta}$  ont été déterminés à partir des amplitudes effectives  $A_i(k, \Theta = 0)$  et  $A_i(k, \Theta)$  obtenues par le code FEFF dans les amas atomiques évoqués au paragraphe précédent ( $\Theta = 7$ , 14, 18, 20 et 22°). Le développement limité à l'ordre deux en  $\Theta$  proposé dans l'équation (V-1) est valable tant que ces coefficients  $[b_i(k)]_{\Theta}$  se superposent. Dans le cas des chemins 6, 6', 9 et 9', la validité de l'expression (V-1) peut ainsi être attestée pour toute valeur de  $\Theta$  inférieure à 20°. Les valeurs de  $b_i(k)$  utilisées lors de la procédure d'affinement sont les moyennes des coefficients  $[b_i(k)]_{\Theta}$  déterminés pour  $\Theta = 7$ , 14 et 18°.



<u>Fig. V-14</u> : Evolution de l'amplitude effective du chemin 6 avec l'angle de déformation  $\Theta_{Zr}$ .

Les déformations sur les axes  $Zr_c$ -O1-(Zr/Ti) ne modifient pas les dégénérescences des modèles d'affinement précédents. En revanche, les distances Zr-Zr et Ti-O1 sont maintenant données par  $d_{Zr-Zr} = 2d_{Zr-O1}\cos(\Theta_{Zr}/2)$  et  $d_{Ti-O1} = \sqrt{d_{Zr-Ti}^2 - d_{Zr-O1}^2}\sin^2(\Theta_{Ti}) - d_{Zr-O1}\cos(\Theta_{Ti})$ . Les demi-longueurs des chemins de diffusion 1 à 9 peuvent alors être exprimées en fonction des trois distances  $d_{Zr-O1}$ ,  $d_{Zr-Ba}$  et  $d_{Zr-Ti}$ , et des angles de déformation  $\Theta_{Zr}$  et  $\Theta_{Ti}$ . Il est à noter que l'éloignement des atomes d'oxygènes hors des segments  $Zr_c$ -(Zr/Ti) fait que la longueur

des chemins 10 et 11 n'est plus unique. La description correcte des processus de diffusion 10 et 11 nécessiterait de proposer un modèle de répartition des oxygènes formant les octaèdres voisins de l'octaèdre central Zr<sub>c</sub>O<sub>6</sub>, ce qui sort des possibilités données par l'EXAFS dans ce cas. Il a donc été choisi de ne pas lever la dégénérescence sur ces chemins, et de leur associer une longueur moyenne. Le désordre statique ainsi négligé devrait conduire, lors de l'affinement, à de fortes valeurs des variances  $\sigma_{10}^2$  et  $\sigma_{11}^2$ . Nous avons déjà montré que la valeur de  $\sigma_{10}^2$  n'avait pas d'influence sur le calcul de  $\chi(k)$ . Concernant le chemin 11, cette approximation interdit l'interprétation des paramètres structuraux qui lui sont attachés, mais permet toutefois de tenir compte de sa contribution.

En ce qui concerne les relations entre variances, le changement de géométrie des chemins 6, 6', 9 et 9' par rapport au modèle précédent devrait en toute rigueur interdire l'utilisation des expressions  $\sigma_6^2 = \sigma_9^2 = \sigma_4^2$  et  $\sigma_{6'}^2 = \sigma_{9'}^2 = \sigma_{4'}^2$ . Ces relations, qui permettent de limiter le nombre déjà important des paramètres à affiner, sont cependant supposées rester valides pour les chemins déformés. Les paramètres  $\sigma_5^2$  et  $\sigma_{10}^2$ , n'affectant pas les calculs, sont définis égaux à  $\sigma_1^2$ , comme dans les précédents modèles. Le modèle d'affinement finalement obtenu, tenant compte des déformations sur les axes Zr<sub>c</sub>-O1-(Zr/Ti), est présenté dans le tableau V-7.

Lors d'un premier essai d'affinement sur ce modèle, dans l'intervalle [1.14 – 4.52 Å] des TF ( $N_{ind} = 24.16$  points indépendants), les dix paramètres  $d_{Zr-Ba}$ ,  $d_{Zr-Ti}$ ,  $d_{Zr-O2}$ ,  $N_{Zr}$ ,  $\Theta_{Zr}$  et  $\Theta_{Ti}$ ,  $\sigma_3^2$ ,  $\sigma_4^2$ ,  $\sigma_{4'}^2$  et  $\sigma_{11}^2$  ont été ajustés. L'accord obtenu est bon, mais les paramètres  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$  sont alors affinés à des valeurs non physiques. Comme dans le modèle précédent, les paramètres jouant sur l'amplitude du signal dans l'intervalle en R [~ 3.4 – 3.9 Å] sont fortement corrélés. Cette fois-ci, cinq paramètres sont concernés :  $N_{Zr}$ ,  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$ , mais aussi  $\Theta_{Zr}$  et  $\Theta_{Ti}$ , qui jouent sur l'amplitude via la dépendance en  $\Theta$  des amplitudes effectives  $A_i(k,\Theta)$ {i = 6, 6', 9 et 9'}. De la même façon que pour le modèle n° 1, nous concluons qu'il est impossible de déterminer ces paramètres sans faire d'hypothèses sur la valeur de certains d'entre eux.

Nous commençons par tester la compatibilité du signal expérimental avec l'hypothèse d'une répartition aléatoire des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>. En réalisant un affinement sur la TF du  $k^2\chi(k)$  de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> à 300 K avec  $N_{Zr}$  fixé à la valeur 6x = 2.1, nous obtenons un bon accord, mais  $\sigma_4^2$  se stabilise à une valeur négative. Si l'on fixe alors ce paramètre à n'importe quelle valeur positive, la qualité de l'affinement s'en trouve dégradée. Le modèle où la diminution de la distance Zr-Zr est lié à un désalignement des atomes de Zr<sub>c</sub>, O1 et Zr n'est donc <u>pas</u> compatible avec l'hypothèse d'une répartition aléatoire des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>.

i	Chemin de diffusion	Ni	$R_i$	$\sigma_i^2$
1	Zr <sub>c</sub> <del>←</del> 01	6	d <sub>Zr-O1</sub>	$\sigma_1^2$
3	Zr <sub>c</sub> <table-cell-rows> Ba</table-cell-rows>	8	d <sub>Zr-Ba</sub>	$\sigma_3^2$
4	Zr <sub>c</sub> <del>← Z</del> r	N <sub>Zr</sub>	$2d_{Zr-O1}\cos(\Theta_{Zr}/2)$	$\sigma_4^2$
4'	Zr <sub>c</sub> <del>← →</del> Ti	$(6 - N_{Zr})$	$d_{Zr-Ti}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 4'}^{\scriptscriptstyle 2}$
5	$01 \xrightarrow{\leftarrow} Zr_c \longrightarrow 01$	6	$2d_{Zr-OI}$	$\sigma_5^2$
6	$Zr_{c} \xrightarrow{\bullet} O1 \longrightarrow Zr$	$2 N_{Zr}$	$d_{Zr-OI} \left(1 + \cos(\Theta_{Zr}/2)\right)$	$\sigma_4^2$
6'	$Zr_{c} \xrightarrow{\bullet} O1 \longrightarrow Ti$	2 (6 - N <sub>Zr</sub> )	$\frac{1}{2} \left( d_{Zr-O1} + d_{ZrTi} + \sqrt{d_{Zr-Ti}^2 - d_{Zr-O1}^2 \sin^2(\Theta_{Ti})} - d_{Zr-O1} \cos(\Theta_{Ti}) \right)$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 4'}^{\scriptscriptstyle 2}$
7	$01  Zr_c  01$	6	$2d_{Zr-OI}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 5}^{\scriptscriptstyle 2}$
8	Zr. 🗮 01	6	$2d_{Zr-Ol}$	$2\sigma_1^2$
9	Zr <sub>c</sub> ← O1 ← Zr	N <sub>Zr</sub>	$2d_{Zr-OI}$	$\sigma_4^2$
9'	Zr₀ ा → Ti	$(6 - N_{Zr})$	$d_{Zr-OI} [1-\cos(\Theta_{Ti})] + \sqrt{d_{Zr-Ti}^2 - d_{Zr-O1}^2 \sin^2(\Theta_{Ti})}$	$\sigma_{\scriptscriptstyle 4'}^{\scriptscriptstyle 2}$
10	Zr₀ ← 01	48	$\frac{1+\sqrt{2}+\sqrt{3}}{2}d_{Zr-O1}$	$\sigma_{10}^2$
11	Zr <sub>c</sub> ₩02	24	d <sub>Zr-O2</sub>	$\sigma_{\scriptscriptstyle 11}^{\scriptscriptstyle 2}$

<u>Tab. V-7</u>: Liste des chemins de diffusion utilisés pour l'analyse de l'EXAFS de BTZ. On note  $Zr_c$  l'atome de Zr absorbant le photon. Le chemin *i* est caractérisé par sa dégénérescence  $N_i$ , sa demi-longueur  $R_i$ , et la variance associée  $\sigma_i^2$ .

Afin de pousser plus loin notre analyse, nous avons supposé que les valeurs de  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$  dans les relaxeurs BTZ puissent être égales à la valeur de  $\sigma_4^2$  dans le composé de référence BaZrO<sub>3</sub>. Nous avons utilisé les valeurs données par l'expression *(III-18)*, dans laquelle la température d'Einstein a été fixée à 254 K (cf. §B1). Les valeurs de  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$  ont donc été fixées à 0.0021, 0.0024, 0.0030 et 0.0052 Å<sup>2</sup> aux températures 10, 90, 150 et 300 K respectivement. Les résultats de l'affinement mené dans cette hypothèse sont donnés dans le tableau V-8. Notons que la valeur de l'angle  $\Theta_{Ti}$ , influençant relativement peu les calculs, n'a pu être déterminée précisément : elle est tout au plus de 10°. L'accord entre les calculs et l'expérience peut être apprécié sur la figure V-15.



<u>Fig. V-15</u>: Module et partie imaginaire des TF des  $k^2 \chi(k)$  des relaxeurs BTZ à 300 K, et de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> à 10 K. Les points expérimentaux sont représentés avec leur meilleur affinement dans l'intervalle en *R* [1.14 – 4.52 Å] (lignes continues). Les valeurs des paramètres ajustés sont données dans le tableau V-8.

	BTZ35				BTZ30	BTZ25
	10 K	90 K	150 K	300 K	300 K	300 K
$d_{Zr-Ba}(\text{\AA})$	3.554 (7)	3.556 (7)	3.554 (7)	3.557 (7)	3.553 (7)	3.544 (7)
$\sigma_3^2(\text{\AA}^2)$	0.0037 (4)	0.0041 (4)	0.0048 (4)	0.0070 (4)	0.0068 (4)	0.0060 (4)
N <sub>Zr</sub>	3.3 (1.0)	3.4 (1.0)	3.4 (1.0)	3.4 (1.0)	3.1 (1.0)	2.7 (1.0)
$d_{Zr-Ti}(\text{\AA})$	4.06 (2)	4.07 (2)	4.06 (2)	4.07 (2)	4.07 (2)	4.07 (2)
$\Theta_{Zr}\left(^{\circ} ight)$	18 (5)	19 (5)	17 (5)	18 (5)	19 (5)	20 (5)
$\Theta_{Ti}$ (°)	[0 - 10]	[0 - 10]	[0 - 10]	[0 - 10]	[0 - 10]	[0 - 10]
$d_{Zr-O2}(\text{\AA})$	4.60 (4)	4.60 (4)	4.60 (4)	4.61 (4)	4.60 (4)	4.60 (4)
$\sigma_{11}^2(\text{\AA}^2)$	0.012 (5)	0.012 (5)	0.014 (5)	0.018 (5)	0.019 (5)	0.015 (5)
RF (%)	0.51	0.80	0.81	1.09	0.84	0.49

<u>Tab. V-8</u>: Valeurs des paramètres structuraux affinés dans l'intervalle en R [1.14 – 4.52 Å] pour les relaxeurs BaTi<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub> à 300 K, et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> à 10, 90, 150, et 300 K (Modèle d'affinement n° 2 : les atomes Zr<sub>c</sub>, O1 et Ti/Zr ne sont pas alignés). Le paramètre  $N_{Zr}$  a été affiné, les valeurs de  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_4'^2$ étant fixées (voir texte). Les incertitudes liées à l'affinement sont données entre parenthèses et portent sur les derniers chiffres. Les paramètres  $d_{Zr-O1}$  et  $\sigma_1^2$  ont été fixés aux valeurs déterminées dans l'intervalle [1.14 – 2.33 Å] (cf. §B2a). On rappelle les valeurs de  $\Delta E_0$  et  $S_0^2$  : 1.4 eV et 1 respectivement (cf. §B1). « RF » désigne le facteur d'accord défini au chap. III §C2.

Afin d'estimer la portée des erreurs liées à l'hypothèse de paramètres  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$  égaux au paramètre  $\sigma_4^2$  mesuré dans BaZrO<sub>3</sub>, des affinements similaires au précédent ont été réalisés pour tous les échantillons et à toutes les températures, ce pour plusieurs jeux de valeurs de  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_{4'}^2$ , pas forcément identiques, dans un intervalle de  $\pm$  0.0010 Å<sup>2</sup> autour de la valeur de  $\sigma_4^2$  dans BaZrO<sub>3</sub>. Lors de ces affinements complémentaires, les valeurs des paramètres  $\Theta_{Zr}$ ,  $N_{Zr}$  et  $d_{Zr-Ti}$  varient au plus de  $\pm$  1.5°,  $\pm$  0.2 et  $\pm$  0.01 Å respectivement, les valeurs des autres paramètres restant stables. En outre, les valeurs affinées de  $\Theta_{Zr}$  étant à la limite de l'intervalle de validité de l'équation (*V-1*), il faut prendre en compte une incertitude supplémentaire sur la détermination de cet angle : celle-ci peut être estimée à  $\pm$  1°. Les incertitudes reportées dans le tableau V-8 sont les incertitudes données par le code FEFFIT, augmentées des incertitudes liées aux approximations faites dans le modèle d'affinement. Remarquons que dans le cas de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, la valeur affinée de *N*<sub>Zr</sub> ne dépend pas de la température, ce qui fait physiquement sens puisque l'ordre chimique ne doit pas changer entre 10 et 300 K. Cette observation conforte donc *a posteriori* l'hypothèse d'une évolution en température identique des facteurs  $\sigma_4^2$  et  $\sigma_4^2$  dans les relaxeurs BTZ, et de  $\sigma_4^2$  dans BaZrO<sub>3</sub>.

Le nombre moyen d'atomes de Zr autour d'un Zr,  $N_{Zr}$ , s'établit à 2.7 dans BaTi<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>, 3.1 dans BaTi<sub>0.70</sub>Zr<sub>0.30</sub>O<sub>3</sub>, et 3.4 dans BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>. Bien que déterminées avec une barre d'erreur importante de  $\pm$  1, ces valeurs sont significativement supérieures à celles attendues dans le cas d'une distribution aléatoire des Zr et Ti : 1.5, 1.8 et 2.1 pour

x = 0.25, 0.30 et 0.35 respectivement. Ce résultat confirme la nécessité de considérer une ségrégation chimique pour expliquer les signaux expérimentaux au sein d'un modèle où les atomes Zr<sub>c</sub>, O1 et Zr peuvent se désaligner.

L'angle de déformation de la chaîne  $Zr_c$ -O1-Zr est affiné à une valeur d'environ 19°, indépendante de *x* et de la température aux incertitudes sur l'affinement près. Les chaînes  $Zr_c$ -O-Ti, moins déformées, sont caractérisées par un angle compris entre 0 et 10°. Ces résultats sont similaires à ceux qu'ont obtenu Levin *et al.* dans CaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [lev06].

La distance Zr-Zr, qui peut être calculée à partir des valeurs de  $\Theta_{Zr}$  et  $d_{Zr-OI}$ , s'établit aux alentours de 4.15 (± 0.04) Å pour tous les échantillons et à toutes les températures (la valeur importante de l'incertitude découle de l'incertitude sur  $\Theta_{Zr}$ ). La distance Zr-Ti, de l'ordre de 4.07 (± 0.02) Å, lui est inférieure de 0.08 Å. Dans ce modèle d'affinement comme dans le précédent, une déformation du réseau des sites B est donc mis en évidence dans les pérovskites BTZ. Il est également intéressant de calculer la distance Ti-O1, à partir des valeurs de  $\Theta_{Ti}$  et  $d_{Zr-Ti}$  : celle-ci est comprise entre 1.97 ± 0.03 Å (pour  $\Theta_{Ti} = 0^\circ$ ) et 1.99 ± 0.03 Å (pour  $\Theta_{Ti} = 10^\circ$ ). Ces valeurs sont comparables à la moyenne des deux distances Ti-O déterminées par l'analyse des fonctions de distribution de paires des relaxeurs BTZ : 1.91 et 2.13 Å. Enfin, notons que les incertitudes élevées sur les distances  $d_{Zr-Zr}$ ,  $d_{Zr-Ti}$ , et  $d_{Zr-O2}$  ne permettent pas de déceler leurs éventuelles variations en fonction de x et de T. La distance  $d_{Zr-Ba}$  augmente sensiblement avec le taux de substitution en Zr.

Comme dans le cas du modèle précédent, l'évolution de la variance associée à la distance Zr-Ba ( $\sigma_3^2$ ) en fonction de la température ne peut être reproduite à partir de l'expression *(III-18)*, ce qui met en évidence la présence de désordre statique sur les liaisons correspondantes.

*Résumé de la partie B2b* – Par l'analyse de la structure locale au-delà des premiers voisins oxygènes (O1) du Zr, nous avons mis en évidence que la distance Zr-Zr est inférieure au double de la distance Zr-O1 moyenne. Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer la diminution de la distance Zr-Zr par rapport à 2  $d_{Zr-O1}$ :

a) Les oxygènes O1 s'éloignent des segments  $Zr_c$ -Zr. La distance  $d_{Zr-O1}$  étant fixée, la distance Zr-Zr peut alors varier via l'angle formé par les trois atomes  $Zr_c$ , O1 et Zr (modèle n° 2).

b) Les oxygènes O1 restent alignés avec les atomes  $Zr_c$  et Zr. Les distances  $Zr_c$ -O1 et Zr-O1 sont alors supposées présenter les valeurs les plus faibles de la distribution statique des distances Zr-O1 (cf. §B2a) : la condition  $d_{Zr-Zr} \leq 2d_{Zr-O1}$  peut ainsi être obtenue. Cette hypothèse suppose qu'il y a corrélation entre la répartition des distances ZrO1 et la répartition chimique Zr/Ti (modèle n° 1).

Les modèles d'affinement 1 et 2 construits à partir de ces deux hypothèses permettent chacun d'obtenir de très bons accords entre calcul et expérience, ce avec des paramètres physiquement raisonnables. L'analyse de l'EXAFS au seuil *K* du Zr ne permet donc pas de privilégier l'une ou l'autre des hypothèses énoncées ci-dessus. Il est à souligner que les modèles 1 et 2 aboutissent aux mêmes valeurs des distances Zr-Ba, Zr-Zr, Zr-Ti, et Zr-O2 (aux incertitudes près). En particulier, la distance Zr-Ti est trouvée inférieure de 0.07 Å environ à la distance Zr-Zr. Les deux modèles s'accordent également sur la présence de désordre statique sur la distance Zr-Ba.

Enfin, notons que les données expérimentales analysées suivant l'hypothèse (*a*) ne sont pas compatibles avec une répartition aléatoire des cations  $Ti^{4+}$  et  $Zr^{4+}$ , et suggèrent l'existence d'une ségrégation chimique (présence de régions riches en Zr / riches en Ti). En revanche, les données expérimentales analysées suivant l'hypothèse (*b*) sont compatibles avec une répartition aléatoire des cations  $Ti^{4+}$  et  $Zr^{4+}$ , ou bien encore avec une faible ségrégation chimique. En l'absence d'arguments pour exclure l'un des deux modèles 1 ou 2, on ne peut donc conclure sur l'existence d'une ségrégation chimique dans les relaxeurs BTZ.

### C.Mise en relation des résultats

Dans cette partie, les caractéristiques de la structure locale des relaxeurs BTZ sont discutées et mises en relation. Dans un premier temps, les éléments de cette structure locale sont mis en regard de la structure moyenne cubique donnée par la diffraction : la figure V-16 propose la comparaison des distances interatomiques  $d_{Zr-O1}$ ,  $d_{Zr-Ba}$ ,  $d_{Zr-Ti}$  et  $d_{Zr-Zr}$  mesurées dans les relaxeurs BTZ à 300 K par EXAFS et par diffraction des rayons X.

Dans la structure pérovskite cubique des relaxeurs BTZ et de BaZrO<sub>3</sub> telle que déterminée par la diffraction, les distances  $d_{Zr-O1}$ ,  $d_{Zr-Ba}$ , et  $d_{(Zr/Ti)-(Zr/Ti)}$  peuvent être estimées à partir du paramètre de maille cubique, selon a/2,  $a\sqrt{3}/2$ , et a, respectivement. Le paramètre de maille a suivant une loi de Vegard (cf. Chap. I §B4c), ces distances interatomiques augmentent linéairement avec le taux de substitution en Zr. Sur la figure V-16, on constate que la mesure des distances par EXAFS donne des résultats significativement différents des précédents dans les relaxeurs BTZ : les distances entre le Zr et ses atomes voisins ne peuvent donc être décrites de façon satisfaisante dans l'hypothèse d'une périodicité parfaite des positions atomiques associée à l'analyse des pics de Bragg. Autrement dit, il existe des distorsions locales par rapport à la structure pérovskite cubique dans les relaxeurs BTZ, dont la longueur de corrélation est nulle ou trop faible pour modifier l'arrangement des pics de Bragg.



