



HAL
open science

Caractérisations structurales, phases modulées et transitions de phases: le cas des phases d'Aurivillius

P. Boullay

► **To cite this version:**

P. Boullay. Caractérisations structurales, phases modulées et transitions de phases: le cas des phases d'Aurivillius. Matériaux. Université de Caen, 2008. tel-00522718

HAL Id: tel-00522718

<https://theses.hal.science/tel-00522718>

Submitted on 1 Oct 2010

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.



Université de Caen Basse-Normandie

UFR des Sciences

MEMOIRE

présenté par

Philippe BOULLAY

Docteur de l'Université de Caen Basse-Normandie

Chargé de Recherche au CNRS

en vue de l'obtention du diplôme

d'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

*Caractérisations structurales, phases modulées et
transitions de phases : le cas des phases d'Aurivillius*

Soutenue le 11 Septembre 2008 devant la commission d'examen :

Rapporteurs : **J.M. Perez-Mato** Professeur - Université du Pays Basque, Bilbao
G. Trolliard Professeur - Université de Limoges
M. Hervieu Professeur émérite - ENSICAEN
Examineurs : **G. Van Tendeloo** Professeur - Université d'Anvers
A. Maignan Directeur de Recherche CNRS - CRISMAT Caen
Invitée : **D. Mercurio** Professeur honoraire - Université de Limoges

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux

CRISMAT UMR 6508 CNRS/ENSICAEN, 6 Bd Maréchal JUIN, 14050 Caen Cedex 4

Préface

La rédaction de ce document intervient 15 ans après mes premiers pas dans le domaine de la recherche universitaire et fait suite à diverses mobilités thématiques et géographiques. Les points forts de mon activité de recherche se sont construits au fur et à mesure de ce parcours au travers de rencontres de femmes et d'hommes qui ont su faire vivre ma passion pour la recherche. Je tiens, ici, à les remercier.

C'est tout d'abord au sein du laboratoire CRISMAT de Caen que j'ai pu acquérir la maîtrise de différentes techniques de caractérisation structurale lors de mes études portant notamment sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux oxydes de métaux de transition à structures incommensurables. Suite à mon doctorat, j'ai eu l'opportunité de découvrir de nouveaux horizons lors de deux séjours post-doctoraux effectués dans des laboratoires universitaires européens où j'ai pu utiliser et approfondir mes connaissances dans le domaine des sciences des matériaux et de la microscopie électronique en transmission. En 1999, j'ai été nommé chargé de recherche CNRS au laboratoire SPCTS de Limoges. Pendant six années, j'ai pu y développer une recherche originale sur des phases connues de longue date : les phases dites d'Aurivillius. Cette période a été pour moi l'occasion de découvrir de nouveaux centres d'intérêts aussi divers que la synthèse ou l'étude de transitions de phase. Depuis deux ans, je suis de retour au laboratoire CRISMAT pour y développer des recherches où la caractérisation structurale et microstructurale par microscopie électronique en transmission devrait prendre une large place.

Je vous propose de survoler ce parcours dans la première partie de ce manuscrit où ma formation, mon évolution professionnelle et mes travaux seront rappelés. Dans la deuxième partie, je développerai plus particulièrement le thème de recherche associé aux phases d'Aurivillius où j'ai pu encadrer plusieurs étudiants et établir diverses collaborations scientifiques. Lors d'une troisième partie, je proposerai quelques perspectives de recherches illustrées par certains de mes travaux les plus récents.

Philippe Boullay, le 16 mai 2008.

Table des matières

I	Notice Individuelle	7
1	Curriculum Vitae	9
1.1	Formation universitaire et évolution professionnelle	10
1.2	Encadrement de travaux de recherche	11
1.3	Participation à l'enseignement	12
1.4	Collaborations scientifiques	13
2	Publications et Communications	14
2.1	Articles dans des revues à comité de lecture	14
2.2	Actes de congrès à comité de lecture	17
2.3	Conférences dans des congrès	18
2.4	Conférences dans des séminaires, écoles,	19
2.5	Communications par affiches	20
2.6	Participations dans des communications	20
3	Synthèse des Travaux de Recherche	25
3.1	CRISMAT : matériaux nouveaux	25
3.2	Post-doctorats : à la découverte d'autres horizons	29
3.3	SPCTS : diélectriques et transition de phase	31
3.4	Situation actuelle	36
II	Les phases d'Aurivillius	37
1	Synthèse	41
1.1	Poudres	41
1.2	Monocristaux	43
1.3	Films	43

2	Une nouvelle approche cristallographique	47
2.1	Mise en évidence de composés à longue période	48
2.2	Modélisation 3+1D	49
2.3	Exemples d'utilisation du modèle 3+1D	55
3	Mécanismes structuraux associés à la transition FE-PE	59
3.1	Un composé d'intercroissance : $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	59
3.2	Les composés $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ et $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	60
3.3	Phases d'Aurivillius et comportement relaxeur	66
III Conclusion et Perspectives		75
1	Non-stoechiométrie et phases d'Aurivillius	78
2	Caractérisation microstructurale de films minces	79
3	Cristallographie et Diffraction Electronique	81
Bibliographie		83
Annexes		87

Première partie

Notice Individuelle

1 Curriculum Vitae

Philippe BOULLAY

Chargé de Recherche CNRS

Né le 21 Janvier 1970 à Neuilly sur Seine (Hauts de Seine) - Nationalité Française

808 Bd des Belles Portes 14200 Hérouville Saint-Clair

Célibataire, sans enfant

Laboratoire de Cristallographie et de Sciences des Matériaux (CRISMAT)

UMR 6508 CNRS/ENSICAEN, 6 Bd Maréchal JUIN, 14050 Caen Cedex 4

Tel : 02 31 45 26 10 Fax : 02 31 95 16 00 e-mail : philippe.boullay@ensicaen.fr

Formation Universitaire

1997 Doctorat en Chimie des Matériaux (Très Honorable) - Université de Caen

1993 DEA en Sciences des Matériaux (Bien) - Université de Caen

Travaux de Recherche

2006- Laboratoire CRISMAT - UMR 6508 CNRS / ENSICAEN

1999-2005 Laboratoire SPCTS - UMR 6638 CNRS / Université de Limoges

1998-1999 Laboratoire EMAT - Université d'Anvers (Belgique)

1998 Laboratoire Arrhenius (Chimie Inorganique) - Université de Stockholm (Suède)

Mots Clefs

Synthèse et cristalochimie des oxydes, caractérisations structurales et microstructurales (RX/Neutrons/MET), cristallographie des phases modulées, transitions de phases

Productions Scientifiques

Revue à comité de lecture	37	Actes de congrès à comité de lecture	7
Conférences (congrès)	4	Conférences (séminaires, ...)	10
Communications par affiches	4	Communications (participations)	33

Encadrements (participations)

Doctorat	3	DEA / Master Recherche	2	4
----------	---	------------------------	---	---

Responsabilités Scientifiques

2003-2006 Membre de la commission de spécialistes section 33 - Université de Limoges

2007-2009 Coordinateur du projet SONDE (ANR-06-BLAN-0331)