<u>Fig. V-16</u>: Evolution des distances (*a*) Zr-O, (*b*) Zr-Ba, (*c*) Zr-Ti et (*d*) Zr-Zr avec le taux de Zr, *x*. Les valeurs déduites des expériences de diffraction sont représentées par des croix. Les distances Zr-O, Zr-Ba et (Zr/Ti)-(Zr/Ti) sont calculées à partir des expressions a/2,  $a\sqrt{3}/2$  et *a* respectivement, où *a* est le paramètre de maille cubique des relaxeurs BTZ (cf. Chap. I §B4c). Les valeurs issues de l'analyse par EXAFS dans l'intervalle en *R* [1.14 – 2.33 Å] dans les relaxeurs BTZ (§B2a) sont représentées à l'aides de triangles ; les valeurs issues de l'analyse de l'EXAFS dans l'intervalle en *R* [1.14 – 4.52 Å] dans BaZrO<sub>3</sub> (§B1) sont représentées à l'aide de losanges. Les cercles et les carrés correspondent à l'analyse des relaxeurs BTZ dans l'intervalle [1.14 – 4.52 Å], dans le cadre du modèle d'affinement n° 1 (Zr<sub>c</sub>, O1 et Ti/Zr alignés, §B2b1) et dans le cadre du modèle d'affinement n° 2 (Zrc, O1 et Ti/Zr non alignés, §B2b2) respectivement. Les distances obtenues par EXAFS et diffraction des X sont similaires uniquement dans BaZrO<sub>3</sub>.

L'octaèdre formé par les premiers voisins oxygènes du Zr est caractérisé par une distance Zr-O indépendante de x et égale à celle mesurée dans BaZrO<sub>3</sub>. Dans les relaxeurs BTZ, la liaison Zr-O, rigide, ne s'accommode donc pas à la structure cristallographique, et présente des valeurs de 3.1 à 3.6 % supérieures à la distance moyenne entre le site (Zr/Ti) et l'un des oxygènes.

Les distances Zr-Zr mesurées dans les relaxeurs BTZ sont inférieures à la même distance mesurée dans BaZrO<sub>3</sub>, et ne sont supérieures que d'au plus 2.6 % par rapport aux distances moyennes (Zr/Ti)-(Zr/Ti) données par la diffraction. Cet accord par rapport à la structure observée à longue portée, meilleur que dans le cas des liaisons Zr-O, peut s'expliquer par deux mécanismes structuraux : (*i*) la déformation des liaisons Zr-O, peut (*ii*) la juxtaposition de deux liaisons Zr-O1 plus courtes que la distance Zr-O moyenne (une légère dispersion des distances Zr-O autour de la valeur ~ 2.10 Å a pu être démontrée).

Chacune des deux hypothèses énoncées ci-dessus implique une déformation de l'octaèdre. Dans le cas (*i*), l'analyse de l'EXAFS a été conduite dans l'hypothèse de liaisons Zr-O-Zr et Zr-O-Ti déformées, les distances Zr-O étant fixées à la valeur moyenne 2.10 Å. Les angles Zr-O-Zr, évalués à environ 161° pour tous les relaxeurs BTZ étudiés, sont inférieurs d'au moins 10° aux angles Zr-O-Ti : les octaèdres ZrO<sub>6</sub> sont donc déformés au gré de leur environnement chimique (configuration Zr/Ti). Dans le cas (*ii*), les liaisons Zr-O-Zr et Zr-O-Ti sont supposées rester rectilignes. Les distances Zr-O formant une chaîne Zr-O-Zr doivent alors prendre des valeurs inférieures à la valeur moyenne de 2.10 Å. Etant donnée la distribution statique des distances Zr-O, d'environ  $\pm$  0.03 Å autour de la valeur moyenne (cf. §B2a), cela implique que les distances Zr-O appartenant à une chaîne Zr-O-Ti soient supérieures ou égales à la distance Zr-O moyenne. Dans ce cas, les longueurs des liaisons Zr-O au sein d'un octaèdre ZrO<sub>6</sub> changent selon la nature du cation (Ti<sup>4+</sup> ou Zr<sup>4+</sup>) se trouvant au-delà de l'oxygène.

Pour tous les relaxeurs BTZ étudiés, les distances Zr-Ti obtenues par l'analyse de l'EXAFS sont inférieures aux distances Zr-Zr d'environ 0.09 Å. La cause principale à cette évolution est vraisemblablement la différence entre les valeurs moyennes de  $d_{Zr-O}$  (2.10 Å) et de  $d_{TiO}$  (2.02 Å d'après l'étude par diffusion des neutrons), ces deux distances étant à la base de la construction des liaisons Zr-O-Zr et Zr-O-Ti.

Nous nous intéressons maintenant à la nature du désordre statique mis en évidence sur la distance Zr-O dans les relaxeurs BTZ. Dans la partie B2a de ce chapitre, nous avons montré que la variance associée à cette distance comporte une composante statique  $\sigma_{stat}^2 = 0.0007 \text{ Å}^2$ . D'après la définition première de la variance intervenant dans la formule de l'EXAFS (cf. chap. III §A5), le terme  $\sigma_{stat}^2$  décrit une distribution statique gaussienne des distances : ainsi, nous estimé la largeur de la distribution statique des distances Zr-O par le calcul de la largeur totale à mi-hauteur d'une gaussienne de variance  $\sigma_{stat}^2 : 2\sqrt{2\ln(2)\sigma_{stat}^2} = 0.06 \text{ Å}$ . En pratique,

la variance  $\sigma_{stat}^2$  peut décrire de toutes autres distributions de distances, discrètes ou continues, tant que leur largeur reste petite. Dans les relaxeurs BTZ, la distribution des distances Zr-O au sein des octaèdres ZrO<sub>6</sub> correspond à une déformation de l'octaèdre, et éventuellement à un déplacement du barycentre des oxygènes O<sup>2-</sup> par rapport au cation Zr<sup>4+</sup>. Du point de vue des propriétés diélectriques de BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, il est intéressant de déterminer quel peut être ce déplacement, pour pouvoir discuter de ses effets sur la polarisation locale.

Dans ce but, nous avons calculé pour  $R \le 2.5$  Å les TF des signaux EXAFS correspondant à un atome de Zr situé dans un octaèdre d'oxygène régulier, et déplacé de différentes quantités dans les directions [100], [110], ou [111] de la maille pérovskite cubique. Pour ces calculs, nous avons associé aux chemins de diffusion une variance simulant les effets de l'agitation thermique, égale à 0.0029 Å<sup>2</sup> (valeur mesurée dans le composé de référence BaZrO<sub>3</sub> à 10 K). Lorsque le Zr n'est pas déplacé dans l'octaèdre régulier, les six distances Zr-O sont égales : il n'y a donc pas de désordre statique. Lorsque le Zr est déplacé, les six distances Zr-O n'ont plus la même longueur : un déplacement suivant la direction [100] donne lieu à une distance courte, quatre distances moyennes et une distance longue ; suivant [110] on obtient deux distances courtes, deux distances moyennes et deux distances longues; suivant [111] trois distances courtes et trois distances longues. Dans ces derniers cas de figure, il existe une dispersion statique des distances Zr-O. La figure V-17 montre l'évolution des TF des signaux EXAFS calculés pour différentes valeurs de déplacement du Zr suivant [111] par rapport au centre de son octaèdre. Pour des valeurs de déplacement d inférieures à 0.05 Å, le pic compris entre 0 et 2.5 Å reste similaire à celui que l'on obtient pour un déplacement nul : le désordre statique se traduit alors par un amortissement croissant du pic lorsque d augmente, similaire à celui observé entre les TF expérimentales de BaZrO<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>. Pour des valeurs de d supérieures à 0.05 Å, le pic change complètement de physionomie. Pour d =0.086 Å par exemple, on observe deux maxima sur la TF entre 0 et 2.5 Å, correspondant aux distances Zr-O courte et longue crées par le déplacement suivant [111].



<u>Fig. V-17</u>: TF des  $k^2\chi(k)$  simulés à partir d'un octaèdre régulier ZrO<sub>6</sub> dans lequel le Zr se déplace de diverses quantités *d*, vers l'une des faces de cet octaèdre. Ce déplacement donne lieu à une distribution statique des distances Zr-O, formée de deux pics distincts (trois distances courtes – trois distances longues). On constate que le module de la TF lié aux distances Zr-O ne laisse apparaître cette forme que pour des déplacements *d* supérieurs à 0.05 Å. Les déplacements de valeur inférieure se traduisent par un l'amortissement d'un pic unique.

Afin de chiffrer la valeur du déplacement qui serait associée à un  $\sigma_{stat}^2$  de 0.0007 Å<sup>2</sup>, nous avons affiné un chemin de rétrodiffusion de dégénérescence six (modèle d'affinement choisi dans la partie B2a) sur les TF des signaux calculés précédemment. Pour les plus faibles valeurs de déplacement du Zr, les distributions discrètes de distances Zr-O peuvent être prises en compte via une augmentation de la variance d'une valeur  $\sigma_{stat}^2$  par rapport à la valeur 0.0029 Å<sup>2</sup> représentant les effets de l'agitation thermique. L'évolution de  $\sigma_{stat}^2$  en fonction du déplacement du Zr est donnée sur la figure V-18 : la valeur  $\sigma_{stat}^2 = 0.0007$  Å<sup>2</sup> correspond à un déplacement du Zr de 0.046 Å dans les directions [100] ou [110], ou bien de 0.022 Å dans la direction [111]. Ainsi dans le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, le déplacement du cation Zr<sup>4+</sup> par rapport au centre de son octaèdre est au plus de l'ordre de quelques centièmes d'Å. Si l'on rappelle que le déplacement du Ti dans le même échantillon est similaire à celui de BaTiO<sub>3</sub> (cf. chaps. IV et VI), c'est-à-dire d'environ 0.185 Å, on peut conclure que la polarisation locale sur le site substitué est essentiellement le fait du Ti.



<u>Fig. V-18</u>: Variance liée à la distribution statique des distances Zr-O, en fonction du déplacement du Zr dans un octaèdre supposé régulier. Dans un premier temps, les TF des signaux EXAFS ont été calculées en tenant compte de la distribution des distances Zr-O découlant du déplacement du Zr, la variance liée à chaque liaison Zr-O étant fixée à la valeur mesurée dans BaZrO<sub>3</sub> à 300 K : les six voisins O du Zr ne sont alors pas équivalents. Ensuite, ces TF ont servi de base pour un affinement avec un seul chemin de rétrodiffusion : les six voisins O du Zr sont considérés comme équivalents et situés à une même distance moyenne du Zr. Cette approximation, utilisée dans modèle d'affinement présenté dans la partie II1a de ce chapitre, conduit alors à une augmentation de la variance associée aux liaisons Zr-O, notée  $\sigma_{stat}^2$ . Cette augmentation est d'autant plus importante que le déplacement du Zr est important.

En conclusion de ce chapitre - L'analyse de l'EXAFS au seuil *K* du Zr dans les relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (BTZ) révèle que la distance moyenne entre le Zr et ses six premiers oxygènes voisins est indépendante de *x* et égale à celle mesurée dans le composé extrême  $BaZrO_3$  (~ 2.10 Å). Etant donné que le paramètre de maille donné par la diffraction varie linéairement avec *x*, les liaisons Zr-O peuvent en bonne approximation être considérées comme des unités rigides ne s'accommodant pas à la structure moyenne. Ce résultat confirme les conclusions de l'étude par diffusion des neutrons (cf. chap. IV).

Toutefois, une faible dispersion statique des distances Zr-O au sein des octaèdres ZrO<sub>6</sub> peut être mise en évidence dans les relaxeurs BTZ. Les unités ZrO<sub>6</sub> présentes dans les relaxeurs BTZ diffèrent donc légèrement d'un octaèdre d'oxygènes régulier dans lequel le Zr se trouverait au centre. Les distorsions par rapport à la forme régulière sont soit une déformation de la cage d'oxygènes, soit un déplacement du Zr hors du centre de cette cage ; nous estimons la valeur maximale d'un éventuel déplacement du cation  $Zr^{4+}$  par rapport au centre de son octaèdre à ~ 0.05 Å dans les relaxeurs BTZ, pour toute température comprise entre 10 et 300 K. Cette valeur est inférieure à l'amplitude des déplacements du Ti<sup>4+</sup> (~ 0.18 Å) déduite des fonctions de distribution de paires neutroniques dans les mêmes échantillons à 300 K (cf. chap. IV). Ainsi, le Zr ne joue vraisemblablement pas un rôle important sur la polarisation locale dans les relaxeurs BTZ de par ses déplacements.

Il est à noter que l'étude par diffusion des neutrons n'avait pas permis de déceler la dispersion statique des distances Zr-O. En fait, la superposition des contributions Zr-O et Ti-O sur les fonctions de distribution de paires ne permet pas d'observer le faible élargissement du pic Zr-O dans les relaxeurs BTZ par rapport à BaZrO<sub>3</sub>. Insistons également sur le fait qu'une analyse en température est indispensable pour identifier sans ambiguïtés l'origine (thermique ou statique) d'une augmentation de la variance associée à une distance interatomique.

L'analyse présentée dans ce chapitre a permis d'estimer les distances séparant le Zr de ses quatre premiers voisins (O, Ba, et Ti/Zr). Les valeurs des distances Zr-Ti et Zr-Zr nous seront particulièrement utiles pour caractériser le lien entre les octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub>, dont les dimensions diffèrent de façon importante (cf. chap. IV). En revanche, l'EXAFS ne permet pas de déterminer précisément le nombre moyen de Zr voisins d'un Zr dans les relaxeurs BTZ : les données expérimentales sont compatibles avec soit une répartition aléatoire des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>, soit avec une ségrégation de ces cations.

Notons enfin que dans le relaxeur  $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$ , l'environnement des Zr reste remarquablement stable dans le domaine de température [10 - 300 K].

# **Chapitre VI**

## Analyse du XANES au seuil K du Ti

Dans les pérovskites ATiO<sub>3</sub>, la partie XANES du spectre d'absorption au seuil *K* du Ti présente une structure fine très riche, due notamment à la faible largeur du niveau énergétique *Is* de l'atome de Ti (0.94 eV). L'origine de cette structure fine et sa dépendance par rapport à la structure locale sont discutées dans la partie A de ce chapitre, sur la base de travaux déjà existants dans la littérature. Nous présentons ensuite les spectres d'absorption de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.05, 0.20, 0.35) au seuil *K* du Ti, mesurés en mode transmission à 300 K et en mode fluorescence à 10, 90, 150 et 300 K (partie B). Dans la partie C, nous proposons une simulation de l'avant-seuil et de la montée du seuil d'absorption dans BaTiO<sub>3</sub>. Le modèle de structure locale correspondant est ensuite modifié selon trois axes liés à la physique de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ) : substitution Ti/Zr, évolution de l'amplitude du déplacement du Ti avec *x*, et perte de la corrélation des déplacements du Ti lorsque *x* augmente.

# A.XANES au seuil K du Ti dans les pérovskites ATiO<sub>3</sub> : état de l'art

La figure VI-1 présente la partie XANES des spectres d'absorption X normalisés de PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> et EuTiO<sub>3</sub> à 300 K, au seuil *K* du Ti. Dans ce cas, les photons provoquent des transitions électroniques de l'état *Is* du Ti vers des états vacants de symétrie *p* (transition dipolaire) ou *d* (transition quadrupolaire) {cf. chap. III § A.2}. D'une façon générale, les transitions dues à des photons de faible énergie se font vers des états à fort caractère atomique ; l'énergie de transition augmentant, les états d'arrivée se trouvent de plus en plus délocalisés (états de bande). Ainsi PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> et EuTiO<sub>3</sub>, comme toutes les pérovskites ATiO<sub>3</sub>, possèdent des structures de seuil similaires à basse énergie, constituées de trois pics notés A, B et C (Fig. VI-1) [ved98]. Dans cette partie, nous verrons que les transitions électroniques associées à ces pics impliquent les états *3d* des atomes de Ti, dont la dégénérescence est levée par l'environnement octaédrique d'oxygènes. Pour des énergies de transition supérieures, les spectres XANES des pérovskites ATiO<sub>3</sub> ne présentent plus de similarité (Fig. VI-1) : la structure en bandes électroniques dépend en effet du recouvrement d'un grand nombre d'orbitales atomiques, donc de la structure de chaque composé.



<u>Fig. VI-1 (d'après [rav98])</u> : Spectres d'absorption normalisés des pérovskites PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> et EuTiO<sub>3</sub> à 300 K. A cette température, PbTiO<sub>3</sub> et BaTiO<sub>3</sub> se trouvent dans leur phase ferroélectrique [nel85,kwe93], et se caractérisent par un fort déplacement du cation  $Ti^{4+}$  par rapport au centre de son octaèdre : le Ti est en position non-centrosymétrique. Dans la pérovskite cubique EuTiO<sub>3</sub> [bro53] en revanche, les Ti se trouvent au centre d'octaèdres réguliers, à une position coïncidant avec un centre de symétrie.

La nature des transitions à l'origine des pics A, B et C sur les spectres d'absorption X au seuil K du Ti dans les pérovskites  $ATiO_3$  a déjà fait l'objet de plusieurs travaux. Les variations d'absorbance à basse énergie ont pu être reproduites par des calculs en mode *Full Multiple Scattering* (cf. chap. III §A3) [ved98,kra06], mais aussi par des calculs de structure de bande [yam05] ou d'orbitales moléculaires [fuj04]. L'origine des transitions B et C est encore discutée, et apparaît différente selon la méthode utilisée. Dans la suite, nous nous appuyons sur les résultats obtenus par Vedrinskii *et al.* [ved98], qui ont réalisé l'étude la plus complète de la structure du seuil à basse énergie.

Les pics A et B, situés aux plus basses énergies, correspondent à des transitions vers les premiers états libres du Ti absorbant le photon : les niveaux 3d. Ces niveaux, dégénérés dans un atome isolé, sont scindés en deux groupes notés  $t_{2g}$  et  $e_g$  lorsque l'atome occupe un site octaédrique (effets de champ cristallin). La figure VI-2 rappelle la dépendance angulaire des cinq orbitales d à considérer dans ce cas :  $d_{xy}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{zy}$ ,  $d_{3z^2-r^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ . Dans la structure pérovskite, l'atome de Ti est entouré de six anions O<sup>2-</sup> placés sur les axes x, y, et z : du fait de la répulsion coulombienne, l'énergie associée aux orbitales  $d_{3z^2-r^2}$  et  $d_{x^2-y^2}$  pointant dans les directions  $\pm x$ ,  $\pm y$ , ou  $\pm z$  (orbitales  $e_g$ ) est plus élevée que pour les trois autres orbitales (orbitales  $t_{2g}$ ). Les pics A et B correspondent donc à des transitions vers les niveaux  $3d(t_{2g})$  et  $3d(e_g)$  {<sup>1</sup>}, respectivement. Notons que les règles de sélection imposent que ces transitions  $1s \rightarrow 3d(t_{2g} \text{ ou } e_g)$  soient quadrupolaires. Dans toutes les pérovskites ATiO<sub>3</sub>, l'écart d'énergie entre les deux pics est d'environ 2 eV.



<u>Fig. VI-2</u>: Dépendance angulaire des orbitales d, dégénérées en énergie, d'un atome isolé. Celles-ci sont réparties en deux groupes  $t_{2g}$  et  $e_g$  lorsqu'elles sont soumises à un champ cristallin de symétrie octaédrique. En tenant compte des états de spin, la dégénérescence des niveaux  $t_{2g}$  est de 6, celle des niveaux  $e_g$  est de 4.

La probabilité de transition quadrupolaire vers les niveaux  $t_{2g} / e_g$  du Ti est proportionnelle aux dégénérescences correspondant à ces niveaux. Etant donnés les six états électroniques  $t_{2g}$  et les quatre états  $e_g$ , le rapport de l'aire des pics A et B,  $I_A/I_B$ , devrait donc être égal à 3/2 dans toutes les pérovskites ATiO<sub>3</sub>. Or, la figure **VI-1** montre qu'il n'en est rien. En particulier, les pérovskites dans lesquelles le Ti est déplacé par rapport au centre de son octaèdre (PbTiO<sub>3</sub> [nel85], BaTiO<sub>3</sub> [kwe93]) présentent un pic B très proéminent, en contraste avec les pérovskites dans lesquelles le Ti n'est pas déplacé (EuTiO<sub>3</sub> [bro53], mais aussi SrTiO<sub>3</sub> et CaTiO<sub>3</sub> [koo83,sas87]) [ved98]. Pour expliquer cette observation, il a été proposé que le déplacement du Ti dans son octaèdre soit associé à une reconstruction des états électroniques par combinaison linéaire de ses états 3d et 4p (hybridation p-d au sein de

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Dans le cas des pérovskites ferroélectriques ATiO<sub>3</sub>, le déplacement du Ti s'accompagne toujours d'une légère déformation de son octaèdre d'oxygènes. Les effets de ces déformations peuvent être traités en perturbation de l'hamiltonien de champ cristallin octaédrique, et conduisent à une levée de la dégénérescence des niveaux  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Les écarts énergétiques alors obtenus entre les niveaux issus de  $t_{2g}$  ou  $e_g$  sont en fait très faibles, et indécelables par la sonde XANES du fait de la résolution limitée.

l'atome de Ti), autorisant ainsi les transitions dipolaires à l'énergie des niveaux 3d du Ti absorbeur. En fait, ces états hydridés *p-d* permettent de former des liaisons à caractère covalent avec les oxygènes voisins, par recouvrement avec leurs orbitales 2p. Or, il a été montré que l'établissement de liaisons covalentes est nécessaire à la stabilisation d'un déplacement du Ti [coh92]. A l'inverse, dans la situation où le Ti n'est pas déplacé dans son octaèdre, sa position coïncide avec un centre d'inversion : la densité de charge devant être compatible avec cet élément de symétrie, la combinaison linéaire des fonctions d'ondes atomiques 3d (paires) et 4p (impaires) est interdite. Par leurs calculs, Vedrinskii *et al.* ont montré que l'hybridation *p-d* implique principalement les états 3d ( $e_g$ ) du Ti, sans toutefois pouvoir en donner la cause. Ainsi, le pic A est en bonne approximation dû à une transition purement quadrupolaire vers les niveaux 3d ( $t_{2g}$ ) du Ti absorbeur, tandis que le pic B correspond à deux transitions : (1) une transition quadrupolaire vers les niveaux 3d ( $e_g$ ) de l'atome de Ti absorbeur, et (2) une transition dipolaire autorisée lorsque le Ti se déplace dans sa cage octaédrique, suite à l'hybridation des orbitales 3d ( $e_g$ ) et 4p du Ti absorbeur.