2008-2011 Membre du conseil de laboratoire du CRISMAT

1.1 Formation universitaire et évolution professionnelle

- 2008** Membre du conseil de laboratoire du CRISMAT (UMR 6508) Caen
- 2007** Coordinateur du projet SONDE (ANR-06-BLAN-0331)
- 2006** Mobilité géographique : CRISMAT (UMR 6508) Caen
- 2003** Chargé de Recherche CNRS 1ère classe - SPCTS (UMR 6638) Limoges
- 2003** Membre de la commission de spécialistes section 33 (Université de Limoges)
- 2002** Chercheur invité (1 mois) : Institut Jozef Stefan, Ljubljana (Slovénie)
Département de Céramique (Prof. M. Kosec)
- 2001** Chercheur invité (1 mois) : Université du Pays Basque, Bilbao (Espagne)
Département de Physique de la Matière Condensée (Prof. J.M. Perez-Mato)
- 1999** Entrée au CNRS : CR2 au laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface - SPCTS (UMR 6638) Limoges
- 1999** Post-Doctorat (1 an) : Projet européen sur les transitions de phase
EMAT (Electron Microscopy for Materials Science) - Anvers (Belgique)
Responsable : Prof. D. Schryvers
- 1998** Post-Doctorat (7 mois) : Consortium suédois sur les matériaux supraconducteurs
Lab. Arrhenius (Dep. de Chimie Inorganique) - Stockholm (Suède)
Responsable : Dr. I. Bryntse
- 1998** Qualification MdC : 33e et 28e sections
- 1997** Doctorat en Chimie des Matériaux (Très Honorable). Université de Caen
Synthèse et caractérisation d'oxydes de métaux de transition à structures incommensurables - CRISMAT (UMR 6508) Caen
Directrice de thèse : Prof. M. Hervieu
- Service National ———
- 1993** DEA en Sciences des Matériaux (Bien). Université de Caen
Etude de la carbonatation de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - CRISMAT (UMR 6508) Caen
- 1992** Maîtrise de Chimie (Assez Bien). Université de Caen

1.2 Encadrement de travaux de recherche

DEA / Master Recherche - Université de Limoges

- **2004-2005** : Encadrant du stage de Master Recherche 2ème année de Lyes Mansour.
«Céramiques composites à propriétés multiferroïques»
- **2002-2003** : Co-encadrant (50%) du DEA Procédés Céramiques et Traitements de Surface de Fabien Remondière.
«Couches minces de phases d'Aurivillius : étude structurale et microstructurale»
- **2001-2002** : Co-encadrant (50%) du DEA Procédés Céramiques et Traitements de Surface de Jenny Tellier.
«Etude structurale de phases d'Aurivillius de formule $MBi_4Ti_4O_{15}$ »
- **2000-2001** : Co-encadrant (50%) du DEA Procédés Céramiques et Traitements de Surface de Nicolas Créon.
«Synthèse et étude de phases d'Aurivillius dans le système $Bi_2WO_6-Bi_3Ti_{1.5}W_{0.5}O_9$ »

Thèse de doctorat - Université de Limoges

- **2003-2006** : participation à l'encadrement de la thèse de doctorat de Fabien Rémondière (spécialité : Sciences des Matériaux Céramiques). Soutenue le 29 septembre 2006. Membre du jury.
«Utilisation de la voie chimique pour le dépôt de films minces de matériaux ferroélectriques de structure perovskite»
- **2002-2006** : Co-encadrant (50%) de la thèse de doctorat de Jenny Tellier (spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface). Soutenue le 16 mai 2006. Membre du jury.
«Sur les phases d'Aurivillius : études structurales et transitions de phases»
- **1999-2001** : participation à l'encadrement de la thèse de doctorat de Nicolas Ténèze (spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface). Soutenue le 16 novembre 2001. Membre du jury.
«Etude structurale par diffraction des rayons X et de neutrons et microscopie électronique en transmission de microphases de type perovskite hexagonale déficitaire en cations B»

1.3 Participation à l'enseignement

- **2007-2008** : Vacataire d'enseignement à l'ENSICAEN, Projet 1ère année. *Calibration de la microanalyse X sur un microscope électronique en transmission.*
- **2004-2005** : Vacataire d'enseignement à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, Master 1ère année, TP de Physique *Microscopie Electronique en Transmission.*
- **2003-2004** : Vacataire d'enseignement à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, DEUG A 2ième année, TP de Chimie Inorganique *Diagrammes de phase.*
- **2002-2003** : Vacataire d'enseignement à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, Maîtrise de Chimie - UEM7 (Méthodologie - Initiation à la Recherche). Co-encadrement de deux groupes de deux étudiants dans le cadre de TP d'Initiation à la Recherche.
 1. *Fabrication de $SrBi_4Ti_4O_{15}$ par voie sol-gel : dépôt en couche mince sur substrat d'alumine*
 2. *Elaboration de couches minces de la phase NBT ($Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$)*
- **2001-2002** : Vacataire d'enseignement à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, Maîtrise de Chimie - UEM7 (Méthodologie - Initiation à la Recherche). Co-encadrement de quatre étudiants dans le cadre de Travaux Pratiques d'Initiation à la Recherche. *Phases d'Aurivillius $MBi_2Nb_2O_9$ et $MBi_4Ti_4O_{15}$: Affinement structural, microscopie optique et mesures diélectriques.*
- **1999-2000** : Co-encadrement de deux étudiants dans le cadre de Travaux Pratiques d'Initiation à la Recherche. Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, Maîtrise de Sciences Physiques. *Etude des propriétés diélectriques de la phase d'Aurivillius $Bi_{4-x}La_xTi_3O_{12}$.*
- **1995-1996** : Vacataire d'enseignement à la Faculté des Sciences de Caen, DEUG B 2ième année Géologie, TP de Chimie *Analyses chimiques de poudres et cristallographie.*
- **1994-1995** : Vacataire d'enseignement à la Faculté des Sciences de Caen, DEUG A 1ère année, TP de Chimie *Dosages chimiques, thermodynamique chimique et cinétique.*

1.4 Collaborations scientifiques

- Département de Physique de la Matière Condensée de l'Université du Pays Basque de Bilbao (Espagne) avec le Prof. J.M. Perez-Mato.
- Institut Jozef Stefan de Ljubljana (Slovénie) avec l'équipe du Prof. M. Kosec. (Electronic Ceramics) et celle du Prof. D. Suvorov (Advanced Materials).
- Institut de Physique de l'Académie des Sciences de Prague (République Tchèque) avec le Dr. V. Petricek (Structure Analysis) et le Dr. S. Kamba (Dielectrics).
- Institut des Sciences, Département de Chimie du Solide et de Chimie Structurale de Bangalore (Inde) avec l'équipe du Prof J. Gopalakrishnan.
- Département de Chimie de l'Université de Sydney (Australie) avec le Dr. Chris Ling.

2 Publications et Communications

2.1 Articles dans des revues à comité de lecture

1. “Cationic Ordering and Microstructural Effects in the Ferromagnetic Perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$: Impact upon Magnetotransport Properties”, E.L. RAUTAMA, Ph. BOULLAY, A.K. KUNDU, V. CAIGNAERT, V. PRALONG, M. KARPPINEN and B. RAVEAU, *Chem. Mater.*, 20 (2008), 2742-2750.
2. “Structural evolution in three and four-layer Aurivillius solid solutions : a comparative study versus relaxor properties”, J. TELLIER, Ph. BOULLAY, D. BEN JANNET and D. MERCURIO, *Solid State Sciences*, 10 (2008), 177-185.
3. “Transport and magnetic properties in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.45}$: a focus of the high temperature transition and on the dynamical effects”, A. PAUTRAT, Ph. BOULLAY, S. HÉBERT and V. CAIGNAERT, *Phys. Rev. B*, 76 (2007), 214416 (7 pages).
4. “Spin-locking effect in the nanoscale ordered perovskite cobaltate $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$ ”, A.K. KUNDU, E.L. RAUTAMA, Ph. BOULLAY, V. CAIGNAERT, V. PRALONG and B. RAVEAU, *Phys. Rev. B*, 76 (2007), 184432 (4 pages).
5. “Absence of long-range Ni/Mn ordering in ferromagnetic $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ thin films”, M.P. SINGH, C. GRYGIEL, W.C. SHEETS, Ph. BOULLAY, M. HERVIEU, W. PRELLIER, B. MERCEY, Ch. SIMON and B. RAVEAU, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007), 012503 (3 pages).
6. “Crystal structure of the Aurivillius phases in the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-PbTiO}_3$ ”, J. TELLIER, Ph. BOULLAY and D. MERCURIO, *Z. Kristallogr.*, 222 (2007), 234-243.
7. “Dynamics of the phase transitions in Bi-layered ferroelectrics with Aurivillius structure”, D. NUZHNYI, S. KAMBA, P. KUZEL, S. VELJKO, V. BOVTUN, M. SAVINOV, J. PETZELT, H. AMORIN, M. E. V. COSTA, A. L. KHOLKIN, Ph. BOULLAY and M. ADAMCZYK, *Phys. Rev. B*, 74 (2006), 134105 (7 pages).
8. “Fabrication of $(\text{Ba-Sr})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ powders and thin films by metal organic solution routes”, F. RÉMONDIÈRE, Ph. BOULLAY and J.P. MERCURIO, *Mater. Sci. Eng. B*, 131 (2006), 235-241.
9. “The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{15}$ ”, J. TELLIER, Ph. BOULLAY, N. CRÉON and D. MERCURIO, *Solid State Sciences*, 7 (2005), 1025-1034.