Vedrinskii *et al.* ont montré que l'intensité de la composante dipolaire du pic B est proportionnelle au carré de l'amplitude du déplacement du Ti  $(I_B^{dip} \propto d_0^2)$ , en généralisant des calculs où le Ti est déplacé suivant l'axe *z* de son octaèdre (Fig. **VI-2**) [ved98]. Dans la partie C de ce chapitre, nous montrerons que cette relation est également vérifiée dans le cas d'un déplacement suivant l'une des faces de l'octaèdre, ce qui correspond à la situation rencontrée dans BaTiO<sub>3</sub> et BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (cf. chap. IV). Ce résultat est particulièrement intéressant, car il permet en principe une détermination quantitative de l'amplitude du déplacement du Ti à partir du spectre XANES, au-delà de son interprétation en termes de densité d'états.

Enfin, notons que le temps de transit du photoélectron (~  $10^{-15}$  s) est tel que le XANES est sensible à la valeur du déplacement <u>instantané</u> du Ti. Celui-ci comprend une composante statique ( $d_0$ ), mais aussi une composante liée à l'agitation thermique. Ainsi, même dans les pérovskites ATiO<sub>3</sub> ne présentant pas de déplacement statique du Ti ( $d_0 = 0$ ), une faible contribution dipolaire peut être observée sur le pic B (voir Fig. VI-1 dans le cas de EuTiO<sub>3</sub>). En pratique, il est très difficile de séparer la part d'intensité du pic B liée à l'agitation thermique de celle liée au déplacement statique. Etant donnés les ordres de grandeurs, on peut cependant affirmer qu'une forte intensité du pic B permet de mettre en évidence un déplacement statique du Ti dans son octaèdre.

Le pic C est attribué à une transition dipolaire vers des états à l'énergie des niveaux  $3d(e_g)$  des Ti voisins de l'absorbeur. Cette transition est autorisée par « effet de bande », les orbitales 1s du Ti absorbeur et  $3d(e_g)$  des Ti voisins se recouvrant [ved98]. Remarquons qu'il existe un écart énergétique entre les niveaux  $3d(e_g)$  du Ti absorbeur (représentés par le pic B) et les niveaux  $3d(e_g)$  des Ti voisins (représentés par le pic C). En fait, suite à l'ionisation en couche K, le Ti absorbeur présente un état 1s vide (trou de cœur), le différenciant des Ti voisins. Les états électroniques du Ti absorbeur se reconstruisent alors de façon à écranter la charge liée au trou de cœur, ce qui se traduit par une diminution globale de l'énergie des

niveaux atomiques. Dans les pérovskites  $ATiO_3$ , la diminution d'énergie des niveaux *3d* du Ti absorbeur en présence du trou de cœur peut être évaluée à environ 4 eV, valeur de l'écart énergétique entre les pics B et C sur les spectres expérimentaux.

Expérimentalement, on n'observe pas de pic qui correspondrait à une transition par effet de bande vers les niveaux  $3d(t_{2g})$  des Ti voisins de l'absorbeur. En fait, dans les pérovskites ATiO<sub>3</sub> cubiques telle EuTiO<sub>3</sub>, les calculs montrent que l'effet de bande sur les niveaux  $3d(t_{2g})$  ne peut exister, car les orbitales 1s du Ti absorbeur et  $3d(t_{2g})$  des Ti voisins ne se recouvrent pas. Toutefois, en présence de distorsions par rapport à la maille cubique, une transition dipolaire de faible probabilité est prédite vers les niveaux  $3d(t_{2g})$  des Ti voisins [ved98]. Dans ce cas, le pic correspondant, noté C', devrait apparaître ~ 2 eV au-dessus du pic B. En pratique, le pic C' ne peut être distingué sur les spectres expérimentaux si son intensité est trop faible, à cause de la largeur importante du pic B voisin (c'est le cas dans PbTiO<sub>3</sub> et BaTiO<sub>3</sub>, cf. Fig. VI-1).

Le tableau VI-1 résume l'origine des pics d'absorption A, B, C' et C du XANES des pérovskites  $ATiO_3$  au seuil *K* du Ti, selon [ved98].



<u>Tableau VI-1</u> : Interprétation des quatre premiers pics d'absorbance au seuil K du Ti dans les pérovskites ATiO<sub>3</sub>. Le signe -- indique une transition absente ou négligeable. L'atome de Ti absorbeur est noté Ti\*, et ses six premiers voisins Ti1. Rappelons que le pic C' ne peut être observé expérimentalement en raison de la résolution limitée.

## **B.**BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> : spectres XANES expérimentaux

La figure **VI-3a** présente la partie XANES des spectres d'absorption normalisés de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.05, 0.20, 0.35) au seuil *K* du Ti, à 300 K. Le spectre d'absorption de BaTiO<sub>3</sub> que nous obtenons présente les mêmes caractéristiques que les spectres précédemment publiés sur ce composé [rav98,iti06] : trois pics (A, B et C) à basse énergie, suivis d'un plateau d'absorbance et de deux importantes contributions dans la montée du seuil. Lorsque le taux de substitution en Zr augmente, les spectres évoluent continûment : les variations de l'absorbance avec *x*, faibles, peuvent être mieux appréciées sur les figures **VI-3b** et **VI-3c**.



<u>Fig. VI-3</u> : *(a)* Spectres d'absorption de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.05, 0.20, 0.35) à 300 K. Ces données ont été mesurées en mode transmission et normalisées selon la méthode exposée au §C1 du chapitre III. Les lignes pointillées délimitent les zones en énergie correspondant aux pics A, B, C et les deux suivants. Les flèches indiquent le sens des x croissants. Notons que le décalage du spectre de BaTiO<sub>3</sub> vers les hautes énergies par rapport à la figure VI-1 est dû à une calibration en énergie du monochromateur différente dans l'expérience de Ravel *et al.* et la notre. *(b)* Agrandissement correspondant à la partie basse énergie des spectres d'absorption. Les flèches indiquent le sens des x croissants. *(c)* Spectres différence obtenus en retranchant l'absorbance de BaTiO<sub>3</sub> à l'absorbance de BTZ (x = 0.05, 0.20, 0.35).

La figure **VI-3b** propose un agrandissement des spectres d'absorption dans la région des basses énergies. On remarque sur cette figure que l'intensité du pic C diminue lorsque le taux de Zr augmente ; parallèlement, un nouveau pic apparaît à ~ 4978 eV, d'intensité croissante avec x. Ces évolutions sont semblables à celles relevées par Ravel *et al.* sur les spectres de la solution solide  $PbTi_{1-x}Zr_xO_3$  en fonction de x [rav95-2]. La diminution d'amplitude du pic C est directement liée à la diminution du nombre de Ti voisins autour du Ti absorbeur. Par ailleurs, l'hypothèse naturelle pour expliquer l'apparition du pic à ~ 4978 eV est une transition électronique vers des niveaux associés aux Zr voisins du Ti absorbeur. Etant données les configurations électroniques similaires des cations Ti<sup>4+</sup> ([Ar] $3d^{0}4s^{0}$ ) et Zr<sup>4+</sup> ([Kr] $4d^{0}5s^{0}$ ), cette transition pourrait avoir une origine analogue à celle du pic C, et correspondrait alors à une transition dipolaire vers les états 4d des Zr voisins du Ti absorbeur, autorisée par effet de bande. Dans cette hypothèse, on peut comprendre que le pic supplémentaire apparaisse à une énergie supérieure par rapport à celle du pic C, l'énergie des orbitales 4d du Zr étant plus importante que l'énergie des orbitales 3d du Ti. Les calculs présentés dans la partie C2 confirmeront cette attribution.

Toujours sur la figure **VI-3b**, on constate que le pic B reste très intense, ce quel que soit le taux de substitution en Zr. Ainsi, la simple interprétation qualitative des spectres suggère que le déplacement du Ti est similaire dans BaTiO<sub>3</sub> et dans les compositions de BTZ, quelles que soient leurs propriétés diélectriques : ferroélectriques (x = 0.05, 0.20) ou relaxeur (x = 0.35). La figure **VI-3c** présente les différences entre les spectres de BTZ (x = 0.05, 0.20, 0.35) et de BaTiO<sub>3</sub>. Cette figure permet de relever une diminution de 5 % de l'amplitude du pic B dans le relaxeur Ba Ti<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> par rapport à BaTiO<sub>3</sub>. Toutefois, cet effet est du même ordre de grandeur que les incertitudes liées à la normalisation des spectres.

La partie haute énergie des spectres évolue également avec le taux de Zr. Ainsi, la contribution située à ~ 4981 eV diminue de 12 % en amplitude lorsque la valeur de x augmente dans l'intervalle [0-0.35].

Enfin, la « raie blanche » observée aux alentours de 4987 eV semble se décaler vers les basses énergies lorsque *x* augmente. Cependant, la forme et l'amplitude de cette raie sont directement affectées par le choix de la ligne de base après seuil ( $E_0 = 4985.6$  eV) et dans le cas de BTZ au seuil *K* du Ti, cette tâche est rendue difficile par la proximité du seuil L<sub>III</sub> du Ba. Les évolutions de la raie blanche ne pourront et ne devront donc pas être interprétées.

La figure VI-4 montre que les spectres de BaTiO<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> n'évoluent pas dans la gamme de températures [10 – 300 K], hormis au niveau de la raie blanche à  $\sim$  4987 eV. Cependant, comme dans le cas des spectres présentés en figure VI-3, ces évolutions pourraient être liées à l'instabilité de la ligne de base. Les mêmes observations peuvent être faites sur les spectres de BaTi<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.80</sub>Zr<sub>0.20</sub>O<sub>3</sub>.



<u>Fig. VI-4</u> : Spectres d'absorption de *(a)* BaTiO<sub>3</sub> et *(b)* BaTiO<sub>3</sub>O<sub>3</sub> mesurés à 10 K, 90 K, 150 K et 300 K. Ces données ont été acquises en mode fluorescence et normalisées selon la méthode exposée au C1 du chapitre III. Le décalage du spectre de BaTiO<sub>3</sub> vers les hautes énergies par rapport à la figure VI-1 est dû à une calibration en énergie du monochromateur différente dans l'expérience de Ravel *et al.* et la notre.

En comparant les figures VI-3 et VI-4, on peut remarquer que les intensités relatives diffèrent selon le mode d'acquisition des données (transmission ou fluorescence). Pour expliquer cela, il nous faut rappeler que le rapport de l'intensité de fluorescence sur l'intensité incidente n'est proportionnel à l'absorbance que dans le cas d'échantillons de faible épaisseur ou peu absorbants (cf. chap. III §B1). Le fait que nous obtenions des signaux différents en transmission et en fluorescence indique que ces conditions n'étaient pas vérifiées lors de l'acquisition en mode fluorescence ; les spectres XANES correspondants sont donc déformés par effet d'auto-absorption dans l'échantillon. Dans la suite de ce chapitre, nous ne considérerons plus que les données acquises en mode transmission (Fig. VI-3), dont les amplitudes relatives sont fiables. Les données de fluorescence montrant l'indépendance des spectres en fonction de la température, nous pouvons en outre considérer que la figure VI-3 représente les spectres XANES pour toute température comprise entre 10 et 300 K.

Afin de donner un sens physique aux observations faites dans cette partie, nous avons simulé le spectre d'absorption de BaTiO<sub>3</sub>, puis testé l'influence de modifications structurales en lien avec la problématique du comportement relaxeur dans BTZ. Ce travail fait l'objet de la partie suivante.

# C.Simulation des spectres XANES de BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> au seuil *K* du Ti

Partant du spectre XANES de BaTiO<sub>3</sub>, l'augmentation du taux de Zr dans BTZ s'accompagne de modifications continues. Pour comprendre l'origine de ces changements, nous avons dans un premier temps simulé le spectre XANES de BaTiO<sub>3</sub> (partie C1). La structure locale dans ce composé étant connue à 15 K, cette étape permet de calibrer un certain nombre de paramètres de simulation qui peuvent être reconduits pour les calculs suivants. Dans un deuxième temps, nous avons étudié la dépendance du spectre en fonction de paramètres structuraux susceptibles d'évoluer avec x: le nombre moyen d'atomes de Ti voisins du Ti absorbeur (partie C2), l'amplitude du déplacement du Ti (partie C3), et les corrélations entre déplacements du Ti (partie C4). Cette démarche nous a permis de déterminer lesquels de ces paramètres affectent le spectre XANES, et de quelle manière.

### C.1. Simulation du spectre XANES de BaTiO<sub>3</sub> à 15 K

La simulation des parties à basse et haute énergie des spectres XANES au seuil K du Ti dans les pérovskites ATiO<sub>3</sub> a déjà fait l'objet de plusieurs travaux [ved97,fuj04,yam05,kra06]. Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, le XANES a été simulé à partir de calculs de structure de bande [yam05]. Les résultats obtenus décrivent de façon satisfaisante les composantes des spectres à haute énergie, mais ne reproduisent pas les pics A, B et C. Dans cette partie, nous nous proposons de simuler le spectre XANES de BaTiO<sub>3</sub> à 15 K, à partir d'un calcul de diffusion multiple.

A la température 15 K,  $BaTiO_3$  présente une structure cristallographique rhomboédrique [kwe93]. L'absence de diffusion diffuse suggère que dans cette phase, la structure locale est identique à la structure moyenne (cf. chap. I §B4a). Ainsi,  $BaTiO_3$  à 15 K peut être considéré comme un composé de référence, pour lequel la structure locale est entièrement déterminée.

Les simulations ont donc été réalisées à partir d'un amas d'atomes représentatif de la structure cristallographique rapportée par Kwei *et al.* dans BaTiO<sub>3</sub> à 15 K [kwe93]. Notons que dans cet amas, les effets de l'agitation thermique sont négligés : tous les atomes occupent leur position à l'équilibre. Les probabilités d'absorption liées aux transitions dipolaires et quadrupolaires ont été calculées en mode *Full Multiple scattering* dans un potentiel de type « muffin-tin », à l'aide du programme FDMNES [jol01]. Pour le calcul des états finals, seuls sont pris en compte les processus de diffusion ayant lieu à l'intérieur d'une sphère de rayon *R* 

découpée dans l'amas atomique et centrée sur le Ti absorbeur. Le potentiel interatomique vu par le photoélectron est calculé à partir des densités de charges individuelles des atomes compris dans une sphère de rayon R + 2.5 Å centrée sur le Ti absorbeur. Cette procédure permet d'éviter les effets de bord lors du calcul des états finaux. L'absorbance est calculée à un facteur d'échelle près et en fonction de l'énergie cinétique du photoélectron, l'origine étant prise à la valeur (constante) du potentiel muffin-tin en dehors des sphères atomiques.

Des calculs ont été faits pour des rayons R croissants de l'amas représentatif de BaTiO<sub>3</sub>. La valeur retenue a été choisie de sorte qu'une augmentation supplémentaire du rayon n'induise plus de modifications du spectre dans l'intervalle en énergie cinétique du photoélectron correspondant à la gamme d'énergie des photons [4965 – 4990 eV] (Figs. VI-3 et VI-4). Une sphère de rayon R contenant un seul octaèdre TiO<sub>6</sub> suffit pour obtenir les pics A et B (transitions vers les niveaux  $3d(t_{2g} \text{ et } e_g)$  du Ti absorbeur). Le pic C, dû aux transitions dipolaires vers les niveaux  $3d(e_g)$  des Ti voisins, n'apparaît que dans les amas contenant les Ti voisins et leurs cages octaédriques dans leur entier. Ceci montre l'importance de l'environnement octaédrique du Ti pour la construction des états électroniques, en particulier pour le recouvrement des orbitales *Is* du Ti absorbeur et  $3d(e_g)$  des Ti voisins. Le pic C' apparaît simultanément avec le pic C, mais présente une intensité négligeable. Les contributions à la partie haute énergie du spectre d'absorption, à savoir le plateau et les deux pics ponctuant la montée du seuil, sont dues à des transitions vers des états issus des nombreux atomes de l'amas finalement retenu (Fig. VI-5). Celui-ci présente un rayon de 6.98 Å et contient 119 atomes, dont les Ba premiers et deuxièmes voisins du Ti absorbeur, ainsi que ses premiers, deuxièmes et troisièmes voisins Ti. Le Ti absorbeur et ses six premiers voisins Ti sont entourés de leur cage octaédrique complète. Nous avons vérifié qu'il n'est pas nécessaire d'inclure la totalité des octaèdres d'oxygène autour des Ti deuxièmes et troisièmes voisins. Remarquons que la taille de l'amas choisie est supérieure à celle des amas utilisés dans la littérature pour le calcul en diffusion multiple du seuil K du Ti dans les pérovskites CaTiO<sub>3</sub> [kra06], PbTiO<sub>3</sub> et EuTiO<sub>3</sub> [ved97]. Dans ces trois pérovskites, un amas contenant le groupement TiO6 central, ses six groupements TiO<sub>6</sub> voisins et ses huit Ba voisins suffit pour une simulation satisfaisante des parties à basse et à haute énergie du XANES. Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub>, la taille de l'amas doit être augmentée pour rendre compte de la présence du pic à  $\sim$  4981 eV et des amplitudes relatives entre les différentes composantes du spectre.

Dans la partie A de ce chapitre, nous avons vu que l'écart énergétique entre les pics B  $(1s \rightarrow 3d \ (e_g)$  du Ti absorbeur) et C  $(1s \rightarrow 3d \ (e_g)$  des Ti voisins) est dû à la présence d'un état 1s vide dans le cortège électronique du Ti absorbeur. Il est donc indispensable de prendre en compte les effets du trou de cœur dans notre simulation. L'ionisation en couche Kcorrespond à la création d'une charge positive au cœur du cortège électronique. Cette situation n'est en fait pas très éloignée du cas où le noyau possèderait un proton supplémentaire ; empiriquement, on constate que l'énergie des niveaux électroniques diminue pour atteindre des valeurs proches de celles rencontrées dans l'atome Z+1. Ainsi, le trou de cœur est habituellement pris en compte par un calcul des fonctions d'ondes atomiques de l'atome absorbeur sur la base du numéro atomique Z+1. Notons que cette approximation  $\langle Z+1 \rangle$  n'est valide que dans le cas d'un écrantage total du trou de cœur par les électrons du cortège électronique. Or, dans des composés iono-covalents tels que BaTiO<sub>3</sub>, l'écrantage n'est que partiel : de fait, nos simulations dans le cadre de l'approximation Z+1 ne permettent pas de reproduire l'écart de ~ 4 eV entre les pics B et C. Pour tenir compte à la fois du trou de cœur et de l'écrantage imparfait de sa charge, les fonctions d'ondes atomiques du Ti absorbeur peuvent être calculées à partir du numéro atomique Z + *e* ( $0 \le e \le 1$ ). L'écart énergétique entre les pics B et C observé expérimentalement est correctement reproduit par la simulation pour une valeur de *e* égale à 0.88, ce qui est proche de la valeur 0.8 trouvée dans [ved98].



<u>Fig. VI-5</u>: Représentation d'un huitième de l'amas atomique utilisé pour le calcul du spectre XANES de BaTiO<sub>3</sub> à 10 K. Le centre de l'amas coïncide avec le Ti absorbeur ; il forme avec ses six premiers oxygènes voisins le groupement désigné par « {TiO<sub>6</sub>} central ». Les positions des 119 atomes de l'amas correspondent aux positions d'équilibre dans la structure cristallographique rhomboédrique telle que déterminée par Kwei *et al.* à 15 K [kwe93].

Dans un premier temps, les atomes constituant l'amas représentatif de BaTiO<sub>3</sub> ont été supposés être dans la configuration électronique d'atomes neutres et isolés. Dans cette hypothèse cependant, la différence d'énergie entre le pic B et la raie blanche (~ 16 eV sur le spectre expérimental) n'est pas bien reproduite par la simulation. Il est possible de montrer que cette caractéristique du spectre dépend de la redistribution des électrons autour de l'atome de Ti, découlant du caractère ionique des liaisons Ti-O. Pour reproduire l'écart de ~ 16 eV,

nous avons dû prendre les atomes de Ti dans la configuration  $[Ar]3d^{0.95}4s^24p^{1.05}$ : quelques électrons apparaissent alors délocalisés par rapport à la configuration  $[Ar]3d^24s^2$ .

Le calcul des probabilités de transition dipolaire et quadrupolaire est réalisé à partir d'états d'énergie bien définie. En réalité, les niveaux électroniques présentent une certaine largeur, ce qui conduit à un étalement des énergies de transition autour de la valeur médiane. On tient compte de cet effet en convoluant les spectres simulés par une fonction lorentzienne de largeur totale à mi-hauteur (FWHM)  $\Gamma = \Gamma_t + \Gamma_e$ , où  $\Gamma_t$  est la largeur du niveau de départ (*1s* du Ti absorbeur), et  $\Gamma_e$  la largeur du niveau d'arrivée (cf. chap. III §A4). Au seuil *K* du Ti, la largeur du niveau de départ est de 0.94 eV [kra79]. La largeur du niveau d'arrivée, qui dépend du matériau considéré, est plus difficile à déterminer. Nous avons choisi de négliger la largeur des niveaux correspondant aux états d'arrivée liés ( $t_{2g}$  et  $e_g$  du Ti absorbeur), étant donnée l'absence de modèle décrivant l'influence des liaisons Ti-O sur cette grandeur. En revanche, la largeur des états d'arrivée délocalisés peut être déduite de la relation d'Heisenberg  $\Gamma_e = \hbar / \tau_e$ , où  $\tau_e$  est le temps de vie du photoélectron. Dans ce cas en effet, l'énergie cinétique du photoélectron, non nulle, permet de définir une vitesse v, et le temps de vie du photoélectron se traduit alors par un libre parcours moyen  $\lambda_e = v\tau_e$  dont on peut donner une formule empirique [abe98] :

$$\lambda_{e}(E) = 0.702 \left[ \left( \frac{51.162}{(E - E_{0}')} \right)^{2} + (E - E_{0}')^{1/2} \right],$$

où *E* (énergie du calcul) désigne l'énergie du photoélectron par rapport à la partie constante du potentiel « muffin-tin ». La valeur de  $E_0$ ', représentant l'origine de l'énergie cinétique du photoélectron, a été choisie de manière à optimiser l'accord entre l'absorbance calculée pour BaTiO<sub>3</sub> à 15 K, et l'absorbance mesurée en mode transmission à 300 K. Nous justifions ce choix en rappelant que les spectres ne changent pas avec la température, et que les spectres mesurés à basse température en mode fluorescence sont déformés (cf. §B). L'évolution de la largeur de convolution  $\Gamma$  avec l'énergie du calcul est présentée en figure **VI-6**. On remarque sur cette figure que la valeur ajustée de  $E_0$ ' ne correspond pas au zéro de l'énergie cinétique définie par le calcul : la différence est de 5.9 eV. La largeur des niveaux de plus basse énergie (états liés) n'ayant pas été prise en compte, ce décalage intervient vraisemblablement en compensation.

La résolution expérimentale est la deuxième cause de l'élargissement des pics sur le spectre d'absorption. Sur BM30B – FAME, celle-ci vaut 0.255 eV au seuil K du Ti. Lors de la procédure de simulation, nous avons pris en compte l'élargissement lié à la résolution expérimentale en convoluant le spectre précédemment obtenu par une gaussienne de largeur totale à mi-hauteur égale à 0.255 eV.



<u>Fig. VI-6</u> : Evolution de la largeur totale à mi-hauteur de la fonction lorentzienne avec laquelle le spectre calculé est convolué pour tenir compte de la largeur des niveaux de départ et d'arrivée du photoélectron.

Pour permettre la comparaison des spectres simulés et expérimentaux, l'échelle en énergie du calcul doit être translatée de + 4978.83 eV, et l'amplitude calculée doit être multipliée par un facteur d'échelle F. La valeur de F a été ajustée de façon à ce que l'amplitude calculée au niveau du pic B coïncide avec l'amplitude expérimentale : nous obtenons une valeur de 13.5. On doit considérer que cette valeur est déterminée à  $\pm$  5% près, compte tenu des incertitudes sur l'amplitude des spectres expérimentaux dues à la procédure de normalisation. Nous justifions notre choix de normalisation par le pic B en précisant que l'amplitude du signal théorique dépend des largeurs de convolution  $\Gamma_t$  et  $\Gamma_e(E)$ . Or, si les valeurs de  $\Gamma_t$  sont bien référencées, l'expression de  $\Gamma_e(E)$  donnée ci-dessus n'est pas exacte : l'amplitude des pics calculés est donc plus fiable à basse énergie ( $\Gamma_e(E) = 0$ ). Le pic B s'impose alors comme le pic de référence pour la normalisation, étant le plus intense dans la partie basse énergie du spectre XANES.

La figure VI-7 permet de comparer le spectre XANES simulé de BaTiO<sub>3</sub> à 15 K et le spectre expérimental correspondant. On constate tout d'abord que la largeur des pics d'absorbance est sous-estimée sur les spectres simulés. Nous expliquons ce désaccord par une mauvaise estimation de la largeur des niveaux d'arrivée  $\Gamma_e(E)$ , en rappelant que l'expression utilisée n'est pas exacte et dépend en réalité du matériau étudié. Notons d'autre part que dans l'approximation « muffin-tin » du potentiel interatomique, un accord parfait entre calcul et expérience ne peut généralement pas être obtenu. Le photoélectron possède en effet une faible énergie dans la région du XANES, ce qui le rend très sensible aux détails du potentiel interatomique : toute approximation sur la forme de ce potentiel dégrade la précision des spectres simulés. La simulation du spectre XANES de BaTiO<sub>3</sub> proposée en figure VI-7 apparaît donc globalement satisfaisante, les positions et amplitudes relatives des pics d'absorbance étant bien reproduites. L'accord entre le calcul et l'expérience est comparable à ceux obtenus dans d'autres pérovskites par des méthodes de diffusion multiple : EuTiO<sub>3</sub> et PbTiO<sub>3</sub> [ved97,ved98], CaTiO<sub>3</sub> [kra06].



<u>Fig. VI-7</u>: (*a*) Comparaison du spectre simulé de BaTiO<sub>3</sub> à 15 K (trait plein) et du spectre expérimental de BaTiO<sub>3</sub> à 300 K (croix). Pour justifier cette superposition, on rappelle l'indépendance des spectres de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la température (cf. §B). (*b*) Agrandissement correspondant à l'intervalle des pics A et B [4965.0 – 4972.5 eV]. Les points expérimentaux sont représentés par des croix, l'absorbance calculée (transitions dipolaires et quadrupolaires) par un trait plein, et l'absorbance liée aux transitions quadrupolaires par un trait pointillé. En dehors de l'intervalle [4965.0 – 4972.5 eV], l'absorbance liée aux transitions quadrupolaires est nulle.

### C.2. Effet de la substitution Ti / Zr

Lorsque les atomes de Ti sont substitués par des Zr dans BaTiO<sub>3</sub>, le nombre de Ti occupant les six sites octaédriques voisins du Ti absorbeur diminue au profit du nombre de Zr. Parallèlement sur les spectres XANES expérimentaux, le pic C correspondant à la transition dipolaire vers les orbitales 3d ( $e_g$ ) des Ti voisins diminue en intensité, tandis qu'un nouveau pic apparaît et croît avec le taux de Zr (cf. §B). En principe, l'analyse du XANES au seuil K du Ti doit donc permettre de déterminer le nombre moyen de Zr et de Ti autour du Ti absorbeur et d'étudier la répartition chimique de ces atomes, ainsi que proposé dans [ved98,kra06].

Afin d'étudier l'évolution du spectre XANES en fonction du taux de substitution en Zr, le calcul des états finals a été réalisé dans le même amas atomique que précédemment, dans lequel un à six Zr ont été substitués aux six voisins Ti du Ti absorbeur. Les Zr ont été placés au centre de gravité de leurs octaèdres, pour tenir compte du résultat selon lequel ceux-ci ne

sont pas ou peu déplacés par rapport au centre de leur cage octaédrique (cf. chap. V). Notons que les oxygènes restent placés de la même façon que dans BaTiO<sub>3</sub>, qu'ils contiennent un atome de Ti ou de Zr. Etant donnée la différence de taille des octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> (cf. chap. IV), un tel modèle ne paraît pas très réaliste ; cependant, nous avons vérifié que cette imperfection n'a pas d'incidence sur le spectre XANES calculé. Les niveaux électroniques du Ti et du Zr étant similaires, la modélisation du transfert de charge établie pour les atomes de Ti dans BaTiO<sub>3</sub> a dans un premier temps été reconduite pour les atomes de Zr. Ainsi, l'amas atomique comprend des Ti dans la configuration [Ar] $3d^{0.95}4s^24p^{1.05}$ , et des Zr dans la configuration [Kr] $4d^{0.95}5s^25p^{1.05}$ . Comme précédemment, l'écrantage de la charge liée au trou de cœur est modélisé par l'addition de 0.88 électrons sur les niveaux 3d du Ti absorbeur. Les paramètres de convolution, de translation en énergie et le facteur d'échelle pour l'amplitude déterminés dans la partie précédente sont également conservés.

La figure **VI-8a** compare le spectre simulé à partir de la structure rhomboédrique de BaTiO<sub>3</sub> à 15 K (cf. §C1) et le spectre simulé à partir du même amas atomique dans lequel deux Zr ont été substitués à des Ti voisins du Ti absorbeur. Le pic C (~ 4974 eV) diminue en amplitude dans le cas où le Ti absorbeur n'est plus entouré que de quatre voisins Ti. Parallèlement, le calcul révèle l'apparition de deux nouveaux pics séparés de 1.5 eV. Ces pics, analogues aux pics C' et C liés aux voisins Ti du Ti absorbeur, peuvent être rattachés à des transitions vers les états  $4d(t_{2g})$  des voisins Zr {pic à 4978.4 eV} et  $4d(e_g)$  des voisins Zr {pic à 4979.9 eV} : dans la suite, nous les notons C<sub>Zr</sub>' et C<sub>Zr</sub>, respectivement. L'observation des spectres simulés avant convolution montre que l'aire du pic C<sub>Zr</sub>' est deux fois plus faible que celle du pic C<sub>Zr</sub>.

Les spectres XANES expérimentaux de BaTiO<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> sont redonnés sur la figure **VI-8c**. On précise que dans le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, le nombre moyen de voisins Zr répartis sur les six sites voisins du Ti absorbeur est de  $6 \times 0.35 = 2.1$ , dans l'hypothèse d'une répartition aléatoire des Ti et des Zr. La comparaison des figures **VI-8a** et **VI-8c** montre que les simulations reproduisent bien la diminution de l'intensité du pic C lorsque le taux de Ti diminue. L'évolution des pics liés aux atomes de Zr appelle deux commentaires :

Comme nous l'avons remarqué au paragraphe précédent, les pics d'absorbance observés expérimentalement sont beaucoup plus larges que les pics simulés. Ainsi, les spectres expérimentaux ne révèlent pas l'apparition des deux pics  $C_{Zr}$ ' et  $C_{Zr}$ , mais seulement d'une large contribution lorsque le taux de substitution en Zr augmente. L'observation de la figure **VI-8c** permet d'estimer la largeur totale à la base du pic C expérimental à environ 4 eV. On peut s'attendre à ce que la largeur des pics  $C_{Zr}$ ' et  $C_{Zr}$  expérimentaux soit du même ordre de grandeur. Ainsi, le pic  $C_{Zr}$ ', situé 1.5 eV en-deçà du pic  $C_{Zr}$ , se trouve dans l'aile de ce dernier. Si l'on rappelle que ce pic est deux fois moins intense que le pic  $C_{Zr}$ , on peut conclure qu'expérimentalement, on observe principalement le pic  $C_{Zr}$ .

On constate par ailleurs que les pics  $C_{Zr}$  et  $C_{Zr}$  calculés apparaissent à des énergies supérieures à l'énergie de la contribution mesurée du Zr (autour de 4978 eV). Pour obtenir
une coïncidence entre les pics calculés et l'observation, il est nécessaire d'appliquer aux Zr un transfert d'électrons plus important que dans le cas du Ti, via la configuration électronique [Kr] $4d^{0.42}5s^25p^{1.58}$  (Fig. **VI-8b**). Nous mettons ainsi en évidence que les liaisons Zr-O possèdent un caractère ionique plus marqué que les liaisons Ti-O.



<u>Fig. VI-8</u> : *(a)* Comparaison du spectre XANES simulé à partir de la structure de BaTiO<sub>3</sub> à 15 K (cf. §C1) {trait plein} et du spectre XANES simulé à partir du même amas atomique dans lequel deux Ti voisins du Ti absorbeur ont été remplacés par des Zr {trait pointillé}. Dans ce cas, la configuration électronique des Zr est [Kr] $4d^{0.95}5s^25p^{1.05}$ . Les lignes verticales indiquent les positions des pics C, C<sub>Zr</sub> et C<sub>Zr</sub>. *(b)* Comme en *(a)* mais la configuration électronique des Zr est maintenant [Kr] $4d^{0.42}5s^25p^{1.58}$ . *(c)* Comparaison des spectres expérimentaux de BaTiO<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>. Dans l'hypothèse d'une répartition aléatoire des Ti et des Zr, le nombre moyen de Zr occupant les six sites voisins du Ti absorbeur est de 2.1.

L'étude de la répartition des Ti et des Zr dans BTZ nécessite de déterminer comment l'aire expérimentale des pics C,  $C_{Zr}$ ' et  $C_{Zr}$  varie à partir du spectre de BaTiO<sub>3</sub> (On rappelle que le pic C' n'apparaît pas sur les spectres XANES expérimentaux, et que son intensité est négligeable d'après les calculs). En principe, cela est possible à partir des spectres différence donnés en figure **VI-3**. Seulement, la demi-largeur de ces pics, d'environ 2 eV, est comparable aux écarts énergétiques déterminés par les simulations entre les pics C et  $C_{Zr}$ ' (2.7 eV), et  $C_{Zr}$ ' et  $C_{Zr}$  (1.5 eV). En certains endroits des spectres donc, les pics C,  $C_{Zr}$ ' et  $C_{Zr}$  se chevauchent, et les variations d'amplitudes lues sur les spectres différence correspondent à plusieurs pics. Pour séparer les contributions des pics C,  $C_{Zr}$ ' et  $C_{Zr}$ , il faudrait alors réaliser une déconvolution des spectres en plusieurs pics, correspondant aux différentes transitions électroniques. Pratiquement, en raison du nombre important de transitions intervenant dans l'intervalle [4972 – 4980 eV], et en l'absence de contraintes fiables sur la largeur des pics correspondants, cette analyse est impossible. Le XANES au seuil K du Ti ne permet donc pas une analyse quantitative de la répartition des Zr et des Ti dans BTZ.

#### C.3. Effet d'un déplacement suivant [111]<sub>p</sub>

Dans cette partie, nous étudions la dépendance de l'aire de la composante dipolaire du pic B,  $I_B^{dip}$ , en fonction de l'amplitude du déplacement du Ti par rapport au centre de sa cage octaédrique, notée  $d_0$ . Nous nous donnons comme premier objectif de vérifier la validité de la relation  $I_B^{dip} \propto d_0^2$  proposée par Vedrinskii *et al.* [ved98], dans le cas d'un déplacement du Ti suivant la direction [111]<sub>p</sub> de la maille pérovskite pseudo-cubique. Ce cas correspond à la situation rencontrée dans BaTiO<sub>3</sub> (cf. Chap. I-B4a), dans les relaxeurs BTZ à 300 K (cf. chap. IV), et probablement dans les relaxeurs BTZ à basse température. Nous avons calculé les spectres XANES correspondant à l'amas représentatif de la structure rhomboédrique de BaTiO<sub>3</sub> à 15 K, dans lequel l'amplitude du déplacement du Ti a été modifiée ( $d_0 \in [0.118 - 0.257 \text{ Å}]$ ), sa direction restant inchangée (suivant [111]<sub>p</sub>). L'écrantage du trou de cœur et le transfert de charge sur l'atome de Ti ont été paramétrés de la même manière qu'au §C1.

La figure VI-9a montre l'évolution de la composante dipolaire du pic B ainsi calculé, en fonction de  $d_0$ . Les contributions B présentées <u>ne sont pas</u> convoluées par la largeur des niveaux et la largeur instrumentale : le but étant de mesurer l'aire associée à la contribution B en fonction de  $d_0$ , nous voulons éviter le recouvrement des composantes de B avec celles des pics voisins constaté sur les spectres convolués. Les amplitudes calculées ont été multipliées par le facteur d'échelle 13.5, pour permettre ensuite une comparaison directe de l'évolution des aires avec l'expérience. La figure VI-9b rapporte l'évolution de l'aire de la contribution B, déterminée dans l'intervalle en énergie [4969 – 4972 eV], en fonction de  $d_0^2$ . Cette évolution peut être décrite de façon très satisfaisante par une droite de coefficient directeur  $\alpha = 6.3 \pm 0.4$ et d'ordonnée à l'origine  $\beta = 0.08 \pm 0.01$ . Les incertitudes tiennent compte à la fois des barres d'erreurs liées à la procédure de régression linéaire, et de l'incertitude liée à la normalisation des spectres. Ainsi, on constate que pour un déplacement nul du Ti dans son octaèdre, la composante dipolaire du pic B reste non négligeable, contrairement à ce que suggère la loi proposée dans [ved98]. En plus de l'hybridation p-d, il existe donc au moins un mécanisme permettant l'établissement de transitions dipolaires à l'énergie des niveaux 3d ( $e_g$ ) du Ti absorbeur. A cet égard, notons qu'il a été proposé dans [fuj04] que la composante dipolaire du pic B puisse être associée partiellement à des transitions vers des états dépendant des Ti voisins du Ti absorbeur.



<u>Fig. VI-9</u> : (*a*) Evolution de la composante dipolaire de B en fonction de l'amplitude du déplacement du Ti par rapport au centre de son octaèdre,  $d_0$  (déplacements suivant [111]<sub>p</sub>). Les contributions présentées ne sont pas convoluées par les largeurs des niveaux et la largeur instrumentale, dans le but de les maintenir bien séparées des autres contributions au spectre : après convolution, on obtient bien un seul pic B, comme dans les simulations précédentes. Les contributions sont représentées sur l'échelle en énergie des photons, et ont été multipliées par le facteur d'échelle 13.5 déterminé précédemment (§C1) pour permettre la comparaison aux données expérimentales. (*b*) Evolution de l'aire de la composante dipolaire de B (déterminée dans l'intervalle en énergie [4969 – 4972 eV]) en fonction du carré du déplacement du Ti,  $d_0^2$  (points). Le trait plein représente l'affinement d'une droite sur ces points : l'équation obtenue est  $I_B^{dip} = 6.3 \times d_0^2 + 0.08$ .

Expérimentalement, nous avons observé que l'aire du prépic B est quasiment égale dans les ferroélectriques BaTiO<sub>3</sub> et BTZ (x = 0.05, 0.20). Dans le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, une diminution d'amplitude de 5% du pic B est décelée par rapport à BaTiO<sub>3</sub>, mais reste comprise dans les barres d'erreurs sur l'amplitude expérimentale. Le deuxième objectif de cette partie est l'estimation de la diminution maximale de l'amplitude du déplacement du Ti dans BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> par rapport BaTiO<sub>3</sub>, dans l'hypothèse où la baisse d'amplitude du pic B correspondrait exclusivement à une diminution de l'amplitude du déplacement du Ti. La différence d'aire du pic B entre BaTiO<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> peut être estimée à partir de la figure VI-3c, par intégration du spectre différence {  $I_{BaTi_{0.45}Zr_{0.35}O_2} - I_{BaTiO_2}$  } à 300 K entre 4969.3 eV et 4970.8 eV : sa valeur d'établit à  $\Delta I_B^{dip} = -0.014$  eV. La même différence est observée pour toute température comprise entre 10 et 300 K (cf. §B). Dans BaTiO<sub>3</sub> à 15 K, le déplacement du Ti dans son octaèdre est décrit de façon satisfaisante par la structure cristallographique (cf. §C1) : l'amplitude de ce déplacement est de  $d_{0 BaTiO_3-15K} = 0.184$  Å [kwe93]. La diminution du déplacement du Ti dans le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> à la même température est alors donnée par :  $d_{0 BaTiO_3-15K} - \sqrt{d_{0 BaTiO_3-15K}^2 + \frac{\overline{\Delta I_B^{dip}}}{\alpha}} = 0.006$  Å. En conclusion : dans l'hypothèse où les variations d'intensité du pic B seraient uniquement liées

aux variations de  $d_0$ , l'amplitude du déplacement du Ti ne diminue pas de plus de 0.006 Å du ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub> au relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>.

Il reste à discuter l'invariance du pic B en fonction de la température, observée dans BaTiO<sub>3</sub> et BTZ (x = 0.05, 0.20, 0.35). Comme souligné dans la partie A de ce chapitre, le XANES est sensible à l'amplitude du déplacement instantané du Ti par rapport au centre de son octaèdre :  $\vec{d} = \vec{d_0} + \vec{u}$ . Dans cette expression, le vecteur  $\vec{d_0}$  caractérise le déplacement statique du Ti, le seul considéré dans les simulations jusqu'à présent. Le vecteur  $\vec{u}$ , traduisant les effets de l'agitation thermique, dépend des mouvements des atomes hors de leurs positions d'équilibre. D'une façon générale, la norme de  $\vec{u}$  augmente avec la température : afin de déterminer l'évolution de l'amplitude du déplacement statique en fonction de la température, la contribution thermique  $\vec{u}$  doit donc en toute rigueur être retranchée au vecteur déplacement instantané. Or, le vecteur  $\vec{u}$  est décrit par la fonction de corrélation des sept atomes formant l'octaèdre TiO<sub>6</sub> (Fig. VI-10), non accessible à l'expérience : il est impossible de déterminer  $\vec{u}$ , et donc impossible d'estimer la part d'intensité du pic B liée à l'agitation thermique. En conséquence, nous ne pouvons analyser finement les évolutions du déplacement du Ti en fonction de la température. Notons cependant que l'intensité du pic B reste importante entre 10 et 300 K dans tous les échantillons, ce qui suggère une diminution faible sinon nulle de l'amplitude du déplacement du Ti en fonction de la température.



<u>Fig. VI-10</u> : Octaèdre TiO<sub>6</sub>, figuré par un schéma en deux dimensions. Le barycentre des oxygènes en position d'équilibre est marqué par une croix. Sous l'effet de l'agitation thermique, les oxygènes et le Ti se meuvent dans un certain périmètre autour de leur position d'équilibre. La position du barycentre « instantané » des oxygènes par rapport à la position instantanée du Ti dépend de l'ensemble des positions atomiques accessibles, mais aussi des corrélations qui peuvent exister entre les déplacements des différents atomes. Ces informations, données par la fonction de corrélation des six oxygènes et du Ti, sont inaccessibles expérimentalement.

#### C.4. Effet du degré de corrélation entre les déplacements du Ti

Toutes les simulations réalisées précédemment ont été menées dans des amas présentant des déplacements du Ti parallèles et de même sens (corrélés). Or, dans les relaxeurs, l'existence de nanorégions polaires doit résulter d'une perte partielle de ces corrélations (cf. chap. I §A2) : il doit donc exister une distribution des déplacements du Ti suivant les huit directions équivalentes [111]<sub>p</sub>. Nous avons montré au §C1 que le spectre XANES de BaTiO<sub>3</sub> dépend d'états électroniques construits à partir des états atomiques des trois premiers voisins Ti du Ti absorbeur : il est donc raisonnable de penser que les spectres XANES puissent être sensibles aux corrélations de déplacement à l'échelle de quelques mailles élémentaires. Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier les modifications subies par les spectres XANES en fonction de la corrélation des déplacements du Ti.



<u>Fig. VI-11</u> : (*trait noir*) Absorbance calculée pour BaTiO<sub>3</sub> à 15 K (cf. §C1). (*trait gris*) Absorbance calculée dans un amas atomique de BaTiO<sub>3</sub> présentant une hypothétique structure pérovskite cubique de paramètre de maille a = 4.005 Å, modifiée de façon à ce que tous les Ti soient déplacés de 0.2 Å dans l'une des huit directions [111]<sub>p</sub>. Bien que cet amas représente grossièrement la structure réelle de BaTiO<sub>3</sub> (dans laquelle, en particulier, les octaèdres d'oxygène sont déformés), il permet de reproduire de façon satisfaisante les principales caractéristiques du spectre expérimental. Nous disposons ainsi d'une bonne base de calcul pour déterminer l'effet des corrélations de déplacement du Ti sur le spectre XANES au seuil *K* du Ti.