10. "Bi₄LnNb₃O₁₅ (Ln = La, Pr, Nd) and Bi₄LaTa₃O₁₅ : New intergrowth Aurivillius related phases", T.K. MANDALA, S. AUGUSTINE, J. GOPALAKRISHNAN and Ph. BOULLAY, Material Research Bulletin, 40 (2005), 920-927.
11. "Characterisation of BaBi₂Nb₂O₉ powders and thin films prepared by a solution synthesis technique", A. BENCAN, Ph. BOULLAY and J.P. MERCURIO, Solid State Sciences, 6 (2004), 547-551.
12. "A Comparative Study of the Aurivillius Phase Ferroelectrics CaBi₄Ti₄O₁₅ and BaBi₄Ti₄O₁₅", J. TELLIER, Ph. BOULLAY, M. MANIER and D. MERCURIO, J. Solid State Chem., 177 (2004), 1829-1837.
13. "TEM study of cation-deficient-perovskite related A_nB_{n-1}O_{3n} compounds : the twin-shift option", G. TROLLIARD, N. TENEZE, Ph. BOULLAY and D. MERCURIO, J. Solid State Chem., 177 (2004), 1188-1196.
14. "Superspace description of the hexagonal perovskites in the system Ba₅Nb₄O₁₅-BaTiO₃ as modulated layered structures", Ph. BOULLAY, N. TENEZE, G. TROLLIARD, D. MERCURIO and J.M. PEREZ-MATO, J. Solid State Chem., 174 (2003), 209-220.
15. "HREM study of cation deficient perovskite related A_nB_{n-δ}O_{3n} (n ≤ 4δ) microphases in the system Ba₅Nb₄O₁₅-BaTiO₃", G. TROLLIARD, N. TENEZE, Ph. BOULLAY, M. MANIER and D. MERCURIO, J. Solid State Chem., 173 (2003), 91-100.
16. "An XRPD *ab-initio* structural determination of La₂RuO₅", Ph. BOULLAY, D. MERCURIO, A. BENCAN, A. MEDEN, G. DRAZIC and M. KOSEC, J. Solid State Chem., 170 (2003), 294-302.
17. "Nano-structures at martensite macrotwin interfaces in Ni₆₅Al₃₅", Ph. BOULLAY, D. SCHRYVERS and J.M. BALL, Acta Materialia, 51 (2003), 1424-1436.
18. "Structural study of the cation ordering in the ternary oxide Ba₈Ti₃Nb₄O₂₄", N. TENEZE, Ph. BOULLAY, V. PETRICEK, G. TROLLIARD and D. MERCURIO, Solid State Sciences, 4 (2002), 1129-1136.
19. "The crystal structure of the intergrowth compound Ba₁₁TiNb₈O₃₃", N. TENEZE, Ph. BOULLAY, G. TROLLIARD and D. MERCURIO, Solid State Sciences, 4 (2002), 1119-1129.
20. "Towards a unified approach to the crystal chemistry of Aurivillius-type compounds. Part I : the structural model", Ph. BOULLAY, G. TROLLIARD, D. MERCURIO, J.M. PEREZ-MATO and L. ELCORO, J. Solid State Chem., 164 (2002), 252-260.

21. "Towards a unified approach to the crystal chemistry of Aurivillius-type compounds. Part II : $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, a case study", Ph. BOULLAY, G. TROLLIARD, D. MERCURIO, J.M. PEREZ-MATO and L. ELCORO, *J. Solid State Chem.*, 164 (2002), 261-271.
22. "Bending martensite needles in $\text{Ni}_{65}\text{Al}_{35}$ investigated by 2D elasticity and HRTEM", Ph. BOULLAY, D. SCHRYVERS and R.V. KOHN, *Phys. Rev. B*, 64 (2001), 144105 (8 pages).
23. "Martensitic transformations studied on nano- and microscopic length scales", D. SCHRYVERS, Ph. BOULLAY, P. POTAPOV and C. SATTO, *Adv. in Solid States Physics*, Vieweg Verlag, Ed. B. Kramer, vol. 40 (2000), 375-387.
24. "Transmission electron microscopy of NdNiO_3 thin films on silicon substrates", P. LAFFEZ, R. RETOUX, Ph. BOULLAY, M. ZAGHRIQUI, and G. VANTENDELOO, *Eur. Phys. J. of Applied Physics*, 12 (2000), 55-60.
25. "X-ray diffraction studies of 2212 type superconductors in the Tl-Hg-Ba-Sr-Ca-Cu-O system", M. VALLDOR, Ph. BOULLAY, J. AXNAS and I. BRYNTSE, *J. Solid State Chem.*, 153 (2000), 106-117.
26. "Incommensurate nuclear and magnetic structure of the oxygen deficient perovskites $(\text{Ba}_{2-3x}\text{Bi}_{3x-1})(\text{Fe}_{2x}\text{Bi}_{1-2x}\text{O}_{2+3/2x})$ ", Ph. BOULLAY, M. HERVIEU, D. GREBILLE, B. RAVEAU and E. SUARD, *J. Solid State Chem.*, 147 (1999), 450-463.
27. "Synthesis, average structure and magnetic properties of oxygen deficient perovskites $(\text{Ba}_{2-3x}\text{Bi}_{3x-1})(\text{Fe}_{2x}\text{Bi}_{1-2x}\text{O}_{2+3/2x})$ ", Ph. BOULLAY, M. HERVIEU, N. NGUYEN and B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.*, 147 (1999), 45-57.
28. "A new family of misfit layered oxides with double rock salt layers $\text{Bi}_\alpha(\text{A}_{0.75}\text{Bi}_{0.25}\text{O})_{(3+3x)/2}\text{MO}_2$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ and $\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}$)", M. HERVIEU, Ph. BOULLAY, C. MICHEL, A. MAIGNAN and B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.*, 142 (1999), 305-318.
29. "Chemical and physical aspects of the misfit layered oxides", Ph. BOULLAY, R. SESHADRI, F. STUDER, M. HERVIEU, D. GROULT and B. RAVEAU, *Chem. Mater.*, 10 (1998), 92-102.
30. "A new manganite with an original composite tunnel structure : $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ ", Ph. BOULLAY, M. HERVIEU and B. RAVEAU, *J. Solid State Chem.*, 132 (1997), 239-248.
31. "Single crystal and HREM study of the BaMnO_3 -9R polytype", Ph. BOULLAY, M. HERVIEU, Ph. LABBE and B. RAVEAU, *Mater. Res. Bull.* 32, 1 (1997), 35-42.