Nous avons calculé le signal XANES à partir d'un amas de 119 atomes représentant une hypothétique structure pérovskite cubique de BaTiO<sub>3</sub> (paramètre de maille a = 4.005 Å). Dans cet amas, les Ti ont été déplacés de 0.2 Å par rapport au barycentre des octaèdres réguliers, suivant les huit directions [111] équivalentes. Bien qu'en toute rigueur, chaque octaèdre se déforme suivant la direction de déplacement du Ti en son sein, nous avons fait le choix de cages octaédriques régulières, de façon à simplifier le raccord des unités TiO<sub>6</sub> dans lesquelles les déplacements des Ti ne seraient pas parallèles. Les paramètres décrivant l'écrantage du trou de cœur, le transfert de charge sur les Ti, et les largeurs de convolution sont les mêmes qu'au §C1. Pour permettre une comparaison directe à l'expérience, les spectres calculés ont ensuite été rapportés à l'échelle d'énergie des photons, et multipliés par le facteur d'échelle 13.5 trouvé au §C1. Dans un premier calcul appelé « 1/8 », tous les Ti ont été déplacés dans la même direction : nous obtenons alors un spectre XANES comparable au spectre calculé pour BaTiO<sub>3</sub> à 15 K dans la partie C1 (Fig. VI-11). Notons que le pic B de la simulation « 1/8 » est moins intense que le pic B de la simulation du §C1, alors que le déplacement utilisé (0.2 Å) est plus important que le déplacement du Ti à 15 K (0.184 Å): ceci est dû à une modification de l'intensité de l'hybridation p-d, découlant de la différence de volume entre l'octaèdre présent dans BaTiO<sub>3</sub> à 15 K et l'octaèdre que nous venons de créer. Pour comparaison, nous avons également réalisé des simulations à partir d'amas dans lesquels les Ti sont déplacés aléatoirement suivant deux directions [111] adjacentes (calcul « 2/8 »), quatre directions [111] adjacentes (calcul « 4/8 »), ou suivant les huit directions [111] équivalentes (calcul « 8/8 »). Les spectres ainsi obtenus sont comparés sur la figure VI-12.



<u>Fig. VI-12</u> : Spectres simulés à partir d'un amas atomique de BaTiO<sub>3</sub> présentant une hypothétique structure pérovskite cubique de paramètre de maille a = 4.005 Å, modifiée de façon à ce que tous les Ti soient déplacés de 0.2 Å dans les huit directions [111]<sub>p</sub> équivalentes. Le calcul « 1/8 » correspond à un amas dans lequel tous les Ti sont déplacés suivant la même direction [111]<sub>p</sub>. Les calculs « 2/8 » et « 4/8 » correspondent à des amas dans lesquels les Ti sont déplacés aléatoirement suivant deux et quatre directions [111]<sub>p</sub> adjacentes, respectivement. Enfin, le calcul « 8/8 » porte sur un amas dans lequel les Ti sont déplacés aléatoirement suivant les huit directions [111]<sub>p</sub> équivalentes.

Le degré de corrélation des déplacements du Ti affecte l'amplitude des spectres XANES au niveau du pic B et du pic à ~ 4981 eV : ceux-ci perdent de leur intensité lorsque le nombre de directions de déplacement possibles augmente pour le Ti. Le pic B est le plus affecté en relatif : son amplitude diminue de 30 % entre les calculs « 1/8 » et « 8/8 » (Fig. VI-13a), de par une perte d'intensité sur la contribution dipolaire. Dans la suite, nous nous attachons à comprendre comment le pic B peut donner des informations sur les corrélations de déplacement du Ti, alors qu'il correspond principalement à une transition vers un état localisé.

Pour estimer la longueur de corrélation des déplacements à laquelle l'amplitude du pic B est sensible, nous avons reconduit les calculs précédents en faisant varier le rayon R des amas atomiques. La figure **VI-13b** montre le résultat du calcul pour R = 2.15 Å, dans l'intervalle en énergie [4969.5 – 4972 eV] correspondant au pic B. L'amas de rayon 2.15 Å contient uniquement un octaèdre TiO<sub>6</sub> : les états finaux sont donc calculés à partir des états atomiques du Ti absorbeur et de ses six premiers oxygènes voisins ; le potentiel interatomique, calculé dans la sphère de rayon R + 2.5 Å = 4.65 Å, contient en revanche les Ti premiers voisins du Ti absorbeur. Dans cet amas de taille très limitée, l'amplitude du pic B diminue déjà lorsque le nombre de positions accessibles aux Ti augmente (Fig. **VI-13b**). On montre ainsi que l'hybridation *p-d* au sein du Ti absorbeur est sensible au changement de potentiel consécutif à une perte de corrélation des déplacements des Ti premiers voisins du Ti absorbeur. Ainsi, l'amplitude du pic B varie en fonction de l'amplitude du déplacement des Ti dans leurs octaèdres, mais aussi en fonction du degré d'ordre sur l'orientation de ces déplacements à très courte échelle (quelques Å) : l'interprétation de l'aire de ce pic est donc beaucoup plus délicate que supposé dans les travaux antérieurs [ved98].

Dans le cas du système BTZ, on remplace dans BaTiO<sub>3</sub> les cations Ti<sup>4+</sup> « ferroélectriquement actifs » par des  $Zr^{4+}$  qui ne le sont pas. Il est donc raisonnable d'exclure la possibilité d'une augmentation du déplacement du Ti lorsque le taux de Zr augmente : la composante du pic B liée à l'amplitude du déplacement doit diminuer ou rester constante. Par ailleurs, l'évolution des propriétés diélectriques de BTZ avec le taux de substitution en Zr suggère que partant de BaTiO<sub>3</sub>, les corrélations entre les déplacements des Ti ne peuvent que diminuer : la composante du pic B liée aux corrélations entre les déplacements des Ti doit donc également diminuer ou rester constante. Or expérimentalement, l'intensité associée au pic B est égale dans BaTiO<sub>3</sub>, BaTi<sub>0.95</sub>Zr<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>, BaTi<sub>0.80</sub>Zr<sub>0.20</sub>O<sub>3</sub>, et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub>, à l'incertitude de 5% près sur l'amplitude du XANES. D'après ce qui précède, on peut conclure qu'à la précision des expériences près, l'amplitude du déplacement du Ti ne varie pas en fonction du taux de Zr; en outre, il n'y a pas de perte décelable des corrélations de déplacement des Ti de maille à maille dans BTZ par rapport à BaTiO<sub>3</sub>. Ces résultats valent pour toutes les températures comprises entre 10 et 300 K. Le maintien d'un degré d'ordre important entre les déplacements du Ti dans le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> n'est pas très surprenant à ces températures, les nanorégions polaires apparaissant à  $T_B \sim 310$  K dans ce composé (cf. chap. I §A2). Précisons toutefois que les corrélations de maille à maille sont nécessairement interrompues aux frontières des nanorégions polaires. Les spectres XANES,

représentant la structure locale moyennée sur <u>tous</u> les sites de Ti, n'y sont en réalité pas sensibles, car cette situation concerne relativement peu d'atomes de Ti.



<u>Fig. VI-13</u>: (a) Agrandissement des spectres calculés présentés en figure VI-12, dans l'intervalle en énergie correspondant au pic B [4969.5 – 4972.0 eV]. (b) Dans le même intervalle, représentation des spectres calculés suivant les mêmes hypothèses qu'en (a), mais avec un rayon d'amas atomique plus faible (2.15 Å contre 7.1 Å en (a)).

**En conclusion de ce chapitre** – A partir des spectres XANES au seuil *K* du Ti, nous avons étudié l'évolution de la structure locale autour du Ti dans  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (BTZ), en fonction de *x* et de la température.

Par des simulations basées sur la méthode de diffusion multiple, nous avons déterminé la dépendance du spectre XANES en fonction de différents paramètres de la structure locale. L'intensité de l'un des pics d'absorbance ( $a \sim 4970 \text{ eV}$ ) se trouve dépendre significativement de l'amplitude du déplacement des Ti dans leur cage d'oxygènes, comme suggéré dans les travaux antérieurs. Cependant, nous avons mis en évidence que ce pic dépend également des corrélations entre les déplacements du Ti de maille à maille : il faut donc rester prudent quant à l'interprétation de son intensité. Par ailleurs, nous avons montré que contrairement à ce qui est annoncé dans la littérature [ved98,kra06], les simulations n'offrent pas la possibilité d'étudier quantitativement la répartition chimique Ti/Zr : dans l'état actuel des choses, les approximations utilisées, tant sur la forme du potentiel interatomique que sur la modélisation de la largeur des niveaux électroniques, conduisent à des désaccords entre calcul et expérience empêchant ce type d'analyse.

Qualitativement, l'intensité importante du pic à ~ 4970 eV permet de conclure à un fort déplacement du Ti au sein de son octaèdre, dans BaTiO<sub>3</sub> comme dans BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.05, 0.20, 0.35), pour toute température comprise entre 10 et 300 K. L'analyse des spectres permet d'affirmer que l'amplitude du déplacement du Ti ne diminue pas de plus de 0.006 Å entre le ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub> et BTZ (x = 0.05, 0.20, 0.35). Ce dernier résultat est en accord avec les conclusions de l'étude par diffusion totale des neutrons (cf. chap. IV).

Enfin, les données expérimentales indiquent qu'il n'y a pas de perte de corrélation importante entre les déplacements des Ti premiers voisins dans le relaxeur BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> par rapport au ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub>. Cette conclusion est valable dans le domaine de température 10 - 300 K, dans lequel BaTiO<sub>3</sub> est ferroélectrique ( $T_c \sim 400$  K), et BaTi<sub>0.65</sub>Zr<sub>0.35</sub>O<sub>3</sub> présente des nanorégions polaires ( $T_B \sim 310$  K) : elle est donc relativement peu surprenante. Cependant, on peut imaginer que la formation des nanorégions polaires puisse par la suite être étudiée par le XANES à haute température.

## Chapitre VII Discussion des résultats

Au chapitre I, nous avons souligné que les propriétés des ferroélectriques relaxeurs découlent de la dynamique collective de nanorégions polaires. D'un point de vue structural, la compréhension du comportement relaxeur dans un matériau donné nécessite de déterminer la nature de ces nanorégions polaires, par l'identification des moments dipolaires électriques locaux et l'étude de leurs corrélations. Dans le cadre de la thèse, nous avons déterminé la structure locale dans les relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (BTZ). Les résultats obtenus, rappelés dans la partie A de ce chapitre, permettent de conclure sur la nature structurale des moments dipolaires locaux liés aux cations  $Ti^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  (partie B). Dans la partie C, nous proposons que la perte des corrélations sur l'orientation de ces moments, en lien avec les nanorégions polaires, soit due au moins en partie à l'interaction entre cations  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$  voisins. Nous discutons dans la partie D des connaissances actuelles quant à la taille et les propriétés topologiques des nanorégions polaires dans les relaxeurs à base de BaTiO<sub>3</sub>. Enfin, la partie E est dédiée à une brève discussion de l'influence de la répartition chimique Zr/Ti sur les propriétés diélectriques.

#### A.Structure locale dans les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Du point de vue de la cristallographie, les relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $0.25 \le x \le 0.50$ ) présentent une structure pérovskite cubique (groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$ ), dans laquelle le site octaédrique est occupé par un « atome moyen » ( $Ti_{1-x}Zr_x$ ). Dans cette structure, les cations ne sont pas déplacés par rapport au centre de leurs cages d'oxygènes. Toutes les distances interatomiques se déduisent du paramètre de maille *a*, et augmentent linéairement avec *x* (loi de Vegard, cf. chap. I §B4c).

Les études menées au cours du travail de thèse ont permis de mettre en évidence une structure locale très différente de la structure cristallographique dans les relaxeurs BTZ, et de la caractériser. L'analyse du signal de diffusion totale des neutrons à 300 K montre que la caractéristique principale de cette structure locale est la conservation des distributions de distances interatomiques entre premiers voisins dans les relaxeurs BTZ et dans les composés extrêmes BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>. Ainsi, les distances Zr-O (dans les octaèdres ZrO<sub>6</sub>), Ti-O (dans les octaèdres TiO<sub>6</sub>), Ba-O (dans les cubo-octaèdres BaO<sub>12</sub>), et O-O (arêtes des cages d'oxygène) ne varient pas linéairement avec x, comme le suggère la structure cristallographique : les liaisons correspondantes sont au contraire très rigides. Des

observations similaires ont été faites dans les systèmes voisins  $CaTi_{1-x}Zr_xO_3$  [lev06] et PbTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [dmo01,cao04], mais aussi dans la solution solide Ga<sub>1-x</sub>In<sub>x</sub>As [mik82].

Dans tous les relaxeurs BTZ étudiés ( $0.25 \le x \le 0.35$ ), la distance moyenne Zr-O dans les octaèdres ZrO<sub>6</sub> s'établit à ~ 2.10 Å (cf. chap. IV). Dans l'hypothèse où les unités ZrO<sub>6</sub> sont des octaèdres réguliers portant le Zr en leur centre, les six distances Zr-O sont égales. L'analyse de l'EXAFS au seuil *K* du Zr montre que ce n'est pas le cas : il existe une faible dispersion statique des distances Zr-O, due à un déplacement du Zr dans son octaèdre et/ou à une déformation de l'octaèdre (cf. §B). La composante statique de la variance associée aux distances Zr-O est estimée à 0.0007 Å<sup>2</sup> (cf. chap. V). Toujours dans le même intervalle de compositions de BTZ ( $0.25 \le x \le 0.35$ ), la distance moyenne Ti-O dans les octaèdres TiO<sub>6</sub> égale ~ 2.02 Å, soit une valeur inférieure à la distance Zr-O moyenne : ceci traduit la différence de rayons ioniques entre Ti<sup>4+</sup> (0.605 Å) et Zr<sup>4+</sup> (0.72 Å). La distribution des distances Ti-O, très large (cf. chap. IV), est liée à un fort déplacement du Ti dans son octaèdre (cf. §B).

Nous comparons ci-après les distributions de distances Ti-O et Zr-O que nous avons décrites dans BTZ, et celles décrites dans la littérature pour les systèmes voisins  $CaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (CTZ) et PbTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (PZT) :

*Distances moyennes Ti-O et Zr-O* - Dans CTZ et PZT comme dans BTZ, les distances moyennes Ti-O et Zr-O diffèrent, et tendent à rester égales aux distances mesurées dans les composés extrêmes [lev06,dmo01,cao04] (voir fig. **VII-1** pour l'exemple de CaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>). Les valeurs moyennes de la distance Ti-O s'établissent à ~ 2.02 Å, ~ 1.96 Å, et ~ 1.9 Å dans BTZ, CTZ, et PZT, respectivement. Les valeurs moyennes de la distance Zr-O s'établissent à ~ 2.10 Å, ~ 2.08 Å, et ~ 2.1 Å dans BTZ, CTZ, et PZT, respectivement.

Distribution des distances Ti-O et Zr-O - Dans CTZ à 300 K, les expériences d'absorption X ne révèlent aucune dispersion statique des distances Ti-O et Zr-O [lev06] : la solution solide ne présente donc pas d'instabilités liées au déplacement des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>, à l'instar des composés extrêmes CaTiO<sub>3</sub> et CaZrO<sub>3</sub> dans lesquels ces cations restent au centre de leurs octaèdres [koo83,sas87]. Dans PZT en revanche, un fort déplacement des Ti peut être mis en évidence à partir de l'EXAFS au seuil K du Ti, pour  $0.40 \le x \le 0.55$  [cao04]. L'EXAFS au seuil K du Zr indique par ailleurs une forte composante statique de la variance associée aux distances Zr-O (~ 0.0050 Å<sup>2</sup>), ce qui suggère que les Zr se déplacent également d'une quantité non négligeable dans leurs octaèdres [cao04]. Contrairement à CTZ, PZT présente donc des instabilités par rapport au déplacement des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup>. Remarquons que ces instabilités sont déjà présentes dans les composés extrêmes PbTiO<sub>3</sub> et PbZrO<sub>3</sub> : dans PbTiO<sub>3</sub>, ferroélectrique à 300 K, le Ti<sup>4+</sup> se déplace dans son octaèdre [nel85]; PbZrO<sub>3</sub>, antiferroélectrique en decà de 230 K, présente également des instabilités liées au déplacement du Zr<sup>4+</sup> [fuj84]. Concernant BTZ, nous indiquions au paragraphe précédent que les Ti sont largement déplacés dans leur octaèdre, alors que les Zr ne se déplacent pas ou peu. Dans ce cas encore, on constate que les instabilités liées au déplacement des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup> sont similaires dans BTZ et dans les composés extrêmes : dans BaTiO<sub>3</sub>, ferroélectrique à 300 K, le Ti se déplace, tandis que dans BaZrO<sub>3</sub>, paraélectrique à toute température, les Zr restent au centre de leurs octaèdres.

En conclusion de ce paragraphe : les octaèdres  $TiO_6$  et  $ZrO_6$  présentent une taille et des instabilités similaires dans les solutions solides  $ATi_{1-x}Zr_xO_3$  et dans les composés extrêmes  $ATiO_3$  et  $AZrO_3$ .



<u>Fig. VII-1 (d'après [lev06])</u> : Distances Ti-O et Zr-O, telles que déterminées par l'EXAFS aux seuils *K* du Ti et du Zr, en fonction du taux de Ti dans  $CaTi_{1-x}Zr_xO_3$  à 300 K. La distance entre l'atome moyen  $(Ti_{1-x}Zr_x)$  et ses six oxygènes voisins, calculée à partir de la structure cristallographique, est également représentée.

# **B.** Moments dipolaires locaux : rôle des octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub>

Au sein de la structure pérovskite des relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  (BTZ), les dipôles électriques locaux doivent être reliés à des déplacements de cations (Ti<sup>4+</sup> et/ou Zr<sup>4+</sup> et/ou Ba<sup>2+</sup>) par rapport au centre de leur cage d'oxygènes. Dans cette partie, nous faisons le lien entre les distributions de distances Ti-O, Zr-O et O-O, et les caractéristiques du déplacement des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup> dans leurs octaèdres (amplitude, direction).

*Moment dipolaire associé aux cations*  $Ti^{4+}$  - La similarité des distributions des distances Ti-O et O-O dans les relaxeurs BTZ et dans BaTiO<sub>3</sub>, montrée par l'analyse de la diffusion totale des neutrons à 300 K (cf. §A), implique que les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont similaires dans ces échantillons. Ce résultat suggère que l'amplitude, mais aussi la direction du déplacement du Ti soient les mêmes dans les relaxeurs BTZ et dans le ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub> à 300 K. Concernant l'<u>amplitude</u> du déplacement du Ti, l'analyse des spectres XANES au

seuil K du Ti confirme la précédente conclusion, et permet de l'étendre au domaine de température [10 – 300 K]. Ainsi, le Ti se déplace de la même quantité dans les relaxeurs BTZ et dans BaTiO<sub>3</sub>, ce à toute température inférieure à 300 K. Dans le régime de température [0 – 183 K] correspondant à la phase rhomboédrique de BaTiO<sub>3</sub>, la structure locale de ce composé coïncide avec la structure cristallographique (cf. chap. I §B4a) : la valeur du déplacement est alors facilement estimée à ~ 0.185 Å [kwe93]. Au-delà de 183 K, le déplacement local du Ti ne correspond plus au déplacement moyen déterminé par l'analyse des pics de Bragg ; rappelons cependant que l'analyse de la fonction de distribution de paires de BaTiO<sub>3</sub> suggère que l'amplitude de déplacement du Ti ne diminue pas ou peu lorsque la température augmente jusqu'à 300 K. Ainsi, on peut raisonnablement conclure que dans BaTiO<sub>3</sub>, le Ti est déplacé d'environ 0.18 Å sur tout l'intervalle de température [10 - 300 K]; d'après ce qui précède, il en est de même pour les relaxeurs BTZ. Concernant la direction des déplacements du Ti, seule la fonction de distribution de paires permet de conclure. Nous avons montré qu'à 300 K, la direction de déplacement des Ti est la même dans les relaxeurs BTZ et dans BaTiO<sub>3</sub>. Dans ce dernier composé, les Ti se déplacent suivant les directions [111]<sub>p</sub> de la maille pérovskite pseudo-cubique [com68,com70,rav98,rav07] : il en est donc de même dans les relaxeurs BTZ à 300 K. Etant donné que nous ne disposons pas des fonctions de distribution de paires à basse température, il nous est impossible de donner une conclusion ferme sur l'évolution en température de la direction du déplacement du Ti dans les relaxeurs BTZ. Selon toute probabilité, le Ti reste déplacé suivant [111]<sub>p</sub> à toutes les températures dans les relaxeurs BTZ, comme c'est le cas pour BaTiO<sub>3</sub> [com68,com70].

*Moment dipolaire associé aux cations*  $Zr^{4+}$  - La similarité des distributions de distances Zr-O et O-O dans les relaxeurs BTZ et dans BaZrO<sub>3</sub>, telle qu'indiquée par les fonctions de distribution de paires neutroniques, implique que les octaèdres ZrO<sub>6</sub> soient similaires dans ces échantillons à 300 K. Ce résultat est confirmé et étendu au domaine de température [10 - 300 K] par l'analyse de l'EXAFS au seuil K du Zr. Cependant, la dépendance en température de l'EXAFS révèle l'existence d'une faible dispersion des distances Zr-O dans les relaxeurs BTZ, qui n'est pas présente dans BaZrO<sub>3</sub>. Dans ce dernier composé, les cations Zr<sup>4+</sup> se trouvent au centre d'un octaèdre d'oxygènes régulier : les six distances Zr-O sont alors égales à 2.10 Å. La dispersion des distances Zr-O mise en évidence dans les relaxeurs BTZ indique donc un écart des positions atomiques dans les octaèdres ZrO<sub>6</sub> par rapport à la forme régulière rencontrée dans BaZrO<sub>3</sub>. Cet écart peut être dû (1) à un déplacement du cation Zr<sup>4+</sup> par rapport au centre de sa cage octaédrique, et/ou (2) à une déformation de l'octaèdre d'oxygènes. Dans l'hypothèse où la distribution statique des distances Zr-O est uniquement due à un déplacement du Zr, on peut déterminer la valeur maximale du déplacement du Zr compatible avec les données expérimentales :~ 0.05 Å.

De par leur déplacement faible (ou nul), les  $Zr^{4+}$  ne participent donc que peu (ou pas) à l'établissement de la polarisation locale dans les relaxeurs BTZ. Celle-ci est essentiellement due aux moments dipolaires créés par le fort déplacement des Ti<sup>4+</sup> au sein de leurs octaèdres (d'amplitude ~ 0.18 Å). Les déplacements des cations Ti<sup>4+</sup>, et donc les moments dipolaires

locaux portés par les Ti<sup>4+</sup>, sont similaires dans les relaxeurs BTZ et dans BaTiO<sub>3</sub>. Dans ce dernier composé, Cohen a montré que le déplacement des cations Ti<sup>4+</sup> est dû à l'établissement de liaisons Ti-O covalentes par hybridation des orbitales 3d du Ti et 2p des oxygènes [coh92]. La substitution chimique ne semble pas empêcher le même processus dans les relaxeurs BTZ. Notons que d'après les données de spectroscopie au seuil K du Ti, le caractère ionique des liaisons Zr-O est plus important que pour les liaisons Ti-O (cf. chap. VI §C2). Ceci est compatible avec l'observation d'une amplitude de déplacement du Zr moindre que celle du Ti.

# C.Lien entre octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> : conséquences sur le comportement relaxeur dans BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ?

Dans la partie précédente, nous avons évoqué la similarité des octaèdres TiO<sub>6</sub>/ZrO<sub>6</sub> dans les relaxeurs BTZ et dans les composés extrêmes BaTiO<sub>3</sub>/BaZrO<sub>3</sub>, et ses conséquences sur l'établissement de la polarisation locale. Le deuxième point important concernant les octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> est leur différence de taille : la distance Zr-O moyenne s'établit à 2.10 Å dans les octaèdres ZrO<sub>6</sub>, tandis que la distance Ti-O moyenne n'est que de 2.02 Å dans les octaèdres TiO<sub>6</sub>. Ce résultat soulève la question du raccordement des octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> au sein de la structure des relaxeurs BTZ. Afin d'étudier le lien particulier entre deux octaèdres ZrO<sub>6</sub>, deux octaèdres TiO<sub>6</sub>, ou bien entre un octaèdre TiO<sub>6</sub> et un octaèdre ZrO<sub>6</sub>, il convient de déterminer les distances Zr-Zr, Zr-Ti, et Ti-Ti. La structure cristallographique ne donnant que la distance entre atomes moyens  $(Ti_{1-x}Zr_x)$ , cette problématique relève à nouveau de l'ordre local. En principe, les fonctions de distribution de paires g(r) contiennent l'information sur les trois distances citées plus haut, pour  $r \sim 4$  Å. Seulement, cette région correspond aux contributions de cinq paires atomiques (Ba-Ba, Ti-Ti, Ti-Zr, Zr-Zr, et O-O), ce qui rend impossible la détermination des distributions de distances individuelles. En revanche, les données d'EXAFS au seuil K du Zr permettent de déterminer les distances Zr-Zr et Zr-Ti. Nous discutons les valeurs obtenues ci-après.

La distance Zr-Zr est affinée à une valeur d'environ 4.15 Å dans tous les relaxeurs BTZ. Cette valeur est supérieure d'environ 2.5% aux distances entre atomes  $(Ti_{1-x}Zr_x)$  déterminées par la cristallographie. Cependant, contrairement à ce qui se passe pour la distance Zr-O (~ 2.10 Å), la distance Zr-Zr est inférieure dans les relaxeurs BTZ par rapport à sa valeur dans BaZrO<sub>3</sub> (~ 4.20 Å) : dans les relaxeurs, il y a donc accommodation partielle des distances Zr-Zr sur la structure cristallographique. Si l'on rappelle que la liaison Zr-Zr est formée par la combinaison de deux liaisons Zr-O, deux mécanismes peuvent expliquer le rétrécissement de la liaison Zr-Zr dans les relaxeurs BTZ par rapport à sa valeur dans BaZrO<sub>3</sub> (cf. chap. V) :

a) L'accommodation des distances entre octaèdres dans la solution solide peut être obtenue par déformation des chaînes Zr-O-Zr (angle différent de 180°). Notons que dans un modèle où les atomes Zr-O-(Ti/Zr) ne sont pas alignés, on trouve que la valeur de l'angle Zr-O-Zr est supérieure d'au moins 10° à la valeur de l'angle Zr-O-Ti, ce qui correspond à la différence de taille des octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> (cf. chap. V). Ce mécanisme est similaire à celui que l'on trouve dans CaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> [lev06].

b) Compte tenu de la distribution des distances Zr-O autour de la valeur moyenne de 2.10 Å, on peut construire une distance Zr-Zr de 4.15 Å à partir deux liaisons Zr-O dont la longueur serait inférieure à 2.10 Å, les atomes Zr, O et Zr restant alignés. Dans un tel modèle, on suppose alors que les liaisons Zr-O-Ti sont construites à partir des distances Zr-O supérieures à 2.10 Å appartenant à la fonction de distribution<sup>1</sup>.



<u>Fig. VII-2</u>: Représentation schématique et à deux dimensions des octaèdres  $ZrO_6$ , entourés de quatre voisins Ti ou Zr. (*a*) Cas où la déformation des chaînes Zr-O-(Zr/Ti) permet le raccord des octaèdres  $ZrO_6$  et TiO<sub>6</sub>. (*b*) Cas où les modulations des distances Zr-O permettent le raccord des octaèdres  $ZrO_6$  et TiO<sub>6</sub>. Dans les deux cas, l'octaèdre  $ZrO_6$  est déformé <u>en fonction</u> de son environnement chimique. Notons que les déformations ont été amplement exagérées pour plus de clarté.

L'analyse de l'EXAFS au seuil K du Zr ne permet pas de déterminer lequel de ces deux modèles est représentatif de la structure locale dans les relaxeurs BTZ (cf. chap. V). Dans les deux cas cependant, l'octaèdre ZrO<sub>6</sub> est déformé au gré de la répartition chimique locale Ti/Zr (Fig. **VII-2**) : dans le modèle (*a*), les six <u>angles Zr-O-B<sub>i</sub></u> dépendent de la nature des cations B<sub>i</sub> (Ti ou Zr) partageant l'oxygène avec le Zr ; dans le modèle (*b*), la <u>longueur des liaisons Zr-O</u> dépend de la nature des six cations B<sub>i</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Remarquons que ce mécanisme n'est envisageable qu'en présence de la distribution statique des distances Zr-O. Or, d'un point de vue expérimental, cette distribution est difficile à déceler. Rappelons que la comparaison des signaux EXAFS de BTZ avec BaZrO<sub>3</sub>, mais également l'analyse de la dépendance en température des variances associées aux distances Zr-O, nous ont été nécessaires pour parvenir à ce résultat.

Etant donné ce lien établi entre la répartition chimique Ti/Zr et la déformation des octaèdres ZrO<sub>6</sub>, on peut se demander si des effets similaires affectent les octaèdres TiO<sub>6</sub>. Cette question prend d'autant plus d'importance si l'on rappelle que les octaèdres TiO<sub>6</sub> constituent les principales sources de la polarisation locale dans les relaxeurs BTZ, et qu'un fort couplage existe entre le déplacement du Ti et la déformation de sa cage d'oxygènes [kwe93]. D'un point de vue expérimental, l'intervalle en énergie disponible pour la mesure des oscillations EXAFS au seuil *K* du Ti est hélas trop faible (présence du seuil  $L_{III}$  du Ba) pour permettre une analyse semblable à celle effectuée au seuil *K* du Zr.

Afin d'apporter des éléments de réponse complémentaires quant à l'influence de l'environnement chimique sur la déformation des octaèdres, nous nous sommes tournés vers les calculs *ab initio*<sup>2</sup>. Les structures de BaTiO<sub>3</sub> et BaTi<sub>0.74</sub>Zr<sub>0.26</sub>O<sub>3</sub> ont été représentées par des supercellules contenant  $3 \times 3 \times 3$  mailles élémentaires. Dans les supercellules, les positions atomiques initiales correspondent à une structure pérovskite cubique. Les paramètres de maille initiaux, de 4.006 Å pour BaTiO<sub>3</sub>, et de 4.054 Å pour BaTi<sub>0.74</sub>Zr<sub>0.26</sub>O<sub>3</sub>, correspondent à la racine cubique du volume des mailles cristallographiques. Lors du processus de calcul, les positions atomiques sont relaxées de façon à ce que l'énergie associée à la structure soit minimale. Les effets de l'agitation thermique ne sont pas pris en compte (calcul à 0 K). Les positions déterminées pour le composé de référence BaTiO<sub>3</sub> sont en accord avec les données cristallographiques à 15 K publiées par Kwei et al. [kwe93] : en particulier, les Ti se trouvent tous déplacés de 0.182 Å suivant la même direction [111]<sub>p</sub>. De même, les distributions de distances Zr-O, Ti-O, et Zr-Zr déterminées par le calcul dans BaTi<sub>0.74</sub>Zr<sub>0.26</sub>O<sub>3</sub> sont compatibles avec les données expérimentales disponibles, indépendamment de la répartition des sept atomes de Zr dans la supercellule (trois supercellules de composition BaTi<sub>0.74</sub>Zr<sub>0.26</sub>O<sub>3</sub> ont été testées). Ces résultats positifs permettent de valider les paramètres du calcul.

Dans les supercellules de BaTi<sub>0.74</sub>Zr<sub>0.26</sub>O<sub>3</sub> relaxées, on peut constater qu'au sein des octaèdres ZrO<sub>6</sub>, les <u>longueurs</u> de liaisons Zr-O<sub>i</sub> varient en fonction de la nature chimique du cation (Ti<sup>4+</sup> ou Zr<sup>4+</sup>) partageant l'oxygène O<sub>i</sub> avec le Zr ; les chaînes Zr-O-Zr sont par ailleurs linéaires. Ainsi, les résultats des calculs *ab initio* sont en faveur du modèle *(b)* évoqué cidessus pour expliquer l'adaptation partielle des distances Zr-Zr à la distance déterminée par la cristallographie (Fig. **VII-2b**).

C'est en étudiant les corrélations entre la valeur des distances Ti-O et la répartition chimique Ti/Zr dans les supercellules de BaTi<sub>0.74</sub>Zr<sub>0.26</sub>O<sub>3</sub> qu'on aboutit à un résultat fort intéressant sur la polarisation locale dans les relaxeurs BTZ. En effet, on constate que le déplacement des Ti est tel qu'il n'a pas de composante élevée suivant les axes de l'octaèdre portant des voisins Zr. Ainsi, dans un octaèdre TiO<sub>6</sub> entouré de six voisins Ti, le Ti se déplace suivant la direction [111]<sub>p</sub> : le déplacement possède trois composante non nulles, suivant les axes x, y et z de l'octaèdre. Si un ou plusieurs Zr entourent l'octaèdre TiO<sub>6</sub>, le déplacement

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Les calculs *ab initio* ont été réalisés par Alain Pasturel, au LPM<sup>2</sup>C (Laboratoire de Physique et Modélisation de la Matière Condensée) à Grenoble.

change de direction. D'après ce qui précède, la répartition chimique Ti/Zr <u>contraint</u> l'orientation des moments dipolaires locaux portés par le Ti, via l'interaction entre sites octaédriques voisins. Insistons sur le fait que l'annulation d'une composante du déplacement du Ti<sup>4+</sup> laisse encore plusieurs possibilités d'orientation du moment dipolaire correspondant : la présence d'un Zr <u>n'impose pas</u> une direction de déplacement des Ti<sup>4+</sup> voisins.

Les calculs *ab initio* suggèrent donc des réorientations du déplacement du Ti, que nous n'avons pas détectées expérimentalement. Or en principe, le désordre d'orientation des déplacements du Ti devrait affecter le pic Ti-O de la fonction de distribution de paires neutronique des relaxeurs BTZ. On peut avancer deux raisons pour justifier l'absence d'effet : *(1)* Le pic Ti-O est représentatif de la distribution <u>moyenne</u> des distances Ti-O sur tous les octaèdres TiO<sub>6</sub> de la structure : ce pic ne permet pas de remonter aux déplacements individuels des Ti dans chacun des octaèdres. *(2)* La précision de la fonction de distribution de paires mains des relaxeurs BTZ est limitée par le recouvrement des pics Ti-O et Zr-O pour  $r \sim 2$  Å.

En conclusion, la combinaison des résultats donnés par l'EXAFS au seuil K du Zr et par les calculs *ab initio* montre que la forme des octaèdres TiO<sub>6</sub> et ZrO<sub>6</sub> est directement affectée par leur environnement chimique de premiers voisins (Ti/Zr). Le résultat particulièrement intéressant est que la direction de déplacement des Ti<sup>4+</sup> dans leurs octaèdres est contrainte par la présence de Zr dans les sites octaédriques voisins. Ceci pourrait expliquer au moins en partie l'absence d'un ordre polaire à longue portée dans les relaxeurs BTZ.

#### D.Nanorégions polaires dans les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Pour des températures inférieures à la température de Burns, les nanorégions polaires apparaissent dans les relaxeurs. Qu'elles soient statiques ou dynamiques, celles-ci résultent de la corrélation des moments dipolaires locaux sur quelques dizaines de nm. Nous avons déjà mentionné que l'analyse des pics de Bragg ne permet pas de caractériser ces régions (taille, nature des moments dipolaires locaux). D'un autre côté, l'absorption des rayons X et la diffusion totale des neutrons, sondant la structure locale à l'échelle de quelques Å, permettent de déterminer la nature structurale des moments dipolaires locaux ; en revanche, ces techniques ne sont pas adaptées pour mesurer des longueurs de corrélation de quelques dizaines de nm. Pour cela, il faut analyser la diffusion diffuse qui apparaît entre les directions des réflexions de Bragg en présence de distorsions par rapport à la structure cristallographique, lorsque ces distorsions sont corrélées sur plusieurs mailles. L'analyse de la diffusion diffuse est donc en principe une technique de choix pour caractériser la taille et la forme des nanorégions polaires dans les relaxeurs.

Concernant les relaxeurs à base de BaTiO<sub>3</sub>, il est intéressant de mentionner deux contributions très récentes faisant état de l'observation de la diffusion diffuse dans

BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.30) et BaTi<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (« BTS », x = 0.225, 0.25, 0.30 et 0.50), par diffraction électronique [liu07-1,liu07-2]. Les auteurs, Liu *et al.*, rapportent l'observation de lignes de diffusion diffuse indépendantes de la température entre 70 et 300 K, similaires aux lignes observées dans la phase paraélectrique cubique de BaTiO<sub>3</sub> [com70,rav07]. Cette observation suggère que les nanorégions polaires dans BTZ et BTS correspondent à des chaînes portant des déplacements corrélés des Ti. Lorsque la température diminue, les déplacements des Ti sur deux chaînes différentes restent indépendants dans les relaxeurs. Dans le ferroélectrique classique BaTiO<sub>3</sub> au contraire, les déplacements se corrèlent de chaîne à chaîne au fur et à mesure de la diminution de température : à 183 K, on observe simultanément une disparition de la diffusion diffuse et le passage à la phase rhomboédrique dans laquelle tous les Ti sont déplacés dans la même direction.

### E. Répartition des atomes de Ti et de Zr dans les relaxeurs BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub>

Etant donnée l'influence des atomes de Zr sur le déplacement des Ti dans les sites octaédriques voisins (cf. §C), les caractéristiques topologiques concernant la perte des corrélations de déplacement (et donc les nanorégions polaires) peuvent dépendre considérablement de la répartition chimique Ti/Zr dans les relaxeurs BTZ. On peut ainsi se demander si les fluctuations locales de répartition Ti/Zr associées à une distribution aléatoire des cations suffisent à provoquer un état de polarisation divisé en plusieurs nanorégions polaires à une dimension (cf. §D). La réponse à cette question est loin d'être évidente. A courte échelle, les corrélations entre les déplacements du Ti dépendent à la fois des interactions entre Ti voisins, et des interactions entre atomes de Ti et Zr voisins ; or, les effets de ces interactions peuvent être différents, et mener à des instabilités complexes à décrire. A plus longue portée, la nature des interactions entre les moments dipolaires locaux, qui ne sont pas nécessairement parallèles, fait actuellement encore débat. La question de l'ordre chimique ne fait donc que complexifier encore le problème de l'origine des nanorégions polaires. Ainsi, dans le cas des relaxeurs BTZ, il serait souhaitable d'obtenir expérimentalement des indices sur la répartition chimique Ti/Zr.

La diffusion diffuse mesurée sur BTZ et  $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$  par Liu *et al.* n'indique aucune mise en ordre chimique de type 1:1 des Ti et des Zr (Sn) (...Zr (Sn)- Ti - Zr (Sn) - Ti...) [liu07-1,liu07-2]. Dans le cadre de la thèse, l'analyse des expériences d'absorption X au seuil *K* du Zr et *K* du Ti montrent que les données sont compatibles avec une répartition aléatoire des cations Ti<sup>4+</sup> et Zr<sup>4+</sup> dans les relaxeurs BTZ. Cependant, nous ne pouvons pas exclure la possibilité d'une tendance à la ségrégation chimique (présence de régions riches en Ti, et de régions riches en Zr). Dans l'état actuel des choses, il semble difficile de regrouper plus d'informations sur l'ordre chimique dans BTZ.

#### **Conclusion et perspectives**

Durant la thèse, nous avons étudié la structure locale dans les relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ (0.25  $\leq x \leq$  0.50), par l'utilisation combinée de l'absorption des rayons X et de la diffusion totale des neutrons. L'objectif de la thèse était de déterminer les implications de la structure locale sur le comportement relaxeur dans ces composés. En particulier, l'étude du déplacement des cations dans leurs cages d'oxygènes devait permettre de déterminer la nature structurale des moments dipolaires locaux formant les nanorégions polaires.

A l'échelle des distances entre <u>premiers voisins</u>, nous avons montré que la construction de la structure des relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  est caractérisée principalement par la conservation des distributions de distances présentes dans les composés extrêmes  $BaTiO_3$  et  $BaZrO_3$ . En particulier, les distributions de distances au sein des octaèdres  $TiO_6 / ZrO_6$  sont similaires dans les relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  et dans  $BaTiO_3 / BaZrO_3$ , respectivement. En recoupant ce résultat avec les données structurales disponibles pour  $BaTiO_3$  et  $BaZrO_3$ , d'intéressantes conclusions peuvent être données concernant le déplacement local des cations  $Ti^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  dans les relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ , soit :

- En moyenne, le Ti est déplacé suivant l'une des directions  $[111]_p$  de la maille pérovskite pseudo-cubique, d'une quantité égale à l'amplitude du déplacement du Ti dans le ferroélectrique BaTiO<sub>3</sub> (~ 0.18 Å).
- Le Zr se déplace d'au maximum 0.05 Å par rapport au centre de sa cage octaédrique.

Ces conclusions sont valables pour toute température comprise entre 10 et 300 K.

A l'échelle des distances de l'ordre du <u>paramètre de maille</u> (~ 4 Å), notre étude de l'ordre local montre que les octaèdres  $ZrO_6$  sont déformés en fonction de la répartition chimique Ti/Zr sur les six sites octaédriques voisins. Les calculs ab-initio suggèrent que ce soit également le cas pour l'octaèdre TiO<sub>6</sub>, avec notamment des conséquences sur l'orientation des moments dipolaires locaux portés par les cations Ti<sup>4+</sup>.

Ainsi, les cations  $Ti^{4+}$  jouent un rôle majeur dans la polarisation locale des relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ , comme c'est le cas dans le ferroélectrique classique  $BaTiO_3$ . La confrontation de nos résultats expérimentaux avec les calculs *ab initio* ouvre par ailleurs d'intéressantes perspectives quant à la compréhension de l'influence du Zr sur la polarisation à l'échelle du paramètre de maille.

L'une des perspectives immédiates de ce travail de thèse est de déterminer la contribution des cations  $Ba^{2+}$  à la polarisation locale dans les relaxeurs BTZ. On peut envisager d'obtenir des informations sur le déplacement des  $Ba^{2+}$  dans leurs cubo-octaèdres à partir de données d'EXAFS au seuil *K* du Ba.

La température de Burns  $T_B$  étant d'environ 310 K dans les relaxeurs BTZ, notre étude de l'ordre local porte sur un état de polarisation divisé en nanorégions polaires. Par la suite, il serait intéressant d'étudier le mécanisme de disparition des nanorégions polaires, en déterminant la structure locale dans le régime des hautes températures. Cette disparition des nanorégions polaires au-dessus de  $T_B$  étant due soit à une annulation du déplacement du Ti, soit à une perte totale des corrélations des déplacements de maille à maille, une étude combinant diffusion totale des neutrons et XANES au seuil *K* du Ti est nécessaire. En effet, le XANES est sensible à l'amplitude des déplacements du Ti <u>et</u> à leurs corrélations de maille à maille (cf. chap. VI). La diffusion totale des neutrons, donnant accès aux distributions de distances au sein des octaèdres, permet de suivre l'évolution de l'amplitude de déplacement des Ti et donc de séparer les effets sur les spectres XANES.

Dans BaTiO<sub>3</sub>, la dynamique des mouvements des Ti<sup>4+</sup> peut être décrite à la fois par des modes de relaxation (correspondant à des sauts atomiques entre deux puits de potentiel), et par des modes de vibration « mous ». Expérimentalement, ces modes peuvent être étudiés par diffusion quasi-élastique et inélastique des neutrons [yam69,shi70,har71], ainsi que par diffusion Raman résolue en temps [dou94]. On peut envisager d'entreprendre ce type d'étude dans BTZ, pour suivre les modifications des modes de relaxation et de vibration lorsque le taux de Zr augmente. Les résultats que l'on obtiendrait pourraient apporter un point de vue intéressant sur les instabilités donnant naissance aux nanorégions polaires.