32. "New mixed valent ferrites $(\text{Tl}_{1.5}\text{Hg}_{0.5})\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_{9-\delta}$ ($0 \leq x \leq 2$) with the Tl-2212 type structure", N. NGUYEN, D. GROULT, Ph. BOULLAY, C. MICHEL and B. RAVEAU, J. Solid State Chem., 132 (1997), 308-314.
33. "Evidence for the first misfit layer oxide $\text{Tl}_{0.41}(\text{Sr}_{0.9}\text{O})_{1.12}\text{CoO}_2$ ", Ph. BOULLAY, B. DOMENGÈS, M. HERVIEU, D. GROULT and B. RAVEAU, Chem. Mater., 8 (1996), 1482-1489.
34. "A mercury based ferrite with a '0201-1201' structure : $(\text{Hg,Pr})\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$ ", Ph. BOULLAY, B. DOMENGÈS, D. GROULT and B. RAVEAU, J. Solid State Chem., 124 (1996), 1-7.
35. "The substitution of CO_3 groups for copper in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3(\text{CO}_3)\text{O}_7$: HREM study", B. DOMENGÈS, Ph. BOULLAY, M. HERVIEU, and B. RAVEAU, J. Solid State Chem., 108 (1994), 219-229.
36. "Substitution of CO_3 groups for copper in YBCO : the oxycarbonates $\text{Y}_n\text{Ba}_{2n}\text{Cu}_{3n-1}(\text{CO}_3)\text{O}_{7n-3}$ ", Ph. BOULLAY, B. DOMENGÈS, M. HERVIEU and B. RAVEAU, Chem. Mater., 5 (1993), 1683-1686.
37. "The oxycarbonate $\text{Y}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ba}_4\text{Cu}_5(\text{CO}_3)\text{O}_{11}$, n=2 member of the 123-type derivatives $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)_n\text{Ba}_{2n}\text{Cu}_{3n-1}(\text{CO}_3)\text{O}_{7n-3}$ family", M. HERVIEU, Ph. BOULLAY, B. DOMENGÈS, A. MAIGNAN and B. RAVEAU, J. Solid State Chem., 105 (1993), 300-304.

2.2 Actes de congrès à comité de lecture

1. "Structure/microstructure vs properties in strongly correlated electronic oxides", Ph. BOULLAY, C. GRYGIEL, E.L. RAUTAMA, M.P. SINGH and A.K. KUNDU, Mater. Sci. Eng. B, 144 (2007), 49-53.
2. "Structure vs relaxor properties in Aurivillius type compounds", J. TELLIER, Ph. BOULLAY, D. BEN JANNET and D. MERCURIO, J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007), 3687-3690.
3. "The high-temperature and intermediate phases of ferroelectric Aurivillius compounds in superspace. A unified approach", L. ELCORO, J.M. PEREZ-MATO, Z. IZAOLA, Ph. BOULLAY and D. MERCURIO, Ferroelectrics, 305 (2004), 79-82.

4. "Structural behaviour of the mixed-layer Aurivillius-phase $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ", Ph. BOULLAY and D. MERCURIO, *Integrated Ferroelectrics* 62, (2004), 149-154.
5. "Microstructures and Interfaces in Ni-Al Martensite : comparing HRTEM observations with continuum theories", D. SCHRYVERS, Ph. BOULLAY, P. POTAPOV, R.V. KOHN and J. BALL, *International Journal of Solids and Structures*, 39 (2002), 3543-3554.
6. "Lattice deformations at martensite-martensite interfaces in Ni-Al", D. SCHRYVERS, Ph. BOULLAY, R. KOHN and J. BALL, *J. Phys IV*, 11 Pr8 (2001), 23-30.
7. "Microstructure of quenched Ni-rich Ni-Ti shape memory alloys", Ch. SOMSEN, J. KASTNER and E.F. WASSERMANN, Ph. BOULLAY and D. SCHRYVERS, *J. Phys IV*, 11 Pr8 (2001), 445-449 .

2.3 Conférences dans des congrès

1. "Cationic ordering and interface effects in superlattices and nanostructured materials", **conférence invitée**, Ph. BOULLAY, C.W. SHEETS, W. PRELLIER, E.L. RAUTAMA, A.K. KUNDU, V. CAIGNAERT, B. MERCEY and B. RAVEAU. European Microscopy Conference (EMC2008), 01-05 Septembre 2008, Aix-la-Chapelle, Allemagne.
2. "Structure/microstructure vs properties in strongly correlated electronic oxides", **conférence invitée**, Ph. BOULLAY, C. GRYGIEL, E.L. RAUTAMA, M.P. SINGH and A.K. KUNDU, E-MRS Spring Meeting (Symposium H), 28 Mai-01 Juin 2007, Strasbourg, France.
3. "Structural behaviour of the mixed-layer Aurivillius-phase $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ", Ph. BOULLAY and D. MERCURIO, European Meeting on Ferroelectricity (EMF 2003), 3-8 Août 2003, Cambridge, Royaume-Uni.
4. "Une nouvelle structure à tunnels $\text{Ba}_x\text{Mn}_4\text{O}_8$. Etude par microscopie électronique", Ph. BOULLAY, M. HERVIEU, D. GROULT and B. RAVEAU, Société Française de Chimie, Journées nationales de la division de chimie du solide, 4-6 Septembre 1996, Paris.

2.4 Conférences dans des séminaires, écoles, ...

1. "Introduction à la microscopie électronique en transmission", Ph. BOULLAY, Ecole d'été GDR NEEM, 31 Mai 2006, Aussois, France.
2. "Crystal structure determination by combining diffraction techniques. Part I : Basics - Why using X-ray, Neutron or Electron diffraction?", Ph. BOULLAY, Institut Jozef Stefan, Ceramics Department, 16 Mai 2002, Ljubljana, Slovénie.
3. "Crystal structure determination by combining diffraction techniques. Part II : Some examples of structure determination by combining TEM and XRPD", Ph. BOULLAY, Institut Jozef Stefan, Ceramics Department, 23 Mai 2002, Ljubljana, Slovénie.
4. "A new insight into the crystal chemistry of Long Period Structures", Ph. BOULLAY, D. MERCURIO, G. TROLLIARD, N. TENEZE, L. ELCORO and J.M. PEREZ-MATO, Départements de Physique de la Matière Condensée et de Physique Appliquée, Université du Pays Basque, Octobre 2001, Bilbao, Espagne.
5. "Vers une approche cristallographique unifiée des phases d'Aurivillius", Ph. BOULLAY, D. MERCURIO and J.M. PEREZ-MATO, LCPS - UMR 8012 CNRS, Université de Lille I, Mars 2001, Villeneuve d'Ascq.
6. "Nanostructures at martensite macro twin interfaces", Ph. BOULLAY and D. SCHRYVERS, 2ème réunion annuelle du TMR "Phase transitions in crystals", Septembre 1999, Cambridge, Angleterre.
7. "The determination of a crystalline structure by electron microscopy techniques", Ph. BOULLAY, 1ère réunion annuelle du TMR "Phase transitions in crystals", Octobre 1998, Rome, Italie.
8. "Synthesis of superconducting Hg-based cuprates", Ph. BOULLAY, Réunion du consortium suédois sur les matériaux supraconducteurs, Mai 1998, Göteborg, Suède.
9. "Cationic ordering in the complex perovskite $(Ba_{2-3x}Bi_{3x-1})(Fe_{2x}Bi_{1-2x})O_3$. Using the Rietveld Method for modulated structures?", Ph. BOULLAY, Laboratoire Arrhenius, Université de Stockholm, Mars 1998, Stockholm, Suède.
10. "Synthesis and characterization of new transition metal oxides having incommensurate structures.", Ph. BOULLAY, Laboratoire Arrhenius, Université de Stockholm, Août 1997, Stockholm, Suède.

2.5 Communications par affiches

1. “A new insight into the crystal chemistry of long period structures derived from the perovskite”, Ph. BOULLAY, J. TELLIER, N. TENEZE, D. MERCURIO, L. ELCORO and J.M. PEREZ-MATO, Symposium NITECH-CEC, 16-18 Novembre 2004, Limoges, France.
2. “EM investigation of oriented thin films of (Sr,Ba)Bi₄Ti₄O₁₅ Aurivillius phases obtained by a MOD method”, F. REMONDIÈRE, Ph. BOULLAY, G. TROLLIARD and J.P. MERCURIO, European Microscopy Congress (EMC2004), 22-27 Août 2004, Anvers, Belgique.
3. “Utilisation du formalisme 4D dans le cas de composés commensurables à longue période : cas des structures de type Aurivillius”, Ph. BOULLAY, D. MERCURIO et J.M. PEREZ-MATO, Colloque Association Française de Cristallographie 2001, 3-6 Juillet 2001, Orsay.
4. “TEM investigation of intergrowths in the Aurivillius phases”, Ph. BOULLAY, G. TROLLIARD, M. MANIER, B. SOULESTIN and D. MERCURIO, Proceedings *XIIIth* European Congress on Electron Microscopy (vol.2), Juillet 2000, Brno, Rép. Tchèque.