Dans les solutions solides  $Ba(Ti^{4+},B^{4+})O_3$  {B = Sn, Ce, Hf}, l'évolution des propriétés diélectriques avec x est très similaire à celle observée dans BTZ. Il peut être intéressant de reconduire les études de l'ordre local (expérimentales et théoriques) dans ces matériaux voisins de BTZ, afin de déterminer si le raccordement des octaèdres a les mêmes caractéristiques, et donc les mêmes effets sur la polarisation locale.

Le paramètre pression permet souvent d'observer de nouvelles instabilités structurales. Ainsi, l'évolution des spectres XANES de BaTiO<sub>3</sub> en fonction de la pression révèle que le déplacement du Ti par rapport au centre de son octaèdre s'annule à 10 GPa [iti06], alors qu'il reste important jusqu'à de hautes températures (~ 800 K) [rav98]. En outre, l'application d'une pression entraîne la diminution des distances interatomiques, ce qui permet de tester l'influence des interactions à courte portée dans les matériaux. Dans les relaxeurs BTZ en particulier, il serait intéressant de suivre et comparer les évolutions de la structure locale autour des atomes de Zr d'une part, et autour des atomes de Ti d'autre part. Notons que nous disposons déjà de données d'EXAFS au seuil *K* du Zr dans  $BaTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$  et, pour comparaison,  $BaZrO_3$ , pour des pressions allant jusqu'à 15 GPa.

#### Annexe A

## Méthode de simulation des fonctions de distribution de paires

Cette annexe expose la méthode utilisée dans le cadre de la thèse pour simuler la fonction de distribution de paires g(r) correspondant à un cluster atomique. L'expression théorique (*IV-1*) de g(r) est rappelée ci-dessous :

$$g(r) = \frac{1}{N \langle \overline{b} \rangle^2} \sum_{\alpha\beta}^n \overline{b_\alpha} \overline{b_\beta} \frac{\left\langle \sum_{i_\alpha i_\beta} \delta(r - r_{i_\alpha i_\beta}) \right\rangle}{4\pi r^2 \rho_0}$$

Il s'agit d'une somme pondérée de fonctions de Dirac piquées sur les différentes distances interatomiques  $r_{i_{\alpha}i_{\beta}}$ , la moyenne  $\langle \rangle$  portant sur toutes les configurations atomiques accessibles du fait de l'agitation thermique. Toutefois, pour que le g(r) calculé soit comparable au g(r) expérimental, il est nécessaire de prendre en compte les effets de la résolution en Q du diffractomètre, ainsi que la borne finie  $Q_{max}$  pour la transformée de Fourier (TF) du S(Q) expérimental vers la fonction g(r). La méthode proposée s'articule en quatre étapes <sup>1</sup>:

- (i) Calcul de la fonction de distribution de paires  $g_0(r)$  à partir de l'expression *(IV-1)*, dans l'hypothèse où le désordre lié à l'agitation thermique est à l'origine d'une dispersion gaussienne autour des distances interatomiques d'équilibre.
- (ii) Calcul de la fonction de diffusion  $S_0(Q)$ , obtenue par TF de  $g_0(r)$ .
- (iii) Convolution de  $S_0(Q)$  par la fonction de résolution du diffractomètre. La fonction résultante,  $S_{calc}(Q)$ , est alors directement comparable au S(Q) expérimental.
- (iv) Calcul de  $g_{calc}(r)$  par TF de  $S_{calc}(Q)$ , directement comparable au g(r) expérimental.

L'enchaînement de ces étapes est détaillé ci-après en quatre parties.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les quatre étapes de la démarche de simulation ont été réalisées grâce à une suite de programmes développée par Robert Bellissent au Laboratoire Léon Brillouin (LLB).

#### **1.** Calcul de la fonction de distribution de paires $g_{\theta}(r)$

Les distances interatomiques  $r_{i_{\alpha}i_{\beta}}$  sont tout d'abord déterminées à partir d'une liste de N atomes, décrivant un cluster de 40 Å de rayon. Cette liste d'atomes représente la configuration particulière du système où tous les atomes occupent leur position d'équilibre. Sous l'effet de la température, d'autres configurations sont en réalité accessibles, et sont également sondées par les neutrons lors de l'expérience de diffusion. Ainsi, la moyenne de configuration intervenant dans l'expression *(IV-1)* rappelée ci-dessus correspond à une moyenne sur les différents états accessibles par agitation thermique. Pour le calcul de  $g_0(r)$ , l'agitation thermique est supposée être modélisable par une distribution gaussienne des distances interatomiques autour de leurs valeurs moyennes  $r_{i_{\alpha}i_{\beta}}$ . L'écart-type de cette distribution,  $\sigma_{i_{\alpha}i_{\beta}}$ , peut être mis sous la forme [boo95] :

$$\sigma_{i_{\alpha}i_{\beta}} = \sqrt{\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_{\beta}^2 - 2\sigma_{\alpha}\sigma_{\beta}\phi(r_{i_{\alpha}i_{\beta}})}, \qquad (A-1)$$

où  $\sigma_{\alpha}$  et  $\sigma_{\beta}$  sont les écart-types des distributions décrivant l'écartement des atomes de type  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport à leurs positions d'équilibre. Dans le cas d'échantillons cristallins, leurs valeurs peuvent être déterminées par l'analyse des pics de Bragg via le facteur de Debye-Waller. La valeur de  $\phi(r_{i_{\alpha}i_{\beta}})$  quantifie la corrélation des déplacements des atomes  $i_{\alpha}$  et  $i_{\beta}$  par rapport à leur position d'équilibre. S'ils sont séparés par une grande distance, ces atomes vont vibrer indépendamment l'un de l'autre : l'écart-type  $\sigma_{i_{\alpha}i_{\beta}}$  prend donc la valeur  $\sqrt{\sigma_{\alpha}^2 + \sigma_{\beta}^2}$ , ce qui correspond à  $\phi(r_{i_{\alpha}i_{\beta}}) = 0$ . A l'autre extrême, pour  $\phi(r_{i_{\alpha}i_{\beta}}) = 1$ , les mouvements des atomes des atomes des atomes sont en phase : la valeur de  $\sigma_{i_{\alpha}i_{\beta}}$  est alors minimale et égale à  $|\sigma_{\alpha} - \sigma_{\beta}|$  (Fig. A-1). Ce dernier cas correspond typiquement à une paire d'atomes premiers voisins caractérisée par une liaison fortement covalente.



Fig. A-1: représentation schématique de mouvements atomiques (a) indépendants ( $\phi = 0$ ), et (b) en phase ( $\phi = 1$ ).

D'après ce qui précède, il faudrait en toute rigueur associer un écart-type  $\sigma_{i_{\alpha}i_{\beta}}$  à chacune des paires  $i_{\alpha}i_{\beta}$ . Pour limiter le nombre de paramètres ajustables dans la simulation du  $g_0(r)$ , Jeong *et al.* ont proposé qu'une fonction  $\phi_{\alpha\beta}(r)$  soit rattachée à toutes les paires entre atomes de type  $\alpha$  et atomes de type  $\beta$ . Cette fonction, rapidement décroissante à bas r, tend vers 0 pour les grandes distances interatomiques. Incluses dans le calcul des  $\sigma_{i_{\alpha}i_{\beta}}$  (Eq. *A-1*), les fonctions  $\phi_{\alpha\beta}(r)$  permettent donc de tenir compte des corrélations de mouvement attendues entre atomes proches [jeo99]. Le choix de Jeong *et al.* d'ajuster une fonction de corrélation par type de paire  $\alpha\beta$  a été fait dans le cadre de l'étude du semi-conducteur InAs : trois types de paires étaient donc concernés (In-In, As-As, et In-As). Dans BTZ, il existe dix types de paires, dont les contributions en *r* peuvent se confondre (paires Ba-O et O-O, par exemple). Dans ce cas, il serait donc peu raisonnable d'ajuster dix fonctions de corrélation  $\phi_{\alpha\beta}(r)$ , et nous avons préféré ajuster un « écart-type effectif » par type d'atome,  $\sigma'_{\alpha}(r)$ , croissant selon :

$$\sigma'_{\alpha}(r) = \sigma_{\alpha} \left[ 1 - e^{-r/\delta_{\alpha}} \right]$$
(A-2)

Le paramètre  $\sigma_{\alpha}$  est l'écart-type de la distribution des positions autour de la position à l'équilibre pour les atomes de type  $\alpha$ . Dans le cas de BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>, les  $\sigma_{\alpha}$  sont déduits des analyses par diffraction [kwe93,lev03]. L'écart-type  $\sigma_{i_{\alpha}i_{\beta}}$  de la distribution des distances interatomiques entre les atomes  $i_{\alpha}$  et  $i_{\beta}$  est finalement donné par :

$$\sigma_{i_{\alpha}i_{\beta}} = \sqrt{\sigma_{\alpha}^{\prime 2}(r_{i_{\alpha}i_{\beta}}) + \sigma_{\beta}^{\prime 2}(r_{i_{\alpha}i_{\beta}})} . \qquad (A-3)$$

Les valeurs des paramètres  $\delta_{\alpha}$  ont été choisies de sorte qu'à la fin de la procédure de simulation, les  $g_{calc}(r)$  déterminées à partir des structures cristallographiques des références BaZrO<sub>3</sub> et BaTiO<sub>3</sub> se superposent aux g(r) expérimentaux. Les valeurs de  $\delta_{\alpha}$  obtenues sont regroupées dans le tableau A-1 pour chaque type d'atome  $\alpha$  dans BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub>, ainsi que l'écart-type  $\sigma_{\alpha}$  décrivant l'écart à leur position d'équilibre. Sauf mention contraire, les simulations sur la solution solide BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BTZ) impliquent l'usage des mêmes paramètres  $\delta_{\alpha}$ ,  $\sigma_{Ti}$  et  $\sigma_{Zr}$  que pour les références, les valeurs de  $\sigma_{Ba}$  et  $\sigma_{O}$  étant données par :  $\sigma_{Ba}^2 [BaTi_{1-x}Zr_xO_3] = (1-x) \times \sigma_{Ba}^2 [BaTiO_3] + x \times \sigma_{Ba}^2 [BaZrO_3]$ .

La figure A-2 montre l'évolution avec r de l'écart-type  $\sigma_{Ti-O}(r)$  associé aux paires Ti-O dans BaTiO<sub>3</sub>. Celui-ci présente des valeurs faibles pour les distances interatomiques correspondant aux liaisons Ti-O entre premiers voisins, au sein des octaèdres TiO<sub>6</sub>

 $(r \le 2.5 \text{ Å})$ .  $\sigma_{Ti-O}(r)$  converge ensuite rapidement vers la valeur d'écart-type correspondant à des mouvements indépendants des atomes Ti et O :  $\sigma_{Ti-O}(r \to \infty) = \sqrt{\sigma_{Ti}^2 + \sigma_O^2} = 0.10198 \text{ Å}.$ 

α	$\sigma_{\alpha}$ (Å)		δ
	BaTiO <sub>3</sub>	BaZrO <sub>3</sub>	υα
Ba	0.05568	0.09274	0.5
Ti	0.07280		4
Zr		0.07616	4
0	0.07141	0.09618	2

<u>Tableau A-1</u>: Ecart-types des positions de chaque atome dans BaTiO<sub>3</sub> et BaZrO<sub>3</sub> à 300 K, déduits des intensités des pics de Bragg [kwe93,lev03]. Ceux-ci sont définis par  $\sigma_{\alpha} = \sqrt{\langle u_{\alpha}^2 \rangle}$ , où  $u_{\alpha}$  est l'amplitude du déplacement de l'atome  $\alpha$  par rapport à sa position d'équilibre. Le facteur  $\delta_{\alpha}$  indique la vitesse de convergence de l'écart-type associé à l'atome  $\alpha$  d'une paire vers sa valeur maximale,  $\sigma_{\alpha}$ .



<u>Fig. A-2</u> : Evolution de l'écart-type des distributions de distances Ti-O en fonction de la distance séparant les atomes Ti et O, dans  $BaTiO_3$ .

#### **2.** Calcul de $S_{\theta}(Q)$

Selon la méthode donnée dans la partie 1, il est possible de calculer la fonction  $g_0(r)$ dans BaZrO<sub>3</sub> à partir de la structure cristallographique donnée dans la littérature [lev03]. La figure **A-3** présente la TF de ce  $g_0(r)$  selon la formule *(II-19)*, sur l'intervalle en r [0 – 40 Å]. Les pics de la fonction obtenue présentent une largeur non nulle, comme le montre la partie **b** de la figure pour le pic à 3 Å<sup>-1</sup>. Ceci est dû à la borne finie de l'intégrale (40 Å), substituée à la valeur idéale  $+\infty^{2}$ . En effet, une coupure de l'intervalle de TF à  $r_{max}$  résulte dans la convolution des pics de l'espace des Q par la fonction  $r_{max} \times \operatorname{sinc}(r_{max}Q)$  [ega03 p.96]. Le sinus cardinal sinc(x) tend vers 1 lorsque x tend vers 0 et prend la valeur 0.5 pour x = 1.895, conduisant à une largeur à mi-hauteur (*FWHM*) du lobe principal de 3.790. Par suite, la fonction  $r_{max} \times \operatorname{sinc}(r_{max}Q)$  tend vers  $r_{max}$  lorsque Q tend vers 0 et prend la valeur 0.5  $\times r_{max}$  lorsque  $r_{max}Q = 1.895$ . La *FWHM* d'un pic dans l'espace des Q doit donc être égale à  $(3.790 / r_{max})$  Å<sup>-1</sup>. Si  $r_{max}$  tend vers  $+\infty$ , les pics dans l'espace des Q sont des fonctions Dirac (dans notre exemple,  $g_0(r)$  est calculé à partir d'une structure parfaitement périodique). Dans notre cas, la coupure de l'intervalle de TF intervient à  $r_{max} = 40$  Å, ce qui doit conduire à une *FWHM* en Q de 0.095 Å<sup>-1</sup>. Une mesure de la *FWHM* sur le pic à 3 Å<sup>-1</sup> aboutit effectivement à une valeur de 0.098 Å<sup>-1</sup> (Fig. **A-3b**), compatible avec la valeur attendue.



<u>Fig. A-3</u>: (*a*) TF du  $g_0(r)$  calculé à partir de la structure cristallographique de BaZrO<sub>3</sub> [lev03], selon l'expression (*II-14*) et sur l'intervalle en r [0 - 40 Å]. (*b*) Agrandissement du pic à 3 Å<sup>-1</sup>, encadré par les lignes pointillées sur la partie (*a*) de la figure.

Le deuxième effet causé par la borne finie  $r_{max}$  sont les oscillations parasites visibles autour de chaque pic de l'espace des Q, correspondant aux oscillations jouxtant le pic principal du sinus cardinal. Pour limiter l'importance de ces oscillations, il est usuel de multiplier [ $g_0(r)$ -1] par une fonction d'apodisation. Nous avons choisi la fonction  $e^{-r^2 \left(\frac{r}{r_{max}}\right)^2}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Notons que la largeur des pics du  $g_0(r)$  n'est responsable que de l'amortissement du  $S_0(Q)$  à grands Q après TF. En effet, dans le cas le plus simple où  $g_0(r)$  serait une succession de pics gaussiens d'écart-type fixé  $\sigma$ , la TF serait le produit de la fonction de diffusion en Q par une gaussienne de largeur  $1/\sigma$  [ega03 p.89].

 $(\gamma^2 = 1.5)$ , qui amortit les oscillations parasites sans trop élargir le pic principal du sinus cardinal [war91] : ainsi, la *FWHM* du pic à 3 Å<sup>-1</sup> passe de 0.098 à 0.118 Å<sup>-1</sup> (Fig. A-4).

En conclusion, le  $S_0(Q)$  déterminé après TF du  $[g_0(r)-1]e^{-r^2(r/r_{max})^2}$  dans l'intervalle [0 - 40 Å] n'est pas la fonction de diffusion idéale que mesurerait un diffractomètre de résolution infinie : celui-ci présente un élargissement de 0.118 Å<sup>-1</sup>. Nous verrons comment cet élargissement peut être pris en compte dans la partie 3 qui suit.



<u>Fig. A-4</u>: (a) TF en sinus de  $[g_0(r)-1] e^{-1.5(r/r_{max})^2}$ , sur l'intervalle en r [0 - 40 Å]. La fonction  $g_0(r)$  a été déterminée à partir de la structure cristallographique de BaZrO<sub>3</sub> à 300 K [lev03]. (b) Agrandissement du pic à 3 Å<sup>-1</sup>, encadré par les lignes pointillées sur la partie (a) de la figure. La comparaison du pic à 3 Å<sup>-1</sup> sur cette figure et sur la figure **A-3** montre que l'utilisation de la fonction d'apodisation gaussienne permet de limiter la présence d'oscillations parasites autour des pics principaux de la fonction de diffusion, sans provoquer un élargissement trop important.

# 3. Convolution du $S_{\theta}(Q)$ par la fonction de résolution du diffractomètre

Un diffractomètre ne donne pas accès à la fonction de diffusion de l'échantillon, mais à son produit de convolution avec la fonction de résolution instrumentale. Pour pouvoir simuler une fonction de diffusion comparable aux données expérimentales obtenues sur D4, il est donc nécessaire de déterminer le profil et la largeur caractérisant sa fonction de résolution. Les largeurs de convolution liées à la résolution du diffractomètre D4 ont été déterminées à partir du diagramme de diffusion de BaZrO<sub>3</sub>. Il a été vérifié au préalable que les pics de Bragg de cet échantillon présentent la même largeur que celles d'un échantillon standard de Si sur le diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  du laboratoire (résolution 0.01 Å<sup>-1</sup> en Q) : la largeur intrinsèque des pics de diffraction de BaZrO<sub>3</sub> est donc inférieure à 0.01 Å<sup>-1</sup>, ce qui est suffisant pour la détermination de la largeur instrumentale de D4. La figure A-5 présente l'évolution de la *FWHM* des pics du S(Q) expérimental de BaZrO<sub>3</sub> en fonction de Q. La fonction donnant la largeur instrumentale de D4 en fonction de Q a été ajustée sur ces points, et est donnée par le polynôme *FWHM*<sub>instr</sub> = 0.178 – 0.029Q + 0.0034 $Q^2$ . Notons que la valeur minimale de *FWHM*<sub>instr</sub>, 0.12 Å<sup>-1</sup>, justifie bien *a posteriori* l'utilisation de BaZrO<sub>3</sub> comme étalon de la largeur instrumentale.



<u>Fig. A-5</u> : Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics de la fonction de diffusion expérimentale de BaZrO<sub>3</sub> en fonction de Q (points). L'échantillon BaZrO<sub>3</sub>, dont l'élargissement intrinsèque est inférieur à 0.01 Å<sup>-1</sup>, sert ici d'étalon pour la détermination de la largeur instrumentale de l'instrument D4. Le polynôme d'ordre 2 affiné sur les différents points est représenté en trait plein.

Le profil de la fonction de résolution instrumentale a été déterminé sur le S(Q) expérimental de BaZrO<sub>3</sub>. Plusieurs pics du S(Q) ont été affinés à partir des formes gaussienne G(Q), lorentzienne L(Q), et pseudo-voïgt  $PV(Q) = 0.5 \times [G(Q) + L(Q)]$ . Le pic pseudo-voïgt, permettant l'obtention des meilleurs accords, a été choisi comme profil de la fonction de résolution de D4.

Les largeurs instrumentales se révèlent être du même ordre de grandeur que l'élargissement du  $S_0(Q)$  lié à la TF de  $g_0(r)$  (*FWHM*<sub>TF</sub> = 0.118 Å<sup>-1</sup>). Dans ces conditions, la

convolution de  $S_0(Q)$  par la fonction de résolution de largeur  $FWHM_{instr}$  conduirait à des pics trop larges de la fonction  $S_{calc}(Q)$ . Dans le cadre de la thèse, la largeur FWHM ' utilisée pour la convolution est la largeur instrumentale diminuée de la largeur liée à la TF vers  $S_0(Q)$ , selon  $FWHM' = \sqrt{FWHM_{instr}^2 - FWHM_{TF}^2}$  <sup>3</sup>. Notons que cette démarche est assez approximative, et ce pour deux raisons : (i) le profil d'élargissement lié à la TF de  $g_0(r)$  vers  $S_0(Q)$  diffère du profil pseudo-Voïgt de D4, (ii) la précédente formule n'est valable que dans le cas d'une combinaison de profils gaussiens. Néanmoins, un très bon accord a pu être obtenu entre les fonctions de diffusion calculée [ $S_{calc}(Q)$ ] et expérimentale de BaZrO<sub>3</sub> (Fig. A-6).



<u>Fig. A-6</u> : Comparaison des fonctions de diffusion statiques expérimentale (croix) et calculée (trait plein) pour BaZrO<sub>3</sub> à 300 K.

#### 4. Calcul de $g_{calc}(r)$

Le  $g_{calc}(r)$  est déterminé à partir de  $S_{calc}(Q)$  par TF (Eq. *II-18*). Les conditions de TF doivent être identiques à celles adoptées pour le calcul des g(r) expérimentaux à partir des fonctions de diffusions statiques : l'intégrale porte donc sur l'intervalle  $[Q_{min} = 0.4 - Q_{max} = 23.4 \text{ Å}^{-1}]$ , et implique le produit de  $[S_{calc}(Q)-1]$  par la fonction

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Idéalement, l'élargissement du  $S_0(Q)$ , lié à la borne finie de la TF du  $g_0(r)$ , devrait être négligeable devant la largeur instrumentale pour pouvoir permettre la convolution avec la fonction de résolution de D4. Des élargissements de 0.01 Å<sup>-1</sup> du  $S_0(Q)$  seraient acceptables, la largeur instrumentale minimale de D4 étant de 0.12 Å<sup>-1</sup>. Cela correspondrait à un  $r_{max}$  de 300 Å pour le calcul de  $g_0(r)$ , avec la nécessité de déterminer toutes les distances interatomiques dans un cluster sphérique de 300 Å rayon. Cela est exclu, étant donné les temps de calculs très longs qui seraient nécessaires.

d'apodisation  $e^{-\gamma^2 \left(\frac{Q}{Q_{\text{max}}}\right)^2}$  ( $\gamma^2 = 1.5$ ) {cf. Chap. II, partie C.4}. La figure A-7 présente la superposition des g(r) calculé et expérimental pour BaZrO<sub>3</sub> à 300 K.