2.6 Participations dans des communications

1. “The structural origin of the antiferroelectric properties and relaxor behavior of Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃”, V. DORCET, G. TROLLIARD and Ph. BOULLAY, **oral**, E-MRS Spring Meeting (Symposium F), 26-30 Mai 2008, Strasbourg, France.
2. “Na-Bi long range ordering in Na_{0,5}Bi_{0,5}TiO₃”, G. TROLLIARD, V. DORCET and Ph. BOULLAY, **affiche**, E-MRS Spring Meeting (Symposium F), 26-30 Mai 2008, Strasbourg, France.
3. “Absence of long-range Ni/Mn ordering in ferromagnetic La₂NiMnO₆ thin films”, C. GRYGIEL, M.P. SINGH, Ph. BOULLAY, M. HERVIEU, W. PRELLIER, B. MERCEY, Ch. SIMON and B. RAVEAU, **affiche**, ECSSC XI, 11-13 Septembre 2007, Caen, France.
4. “Synthesis and characterisation of the ordered LaBaCo₂O_{5,5} cobaltite”, E.L. RAUTAMA, Ph. BOULLAY, A.K. KUNDU, V. CAIGNAERT, V. PRALONG, M. KARPPINEN and B. RAVEAU, **affiche**, ECSSC XI, 11-13 Septembre 2007, Caen, France.

5. "Absence of long-range Ni/Mn ordering in ferromagnetic $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ thin films", C. GRYGIEL, M.P. SINGH, Ph. BOULLAY, M. HERVIEU, W. PRELLIER, B. MERCEY, Ch. SIMON and B. RAVEAU, **affiche**, E-MRS Spring Meeting, 28 Mai-01 Juin 2007, Strasbourg, France.
6. "THz and microwave properties of perovskite relaxors and ferroelectrics with Aurivillius structure", S. KAMBA, D. NOUJNI, S. DENISOV, V. BOVTUN, S. VELJKO, M. BERTA, J. HLINKA, P. KUZEL, F. KADLEC, J. PETZELT, K. BRINKMAN, Y. WANG, N. SETTER, M. TYUNINA, J. LEVOSKA, H. AMORIN, E. COSTA, A. KHOLKIN, Ph. BOULLAY, **oral**, 8th Eur. Conf. on Applications of Polar Dielectrics, 5-8 septembre 2006, Metz, France.
7. "Structure vs relaxor properties in Aurivillius type compounds", J. TELLIER, Ph. BOULLAY, D. BEN JENNET and D. MERCURIO, **oral**, Electroceramics X, 18-22 Juin 2006, Tolède, Espagne.
8. "Non-complete phonon softening in Aurivillius compounds", D. NOUJNI, S. KAMBA, P. KUZEL, S. VELJKO, A. KHOLKIN, M. ADAMCZYK and Ph. BOULLAY, **affiche**, Electroceramics X, 18-22 juin 2006, Tolède, Espagne.
9. "Modifications structurales des phases d'Aurivillius. Etude par diffraction des rayons X sur monocristal en fonction de la température", J. TELLIER, Ph. BOULLAY, D. MERCURIO, F.J. ZUNIGA and J.M. PEREZ-MATO, **affiche**, 6^o colloque Rayons X et Matière (RX2006), 20-23 Février 2006, Limoges, France.
10. "The FE-PE phase transition in the Aurivillius phases SBT and SBN studied by single crystal X-ray diffraction", J. TELLIER, Ph. BOULLAY, D. MERCURIO, P. MARCHET, F.J. ZUNIGA and J.M. PEREZ-MATO, **affiche**, XIth Intern. Meeting on Ferroelectricity (IMF2005), 5-9 Septembre 2005, Foz do Iguaçu, Brésil/Argentine.
11. "Phase transition sequence in ferroelectric Aurivillius compounds", J.M. PEREZ-MATO, J. TELLIER, Ph. BOULLAY, F.J. ZUNIGA, D. MERCURIO and P. MARCHET, **affiche**, XXth Congress of the Intern. Union of Crystallography (IUCr2005), 23-31 Août 2005, Florence, Italie.
12. "Solution synthesis and characterisation of aurivillius powders and thin films", F. REMONDIÈRE, A. BENCAN, Ph. BOULLAY, G. TROLLIARD, and J.P. MERCURIO, **affiche**, Symposium NITECH-CEC, 16-18 Novembre 2004, Limoges, France.
13. "EM investigation of oriented thin films of $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ Aurivillius phases obtained

- by a MOD method”, F. REMONDIÈRE, Ph. BOULLAY, G. TROLLIARD and J.P. MERCURIO, **affiche**, Symposium NITECH-CEC, 16-18 Novembre 2004, Limoges, France.
14. “Structure vs. ferroelectric properties in aurivillius type compounds”, J. TELLIER, Ph. BOULLAY, M. MANIER, D. MERCURIO, J. ZUNIGA and J.M. PEREZ-MATO, **affiche**, Symposium NITECH-CEC, 16-18 Novembre 2004, Limoges, France.
 15. “On the stability of perovskite related $A_nB_{n-\delta}O_{3n}$ ($n=4\delta$) long period structures with $A=La,Ba$ and $B=Ti,Nb$ ”, G. TROLLIARD, N. TENEZE, Ph. BOULLAY and D. MERCURIO, **affiche**, Symposium NITECH-CEC, 16-18 Novembre 2004, Limoges, France.
 16. “The high-temperature and intermediate phases of ferroelectric Aurivillius compounds in superspace. A unified approach”, L. ELCORO, J.M. PEREZ-MATO, Z. IZAOLA, Ph. BOULLAY and D. MERCURIO, **oral**, Aperiodic 2003, 8-13 Septembre 2003, Belo Horizonte, Brésil.
 17. “Synthesis of oriented thin films of $(Sr,Ba)Bi_4Ti_4O_{15}$ Aurivillius phases by a metalorganic decomposition method”, F. REMONDIÈRE, Ph. BOULLAY, A. BENCAN, G. TROLLIARD and J.P. MERCURIO, **affiche**, Electroceramics IX, 31 Mai-3 Juin 2004, Cherbourg, France.
 18. “Synthèse par décomposition d’organométallique et caractérisation de poudres et de couches minces de phases d’Aurivillius”, A. BENCAN, F. REMONDIÈRE, Ph. BOULLAY and J.P. MERCURIO, **affiche**, Journées couches minces ferroélectrique 2003, 18-19 Septembre 2003, Pessac, France
 19. “Solution synthesis and characterization of Aurivillius powders and thin films”, A. BENCAN, F. REMONDIÈRE, Ph. BOULLAY and J.P. MERCURIO, **affiche**, Processing of Electroceramics Symposium 2003, 31 Août-3 Septembre 2003, Bled, Slovénie.
 20. “Etude structurale comparative des phases d’Aurivillius $BaBi_4Ti_4O_{15}$ et $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ”, J. TELLIER, Ph. BOULLAY, M. MANIER et D. MERCURIO, **affiche**, Colloque Association Française de Cristallographie 2003, 3-7 Juillet 2003, Caen.
 21. “Ferroelectric vs. relaxor behaviour in some bismuth layered oxide ceramics”, J.P. MERCURIO, J. TELLIER, Ph. BOULLAY and D. MERCURIO, **affiche**, Electroceramics VIII, Août 2002, Rome, Italie.
 22. “Composite vs. modulation description of incommensurate or long-period layered structures”, J.M. PEREZ-MATO, L. ELCORO, J. DARRIET, M. ZAKHOUR-NAKHL, Ph. BOUL-

- LAY and D. MERCURIO, **oral**, 20th European Crystallographic Meeting (ECM20), 25-31 Août 2001, Kracovie, Pologne.
23. “Diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission appliquées à l’étude des phénomènes d’intercroissances”, N. TENEZE, G. TROLLIARD, Ph. BOULLAY et D. MERCURIO, **affiche**, Colloque Association Française de Cristallographie 2001, 3-6 Juillet 2001, Orsay.
 24. “Diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission appliquées à l’étude des phénomènes d’intercroissances”, N. TENEZE, G. TROLLIARD, Ph. BOULLAY et D. MERCURIO, **oral**, Journées Scientifiques des sections régionales de la Société Française de Chimie, 20-21 Juin 2001, La Rochelle.
 25. “Microstructures and interfaces in Ni-Al Martensite : comparing HRTEM observations with continuum theories”, D. SCHRYVERS, Ph. BOULLAY, P. POTAPOV, R.V. KOHN and J. BALL, **oral**, IUTAM Symposium on Micromechanics of Martensitic Phase Transformation in Solids, Juin 2001, Hong Kong.
 26. “Domain structures and interfaces in Ni-Al martensite : comparing HRTEM observation with continuum theories”, D. SCHRYVERS, Ph. BOULLAY, P. POTAPOV, R.V. KOHN and J. BALL, **oral**, MRS Fall Meeting 2000, Session BB1, Novembre 2000, Boston, Etats-Unis.
 27. “Lattice deformations at martensite-martensite interfaces in Ni-Al”, D. SCHRYVERS, Ph. BOULLAY, R. KOHN and J. BALL, **oral**, Vth Eur. Symposium on Martensitic Transformations, Septembre 2000, Villa Olmo, Italie.
 28. “Microstructure of quenched Ni-rich Ni-Ti shape memory alloys”, Ch. SOMSEN, J. KASTNER and E.F. WASSERMANN, Ph. BOULLAY and D. SCHRYVERS, **oral**, Vth Eur. Symposium on Martensitic Transformations, Septembre 2000, Villa Olmo, Italie.
 29. “Lattice deformations at martensite-martensite interfaces in Ni-Al”, D. SCHRYVERS and Ph. BOULLAY, **oral**, Proceedings XIIth European Congress on Electron Microscopy (vol.2), Juillet 2000, Brno, Rép. Tchèque.
 30. “Structural organisation at martensite macrotwin interface studied by high resolution electron microscopy”, Ph. BOULLAY and D. SCHRYVERS, **affiche**, 1st Belgian Crystallography Symposium, 28 octobre 1999, Bruxelles.
 31. “Martensitic transformation and microstructures in splat-cooled Ni-Al”, D. SCHRYVERS,

- D. HOLLAND-MORITZ and Ph. BOULLAY, **affiche**, Proceedings ICOMAT-98, Décembre 1998, San Carlos de Bariloche, Argentine.
32. "A comparative study of Tl-Hg-based 2212 type superconductors", M. VALLDOR, Ph. BOULLAY and I. BRYNTSE, **affiche**, MRS Fall Meeting 1998, Session Q6, 30 Nov.-4 Déc. 1998, Boston, Etats-Unis.
33. "Synthesis and studies of Hg,Tl-based superconducting bulk materials and thin films", I. BRYNTSE, M. ROZOVA, Ph. BOULLAY and A. BRAZDEIKIS, **oral**, NATO HTSC-V, 24-29 Mars 1998, Moscou, Russie.
34. "Résolution de structures modulées incommensurables par la méthode de Rietveld", D. GREBILLE, G. BALDINOZZI, J.F BERAR, O. PEREZ and Ph. BOULLAY, **oral**, Colloque Association Française de Cristallographie 1998, 24-27 Février 1998, Orléans.
35. "Microstructural studies of the 123-type oxycarbonates", B. DOMENGÈS, Ph. BOULLAY, A. MAIGNAN, M. HERVIEU and B. RAVEAU, **affiche**, Workshop on superconductivity, Mai 1993, Porto Hydra, Grèce.

3 Synthèse des Travaux de Recherche

3.1 CRISMAT : matériaux nouveaux

J'ai commencé ce parcours, en D.E.A, au laboratoire CRISMAT (Cristallographie et Sciences des Matériaux) de Caen dans le groupe thématique «Matériaux Nouveaux» sous la co-direction du Prof. M. Hervieu et du Dr. B. Domengès. Mes premiers pas furent consacrés à l'étude de l'effet de l'insertion de groupements carbonates sur la structure, la microstructure et les propriétés supraconductrices des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (123) et $(\text{Y,Ca})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Dans ces composés où le groupement carbonate (CO_3^{2-}) prend la place du groupement plan carré CuO_4 , la localisation de ces groupements peut être suivie au niveau de la microstructure par microscopie électronique haute résolution (HREM). Trois situations différentes ont pu être distinguées :

- l'insertion des carbonates est importante et régulière, conduisant à l'obtention de phases «oxycarbonatées» proprement dites - cas des composés $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{Ba}_4\text{Cu}_5(\text{CO}_3)\text{O}_{11}$.
- l'insertion des carbonates est importante mais irrégulière avec la coexistence de zones carbonatées et non carbonatées - cas des termes $n=2$ et $n\approx 3$ des composés $\text{Y}_n\text{Ba}_{2n}\text{Cu}_{3n-1}(\text{CO}_3)\text{O}_{7n-3}$ et des termes $6 \leq n < 2$ des composés $(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)_n\text{Ba}_{2n}\text{Cu}_{3n-1}(\text{CO}_3)\text{O}_{7n-3}$.
- l'insertion des carbonates est faible et localisée au niveau des jonctions entre domaines orientés à 90° qui sont une caractéristique commune à tous ces oxycarbonates dérivés de la phase 123 : cas des échantillons témoins (synthèse en tubes scellés).

Les mesures de susceptibilité magnétique effectuées montrent l'effet néfaste de la présence de groupements carbonates sur les propriétés supraconductrices de ces composés 123 qui constitue donc un paramètre important à prendre en considération lors de la synthèse.

- 3 publications sont associées à ces travaux : [35-37] section I.2.1 -

Après une année «sous les drapeaux», le sujet de mon doctorat a consisté en une étude prospective des systèmes de type A-B-M-O avec M un élément de transition (Fe, Mn ou Co), B un élément alcalino-terreux (Ba, Sr ou Ca) et éventuellement A un élément de post-transition (Hg, Tl, Bi ou Pb). Cette recherche de «matériaux nouveaux» a été couronnée de succès avec la découverte de trois nouvelles familles d'oxydes. Ici, les heures passées auprès du groupe de cristallographie du CRISMAT m'ont été d'une grande utilité pour caractériser leurs structures cristallines. Celles-ci sont considérablement différentes d'une famille à l'autre mais sont toutes modulées.