<u>Fig. A-7</u>: Comparaison des fonctions de distribution de paires expérimentale (croix) et calculée (trait plein) pour BaZrO<sub>3</sub> à 300 K. Les oscillations présentes à petits  $r (r \le 2 \text{ Å})$  sont dues à la borne finie de la TF, et n'ont pas de signification physique.

**Justification de la méthode de simulation** - La méthode de simulation présentée dans cette annexe permet le calcul d'un g(r) comparable à l'expérience, grâce à la prise en compte des effets liés à l'agitation thermique, à la résolution instrumentale en Q, et à la TF sur l'intervalle en Q limité  $[0.4 - 23.4 \text{ Å}^{-1}]$ . La principale difficulté réside dans le fait que seul le désordre thermique peut être modélisé directement dans l'espace des r. En effet, nous avons montré que la résolution en Q se traduit par un produit de convolution entre la fonction de diffusion idéale et un pic pseudo-Voïgt de largeur variable en Q. Le traitement de cet effet dans l'espace des r nécessite donc le calcul du produit des TF des deux fonctions. Or, l'expression analytique de la TF d'un pic pseudo-Voïgt de largeur variable n'est pas connue. Pour tenir compte de la forte variation de  $FWHM_{instr}$  avec Q (Fig. A-5), il est donc nécessaire de réaliser le calcul du produit de convolution dans l'espace des Q. De même, le résultat de la TF du produit de [S(Q)-1] par la fonction d'apodisation ne trouve pas d'expression analytique en r. Ces faits expliquent l'impossibilité de réaliser le calcul complet de  $g_{calc}(r)$  dans l'espace des r, en une seule étape.

#### **Bibliographie**

- [abe98] Aberdam D., J. Synchrotron Rad. 5, 1287 (1998)
- [akb05] Akbarzadeh A.R., Kornev I., Malibert C., et al., Phys. Rev. B 72, 205104 (2005)
- [ang02] Ang C., Jing Z., Yu Z., J. Phys.: Condens. Matter 14, 8901 (2002)
- [ank98] Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., et al., Phys. Rev. B 58, 7565 (1998)
- [bar03] Barnes A.C., Fischer H.E., Salmon P.S., J. Phys. IV France 111, 59 (2003)
- [bar94] Baruchel J., Hodeau J.-L., Lehmann M.S., *et al.* (éds), « Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies vol. 1 : Theory, instruments and methods », EDP Sciences Springer Verlag, 1994
- [ben06] Bennett J., Grinberg I., Rappe A.M., Phys. Rev. B 73, 180102 (2006)
- [ber66] Bersuker I.B., Physics Letters **20**, 589 (1966)
- [ble65] Blech I.A. et Averbach B.L., Phys. Rev. **137**(4A), 1113 (1965)
- [boo95] Booth C.H., Bridges F., Li G.G., et al., Phys. Rev. B 52, R15745 (1995)
- [bro53] Brous J., Fankuchen I., Bankes E., Acta Cryst. 6, 67 (1953)
- [bug95] Bugaev L.A., Shuvaeva V.A., Alekseenko I.B., *et al.*, Physica B **208-209**, 169 (1995)
- [bur67] Burfoot J.C., «Ferroelectrics : An Introduction to the Physical Principles », D. van Nostrand company ltd. – London, 1967
- [bur83] Burns G., Dacol F.H., Solid State Communications 48, 853 (1983)
- [cao04] Cao D., Jeong I.-K., Heffner R.H., et al., Phys. Rev. B 70, 224102 (2004)
- [cha76] Chaves A.S., Barreto F.C.S., Nogueira R.A., et al., Phys. Rev. B 13, 207 (1976)
- [che96] Chen I.-W., Li P., Wang Y., J. Phys. Chem. Solids 57, 1525 (1996)
- [coc59] Cochran W., Phys. Rev. Lett. 3, 412 (1959)
- [coc60] Cochran W., Adv. Phys. 9, 387 (1960)
- [coh73] Cohen-Tanoudji C., Diu B., Laloë F., «Mécanique Quantique tome 2», Hermann, 1973
- [coh92] Cohen R.E., Nature **358**, 136 (1992)
- [com68] Comès R., Lambert M., Guinier A., Solid State Communications 6, 715 (1968)
- [com70] Comès R., Lambert M., Guinier A., Acta Cryst. A 26, 244 (1970)
- [cro87] Cross L.E., Ferroelectrics **76**, 241 (1987)
- [cro94] Cross L.E., Ferroelectrics **151**, 305 (1994)
- [dem93] de Mathan N., Prouzet E., Husson E., *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter 5, 1261 (1993)
- [dev49] Devonshire A.F., Philos. Mag. 40, 1040 (1949)
- [dev51] Devonshire A.F., Philos. Mag. 42, 1065 (1951)
- [dev54] Devonshire A.F., Adv. Phys. 3, 85 (1954)
- [dia02] Dianoux A.J. et Lander G. (*éds*), « Neutron data booklet », ILL, 2002
- [dmo00] Dmowski W., Akbas M.K., Davies P.K., et al., J. Phys. Chem. Solids 61, 229 (2000)
- [dmo01] Dmowski W., Egami T., Farber L., *et al.*, «Fundamental Physics of Ferroelectrics », éd. Henry Krakauer / AIP Conf. Proc. 582, 2001
- [dob01] Dobal P.S., Dixit A., Katiyar R.S., et al., J. Appl. Phys. 89, 8085 (2001)
- [dou94] Dougherty T.P., Wiederrecht G.P., Nelson K.A., et al., Phys. Rev. B 50, 8996 (1994)
- [ega03] Egami T., Billinge S.J.L., « Underneath the Bragg peaks Structural analysis of Complex Materials », Pergamon, 2003
- [fab65] Faber T.E. et Ziman J.M., Phil. Mag. 11, 153 (1965)
- [far99] Farhi R., El Marssi M., Simon A., et al., Eur. Phys. J. B 9, 599 (1999)
- [fis06] Fischer H.E., Barnes A.C., Salmon P.S., Rep. Prog. Phys 69, 233 (2006)
- [fra55] Frazer B.C., Danner H.R., Pepinsky R., Phys. Rev. 100, 745 (1955)
- [fre94] Frenkel A., Stern E.A., Voronel A., et al., Phys. Rev. B 49, 11662 (1994)
- [fre97] Frenkel A.I., Wang F.M., Kelly R., et al., Phys.Rev. B 56, 10869 (1997)
- [fre99] Frenkel A.I., Frey M.H., Payne D.A., J. Synchrotron Rad. 6, 515 (1999)
- [fre04] Frenkel A.I., Pease D.M., Giniewicz J., Phys. Rev. B 70, 014106 (2004)
- [fuj84] Fujishita H., Hoshino S., J. Phys. Soc. Jpn. 53, 226 (1984)
- [fuj04] Fujita M., Nakamatsu H., Sugihara S., et al., J. Comput. Chem. Jpn. 3, 21 (2004)
- [gir97] Girshberg Y., Yacoby Y., Solid State Communications **103**, 425 (1997)

- [gir99] Girshberg Y., Yacoby Y., J. Phys.: Condens. Matter 11, 9807 (1999)
- [gor07] Gorev M.V., au cours de EMF 2007 « European Meeting on Ferroelectricity »
- [hal02] Halder S., Bhattacharyya S., Krupanidhi S.B., Materials Science and Engineering B **95**, 124 (2002)
- [han91] Hanske-Petitpierre O., Yacoby Y., Mustre de Leon J., *et al.*, Phys. Rev. B **44**, 6700 (1991)
- [har67] Harada J., Honjo G., J. Phys. Soc. Japan 22, 45 (1967)
- [har71] Harada J., Axe J.D., Shirane G., Phys. Rev. B 4, 155 (1971)
- [has95] Haskel D., Ravel B., Newville M., et al., Physica B 208-209, 151 (1995)
- [hew74] Hewat A.W., Ferroelectrics 6, 215 (1974)
- [hul69] Hüller A., Solid State Communications 7, 589 (1969)
- [iti06] Itié J.P., Couzinet B., Polian A., et al., Europhys. Lett. 74, 706 (2006)
- [jao07] Jaouen N., Dhaussy A.C., Itié J.P., et al., Phys. Rev. B 75, 224115 (2007)
- [jeo99] Jeong I.K., Proffen T., Mohiuddin-Jacobs F., et al., J. Phys. Chem. 103, 921 (1999)
- [jeo05] Jeong I.-K., Darling T.W., Lee J.K., et al., Phys. Rev. Lett. 94, 147602 (2005)
- [jeo06] Jeong I.-K., Lee J.K., Appl. Phys. Lett. 88, 262905 (2006)
- [jol01] Joly Y., Phys. Rev. B **63**, 125120 (2001)
- [jol06] Joly Y., « Les spectroscopies d'absorption X », cours téléchargeable avec le programme FDMNES sur le site Internet de l'institut Néel (département MCMF, équipe théorie et simulation numérique des propriétés électroniques)
- [jon62] Jona F., Shirane G., « Ferroelectric crystals », Pergamon Press, 1962
- [jon65] Jonhson C.J., Applied Physics Letters 7, 221 (1965)
- [juh04] Juhas P., Grinberg I., Rappe A.M., et al., Phys. Rev. B 69, 214101 (2004)
- [kit98] Kittel C., « Physique de l'état solide »  $-7^{e}$  édition, Dunod, 1998
- [kon88] Koningsberger D.C., Prins R. (éds.), « X-ray Absorption », Wiley interscience, 1988
- [koo83] Koopmans H.J.A., van de Velde G.M.H., Gellings P.J., Acta Crystallogr. C **39**, 1323 (1983)
- [kra79] Krause M.O., Oliver J.H., J. Phys Chem. Ref. Data 8, 329 (1979)

- [kra06] Krayzman V., Levin I., Woicik J.C., et al., Phys. Rev. B 74, 224104 (2006)
- [kre04] Kreisel J., Bouvier P., Maglione M., et al., Phys. Rev. B 69, 092104 (2004)
- [kwe93] Kwei G.H., Lawson A.C., Billinge S.J.L., et al., J. Phys. Chem. 97, 2368 (1993)
- [kwe95] Kwei G.H., Billinge S.J.L., Cheong S.-W., et al., Ferroelectrics 164, 57 (1995)
- [las96] Laserna J.J. (éd.), « Modern techniques in Raman spectroscopy », John Wiley & Sons, 1996
- [lau06] Laulhé C., Hippert F., Kreisel J., et al., Phys. Rev. B 74, 014106 (2006)
- [lev03] Levin I., Amos T.G., Bell S.M., et al., J. Solid State Chem. 175, 170 (2003)
- [lev06] Levin I., Cockayne E., Lufaso M.W., et al., Chem. Mater. 18, 854 (2006)
- [lin77] Lines M.E., Glass A.M., « Principles and applications of ferroelectrics and related materials », Clarendon press Oxford, 1977
- [liu07-1] Liu Y., Withers R.L., Wei X., *et al.*, Proceedings 31<sup>st</sup> Annual Condensed Matter and Materials Meeting (2007)
- [liu07-2] Liu Y., Withers R.L., Wei X., et al., J. Solid State Chem. 180, 858 (2007)
- [mai06-1] Maiti T., Guo R., Bhalla A.S., J. Appl. Phys. 100, 114109 (2006)
- [mai06-2] Maiti T., Alberta E., Guo R., et al., Materials Letters 60, 3861 (2006)
- [mat91] Mathews M.D., Mirza E.B., Momin A.C., J. Mater. Sci. Lett. 10, 305 (1991)
- [mik82] Mikkelsen J.C., Boyce J.B., Phys. Rev. Lett. 49, 1412 (1982)
- [mit02] Mitchell R.H., « Perovskites Modern and Ancient », Almaz Press (Thunder Bay), 2002
- [nel85] Nelmes R.J., Kuhs W.F., Solid State Communications 54, 721 (1985)
- [new93] Newville M., Līviņš P., Yacoby Y., et al., Phys. Rev. B 47, 14126 (1993)
- [new95] Newville M., Ravel B., Haskel D., *et al.*, Physica B **208-209**, 154 (1995)
- [nye61] Nye J.F., « Propriétés physiques des cristaux : leur représentation par des tenseurs et des matrices », Dunod, 1961
- [paa62] Paalman H.H. et Pings C.J., J. Appl. Phys. **33**(8), 2635 (1962)
- [pan03] Pantou R., Dubourdieu C., Weiss F., *et al.*, Materials science in semiconductor processing **5**, 237 (2003)
- [pet97] Petit P.E., Guyot F., Farges F., J. Phys. IV France 7 C2, 1065 (1997)

- [pir99] Pirc R., Blinc R., Phys. Rev. B 60, 13470 (1999)
- [pla52] Placzeck G., Phys. Rev. **86**(3), 377 (1952)
- [poi99] Poiarkova A., « X-ray Absorption Fine Structure Debye-Waller Factors », thèse de l'université de Washington, 1999 {disponible à l'adresse Internet http://leonardo.phys.washington.edu/feff/Docs/Docs.html}
- [pro93] Prouzet E., Husson E., de Mathan N., *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter **5**, 4889 (1993)
- [rav92] Ravel B., Stern E.A., Yacobi Y., *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **32** (suppl. 32-2), 782 (1992)
- [rav95-1] Ravel B., Sicron N., Yacoby Y., et al., Ferroelectrics 164, 265 (1995)
- [rav95-2] Ravel B., Stern E.A., Physica B **208-209**, 316 (1995)
- [rav97-1] Ravel B., «Ferroelectric Phase Transitions in Oxide Perovskites Studied by XAFS », thèse de l'université de Washington, 1997 {disponible à l'adresse Internet <u>http://cars9.uchicago.edu/~ravel/</u>}
- [rav98] Ravel B., Stern E.A., Vedrinskii R.I., et al., Ferroelectrics 206-207, 407 (1998)
- [rav99] Ravel B., Bouldin C.E., Renevier H., et al., Phys. Rev. B 60, 778 (1999)
- [rav97-2] Ravez J., Simon A., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 34, 1199 (1997)
- [rav07] Ravy S., Itié J.-P., Polian A., et al., cond-mat 0707.4095 (2007)
- [reh00] Rehr J.J., Albers R.C., Reviews of Modern Physics 72, 621 (2000)
- [reh99] Rehrig P.W., Park S.-E., Trolier-McKinstry S., et al., J. Appl. Phys. 86, 1657 (1999)
- [rey04] Reymond V., Payan S., Michau D., et al., Thin solid films 467, 54 (2004)
- [ros94] Rosenfeld H.D., Egami T., Ferroelectrics 158, 351 (1994)
- [sak70] Sakurai J., Cowley R.A., Dolling G., J. Phys. Soc. Japan 28, 1426 (1970)
- [sam03] Samara G.A., J. of Phys. : Condens. Matter 15, R367 (2003)
- [sas87] Sasaki S., Prewitt C.T., Bass J.D., et al., Acta Crystallogr. C 43, 1668 (1987)
- [sci00] Sciau P., Calvarin G., Ravez J., Solid State Communications **113**, 77 (2000)
- [sev79] Sevillano E., Meuth H., Phys. Rev. B 20, 4908 (1979)
- [sha76] Shannon R.D., Acta Cryst. A 32, 751 (1976)
- [shi57] Shirane G., Danner H., Pepinsky R., Phys. Rev. 105, 856 (1957)

- [shi70] Shirane G., Axe J.D., Harada J., et al., Phys. Rev. B 2, 3651 (1970)
- [shu98] Shuvaeva V.A., Yanagi K., Yagi K., et al., Solid State Communications 106, 335 (1998)
- [shu03] Shuvaeva V.A., Pirog I., Azuma Y., *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter **15**, 2413 (2003)
- [shu04-1] Shuvaeva V.A., Zekria D., Glazer A.M., et al., Phys. Rev. B 71, 174114 (2004)
- [shu04-2] Shuvaeva V.A., Azuma Y., Raevski I.P., et al., Ferroelectrics 299, 103 (2004)
- [shv05] Shvartsman V.V., Kholkin A.L., Orlova A., *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86**, 202907 (2005)
- [shv06] Shvartsman V.V., Kleemann W., Dec J., et al., J. of Appl. Phys. 99, 124111 (2006)
- [sic94] Sicron N., Ravel B., Yacoby Y., et al., Phys. Rev. B 50, 13168 (1994)
- [sim04] Simon A., Ravez J., Maglione M., J. of Phys. : Condens. Matter 16, 963 (2004)
- [sin06] Singh D.J., Phys. Rev. B 73, 094102 (2006)
- [sko86] Sköld K. et Price D.L. (éd.), « Methods of experimental physics Vol. 23 : Neutron scattering », Academic Press, 1986
- [smo58] Smolenskii G.A., Agranovskaya A.I., Soviet Phys.: Techn. Physics **3**, 1380 (1958)
- [squ75] Squires G.L., « Introduction to the theory of thermal neutron scattering », Cambridge University Press, 1975
- [ste04] Stern E.A., Phys. Rev. Lett. 93, 037601 (2004)
- [sue06] Suewattana M., Singh D.J., Phys. Rev. B 73, 224105 (2006)
- [tro92] Tröger L., Arvanitis D., Baberschke K., et al., Phys. Rev. B 46, 3283 (1992)
- [val20] Valasek J., Phys.Rev. 15, 537 (1920)
- [val21] Valasek J., Phys.Rev. 17, 475 (1921)
- [van54] Van Hove L., Phys. Rev. 95, 249 (1954)
- [ved97] Vedrinskii R.V., Kraizman V.L., Novakovich A.A., *et al.*, J. Phys. IV France 7 C2, 107 (1997)
- [ved98] Vedrinskii R.V., Kraizman V.L., Novakovich A.A., et al., J. Phys.: Condens. Matter 10, 9561 (1998)

- [ver58] Verbitskaia T.N., Zhdanov G.S., Venevtsev I.N., et al., Sov. Phys. Crystallogr. 3, 182 (1958)
- [vie90] Viehland D., Jang S.J., Cross L.E., et al., J. Appl. Phys. 66, 2916 (1990)
- [vie91] Viehland D., Wuttig M., Cross L.E., Ferroelectrics **120**, 71 (1991)
- [vug98] Vugmeister B.E., Rabitz H., Phys. Rev. B 57, 7581 (1998)
- [war91] Warren B.E., « X-ray diffraction », Dover, 1991
- [wes92] Westphal V., Kleemann W., Glinchuk M.D., Phys. Rev. Lett. 68, 847 (1992)
- [xug04] Xu G., Shirane G., Copley J.R.D., et al., Phys. Rev. B 69, 064112 (2004)
- [xuy91] Xu Y., « Ferroelectric materials and their applications », North Holland, 1991
- [yam69] Yamada Y., Shirane G., Linz A., Phys. Rev. 177, 848 (1969)
- [yam05] Yamamoto T., Mizoguchi T., Tanaka I., Phys. Rev. B 71, 245113 (2005)
- [yar73] Yarnell J.L., Katz M.J., Wenzel R.G., Koenig S.H., Phys. Rev. A 7(6), 2130 (1973)
- [yuz00] Yu Z., Guo R., Bhalla A.S., J. Appl. Phys. 88, 410 (2000)
- [yuz02] Yu Z., Ang C., Guo R., *et al.*, J. Appl. Phys. **92**, 2655 (2002)
- [zha91] Zhao Y., Weidner D.J., Phys. Chem. Minerals 18, 294 (1991)

# « Structure locale dans un ferroélectrique relaxeur : BaTi<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>3</sub> »

# <u>Résumé</u>

Les ferroélectriques relaxeurs se caractérisent par un large pic de permittivité en fonction de la température, dépendant de la fréquence du champ de mesure. Ce comportement est généralement attribué à la présence de régions polaires de taille nanométrique. L'un des enjeux expérimentaux est la détermination de la nature structurale de ces régions, nécessitant entre autres l'utilisation de sondes de la structure locale. L'objet de ce travail est l'étude de la structure locale dans les pérovskites relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $0.25 \le x \le 0.50$ ), présentant une substitution isovalente  $Ti^{4+}/Zr^{4+}$ . Les techniques expérimentales utilisées sont l'absorption des rayons X (EXAFS et XANES) et la détermination de la fonction de distribution de paires par diffusion totale des neutrons. Les déplacements des cations  $Ti^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  dans leur cage d'oxygènes ont pu être déterminés. Le principal résultat est que les cations  $Ti^{4+}$  jouent un rôle majeur dans la polarisation locale des relaxeurs  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ . Par ailleurs, il est montré que la déformation des octaèdres  $ZrO_6$  dépend directement de la répartition locale des Ti et des Zr dans la solution solide.

## Mots-clefs

Ferroélectriques, ferroélectriques relaxeurs, pérovskite, structure locale, transitions de phase, BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, solution solide, absorption des rayons X, EXAFS, XANES, diffusion totale des neutrons, fonction de distribution de paires.

# "Local structure in a ferroelectric relaxor: $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ "

#### **Abstract**

Relaxor ferroelectrics are characterized by a large, frequency-dependent peak of the dielectric permittivity as a function of temperature. This behaviour is generally attributed to the presence of nanometre-sized polar regions. One of the experimental challenges is the determination of the structural nature of such regions, which requires the use of local structural probes. This manuscript presents the study of the local structure in the perovskite-type relaxor ferroelectrics  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  ( $0.25 \le x \le 0.50$ ), by means of X-ray absorption (EXAFS and XANES) and pair distribution function determination from neutron total scattering. We could determine the Ti<sup>4+</sup> and Zr<sup>4+</sup> cation displacements with respect to the centre of their oxygen cage. The main result is that the Ti<sup>4+</sup> cations play a major role in the local polarisation in  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$  relaxors. Moreover, it is shown that the deformation of the solid solution.

## **Keywords**

Ferroelectrics, relaxor ferroelectrics, perovskite, local structure, phase transitions, BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, solid solution, X-ray absorption, XAFS, EXAFS, XANES, neutron total scattering, pair distribution function.

*Thèse préparée au : Laboratoire Matériaux et Génie Physique (UMR CNRS - INPG) INP Grenoble Minatec, 3 parvis Louis Néel, BP 257, 38016 GRENOBLE cedex 01*