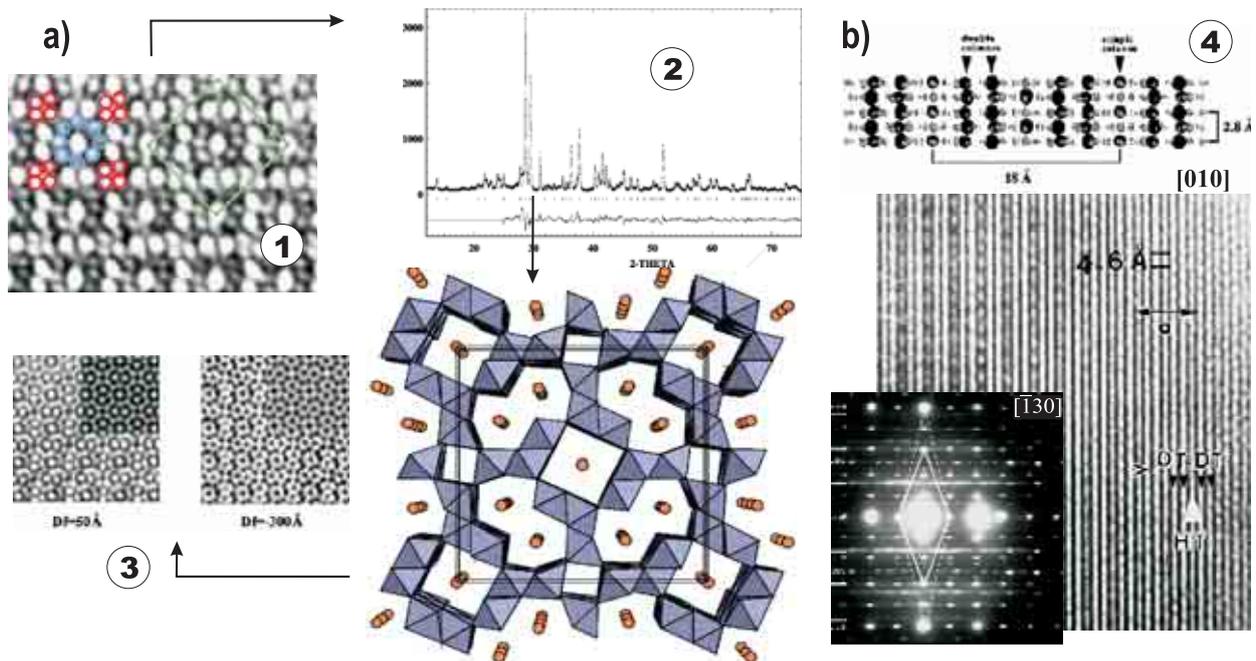


FIG. 1 – a) la structure projetée suivant la direction $[001]$ de ce composé a été déduite de l'interprétation du contraste MEHR (motif hollandite en bleu et rutile en rouge). Cette structure a ensuite été validée par une analyse Rietveld (réflexions $hk0$). Les positions atomiques obtenues ont permis de simuler les contrastes observés en imagerie haute résolution. b) suivant toutes les directions d'observation autres que $[001]$, les phénomènes d'incommensurabilité et de diffusion diffuse sont clairement visibles.

Les observations en diffraction électronique de ce composé montrent des diagrammes complexes avec de nombreux satellites en positions incommensurables associés à des phénomènes de diffusion diffuse. L'ensemble peut s'interpréter en terme de structure composite colonnaire en considérant deux jeux de réflexions fondamentales ($a \approx 18,2\text{Å}$, $c_1 \approx 2,84\text{Å}$ et $c_2 \approx 4,6\text{Å}$ GE n°87 I4/m pour les deux sous-systèmes). La structure moyenne de ce composé a été déterminée *ab-initio* par une étude (Annexes) associant les informations obtenues par microscopie électronique et l'analyse des données de diffraction X sur poudre (Fig. 1a). Il a ainsi été montré que le composé Ba₆Mn₂₄O₄₈ (Ba_{0,25}MnO₂) possède une structure constituée par une charpente d'octaèdres MnO₆ dont l'arrangement définit des tunnels de type rutile, hollandite et des tunnels doubles plus larges. Les phénomènes d'incommensurabilité et de diffusion diffuse rencontrés sont associés au deuxième sous-système et expliqués par la distribution particulière des atomes de baryum dans les tunnels hollandite et «double» (Fig. 1b).

Les oxydes de cobalt à structures lamellaires désaccordées

Cette nouvelle famille de composés, mise en évidence grâce à la microscopie électronique en transmission, était inconnue dans les oxydes. Mon travail a permis de synthétiser plusieurs de ces composés originaux de formulation générale $[(MO)_m(AO)_2](CoO_2)_q$ et de déterminer leurs caractéristiques structurales, à savoir une structure composite lamellaire proche des chalcogénures à structures lamellaires désaccordées.

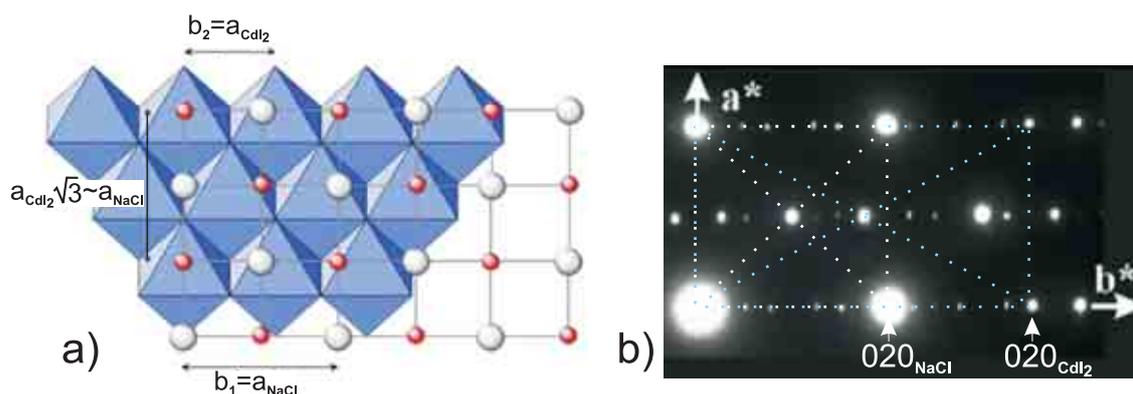


FIG. 2 – a) vue schématique, suivant la direction d'empilement des couches, montrant les rapports paramétriques existant entre les deux sous-systèmes. Le premier sous-système (atomes représentés par des sphères rouges et blanches) correspond à une couche de type NaCl. Le deuxième sous-système est constitué par le réseau d'octaédres CoO_6 (en bleus) qui adoptent un arrangement pseudo-hexagonal de type CdI_2 . b) cliché de diffraction électronique associé (axe de zone $[001]$) caractéristique de ces composés à structures lamellaires désaccordées.

Ils sont construits sur la succession, selon un axe d'empilement (direction c), de couches $[AO]$ et $[MO]$ de type NaCl et d'une couche hexagonale d'octaédres CoO_6 joints par les arêtes (Fig. 2). Des termes $m=1$, avec $M=Ti$ ou Hg/Pb voire Co et des termes $m=2$ avec $M=Bi$ ont été isolés. Dans les deux cas, le cation A est Sr et/ou Ca . Le paramètre $q = \frac{b_1}{b_2}$ représente le désaccord paramétrique existant suivant la direction b dans le plan perpendiculaire à la direction d'empilement entre le bloc NaCl et la couche CoO_6 (Fig. 2a).

L'étude de ces oxydes de cobalt à structures lamellaires désaccordées, dont les propriétés thermoélectriques ont été découvertes quelques années après mes travaux, est devenue un des axes majeurs de recherche au laboratoire CRISMAT et font l'objet d'une compétition internationale. De nombreux composés, synthétisés lors de ma thèse, ont ainsi été «re-découverts» à cette occasion.

- 3 publications sont associées à l'étude de cette famille : [28,29,33] section I.2.1 -

Les pérovskites modulées du système Bi-Ba-Fe-O

De nouveaux composés de formulation $(\text{Ba}_{2-3x}\text{Bi}_{3x-1})(\text{Fe}_{2x}\text{Bi}_{1-2x})\text{O}_{3-\delta}$ ($x \in [1/3, 1/2]$) ont été découverts. Ils présentent des structures modulées dérivées de la pérovskite, de symétrie quadratique pour $x > 0,4$, et dans lesquelles les cations Bi se trouvent à la fois sur les sites A et B de la pérovskite. En utilisant le formalisme des groupes de super-espace, une étude par analyse Rietveld, combinant diffraction des rayons X et des neutrons, montre que le phénomène d'incommensurabilité est lié à la coexistence des cations Ba et Bi sur le site A de la pérovskite. Le vecteur de modulation $\mathbf{q} = \gamma \mathbf{c}^*$ varie avec la valeur x de la composition nominale jusqu'à devenir commensurable pour $x = 0,5$ ($\gamma = 0,25$) (Fig.3).

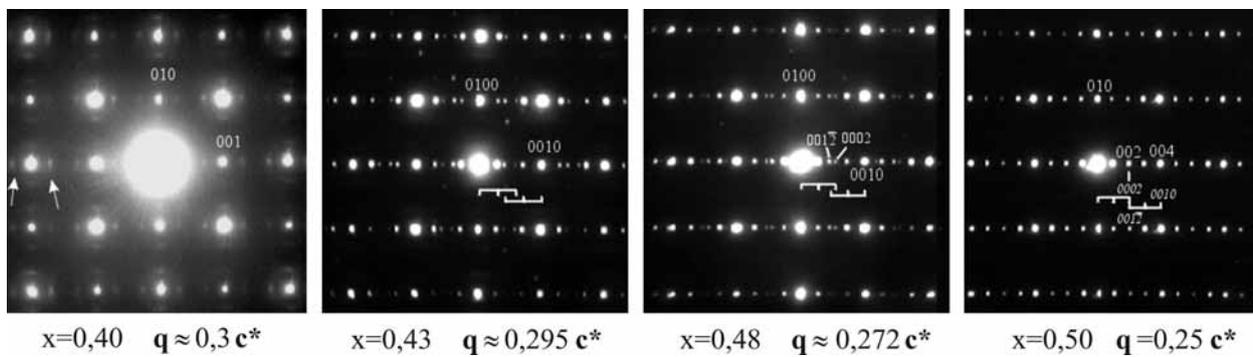


FIG. 3 – Evolution des clichés de diffraction électronique $[100]$ en fonction de la valeur de x prise pour la composition nominale $(\text{Ba}_{2-3x}\text{Bi}_{3x-1})(\text{Fe}_{2x}\text{Bi}_{1-2x})\text{O}_{3-\delta}$.

L'étude structurale de ces composés montre qu'il existe des sites que nous appellerons à forte potentialité Bi et d'autres à forte potentialité Ba avec des environnements spécifiques. Les premiers sont fortement déplacés par rapport à la position moyenne du site A dans la maille entraînant une «perturbation» qui va affecter l'ensemble des atomes (Fe et O) se trouvant à proximité. Il existe alors une zone désordonnée dans la structure où les facteurs de déplacements atomiques sont élevés et où les lacunes en oxygène sont localisées. En revanche, les sites à forte potentialité Ba ne sont que peu déplacés par rapport à la position moyenne et, au voisinage de ces sites, la structure n'est pas désordonnée. La structure magnétique de ces composés, déterminée par diffraction neutronique, est de type antiferromagnétique avec une faible composante ferromagnétique.

- 2 publications sont associées à l'étude de ce système : [26-27] section I.2.1 -

Les systèmes (Hg,Pr)-Sr-Fe-O et (Tl/Hg)-(Sr,Ba)-Fe-O

Deux phases, $(\text{Hg,Pr})\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$ et $(\text{Tl}_{1,5}\text{Hg}_{0,5})\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Fe}_2\text{O}_{9-\delta}$, isotypes respectivement des composés 1201-0201 et 2212 rencontrés dans les cuprates supraconducteurs ont été isolées. L'ordre Hg/Pr a été étudié pour le composé d'intercroissance 1201-0201 grâce à l'utilisation conjointe des techniques de diffraction X sur poudre et de microscopie électronique haute résolution.

- 2 publications associées à l'étude de ces systèmes : [32,34] section I.2.1 -

3.2 Post-doctorats : à la découverte d'autres horizons

Supraconducteurs HTc à base de mercure

Suite à mon doctorat, j'ai effectué un premier post-doctorat de janvier à juillet 1998 au département de Chimie Inorganique du Laboratoire Arrhenius de l'Université de Stockholm sous la responsabilité du Dr. I. Bryntse. Le travail a consisté en l'étude de cuprates supraconducteurs à base de mercure avec une attention toute particulière sur la partie synthèse des produits. Pour éviter toute contamination de l'atmosphère de réaction par des groupements carbonates et pour prévenir la formation de phases secondaires, les précurseurs étaient préparés par voie sol-gel et le mélange des différentes poudres effectué en boîte à gants. Les produits obtenus (de type 2212) étaient ensuite étudiés par analyse Rietveld et par microscopie électronique en transmission.

- 1 publication associée aux travaux de thèse de Martin Valldor : [25] section I.2.1 -

Transitions de phases dans les alliages à mémoire de forme

J'ai ensuite saisi l'opportunité d'un second post-doctorat au laboratoire EMAT (Electron Microcopy for Materials Science) de l'Université d'Anvers où j'ai séjourné un an à partir de Septembre 1998 sous la responsabilité du Prof. D. Schryvers. Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'un projet européen (www.dmsa.unipd.it/tmr) concernant le traitement mathématique des phénomènes de transitions de phase et en particulier les transformations martensitiques dans les alliages à mémoire de forme. Il s'agissait de caractériser ces matériaux par

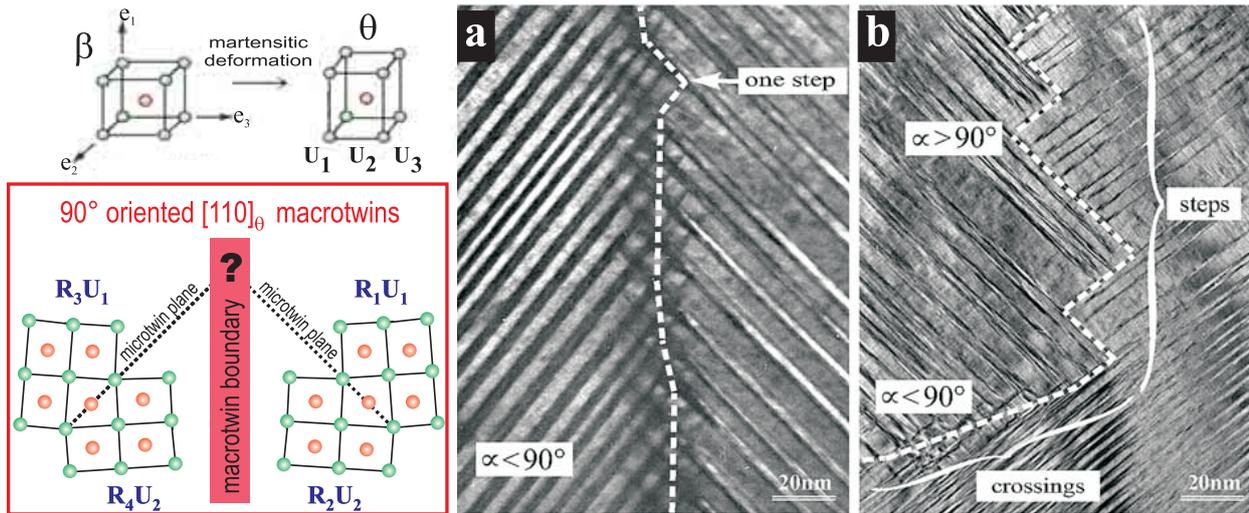


FIG. 4 – La transformation martensitique dans l’alliage NiAl entraîne l’apparition de 3 variantes d’orientation et la formation de micro-maclages suivant des directions cristallographiques spécifiques. Au cours de leur développement, l’interpénétration de ces systèmes de macles génère des configurations d’interfaces complexes dont les composantes élémentaires ont pu être identifiées : (a) «par croisement» ou (b) «en escalier».

microscopie électronique en transmission dans le but d’apporter des données quantitatives sur les déformations subies à l’échelle nanométrique.

Ainsi, dans les alliages NiAl hypertrempés, des anomalies microstructurales telles que des variations locales importantes de paramètres de maille ont pu être observées. Particulièrement, les configurations atomiques aux interfaces résultant de l’inter-pénétration de systèmes de macles dans Ni₆₅Al₃₅ ont été étudiées (Fig. 4). Deux types de configurations ont pu être établis : inter-pénétration par «croisement» ou en «escalier». Ces structures d’interface et de déformation ont été décrites à l’échelle atomique (Fig. 5) et leurs formations expliquées en fonction d’une part de la configuration initiale de croissance lors de la transformation martensitique et d’autre part de la nécessité d’adapter les contraintes résiduelles.

- 4 publications et 3 actes sont associés à ces travaux : [17,22-24] section I.2.1 et [5-7] section I.2.2 -

Cette période de mon parcours a constitué une formidable ouverture par le nombre de personnes que j’ai pu rencontrer aussi bien à Stockholm qu’à Anvers. Plus particulièrement, le séjour à EMAT m’a fait aborder de nouvelles thématiques sur les alliages métalliques.

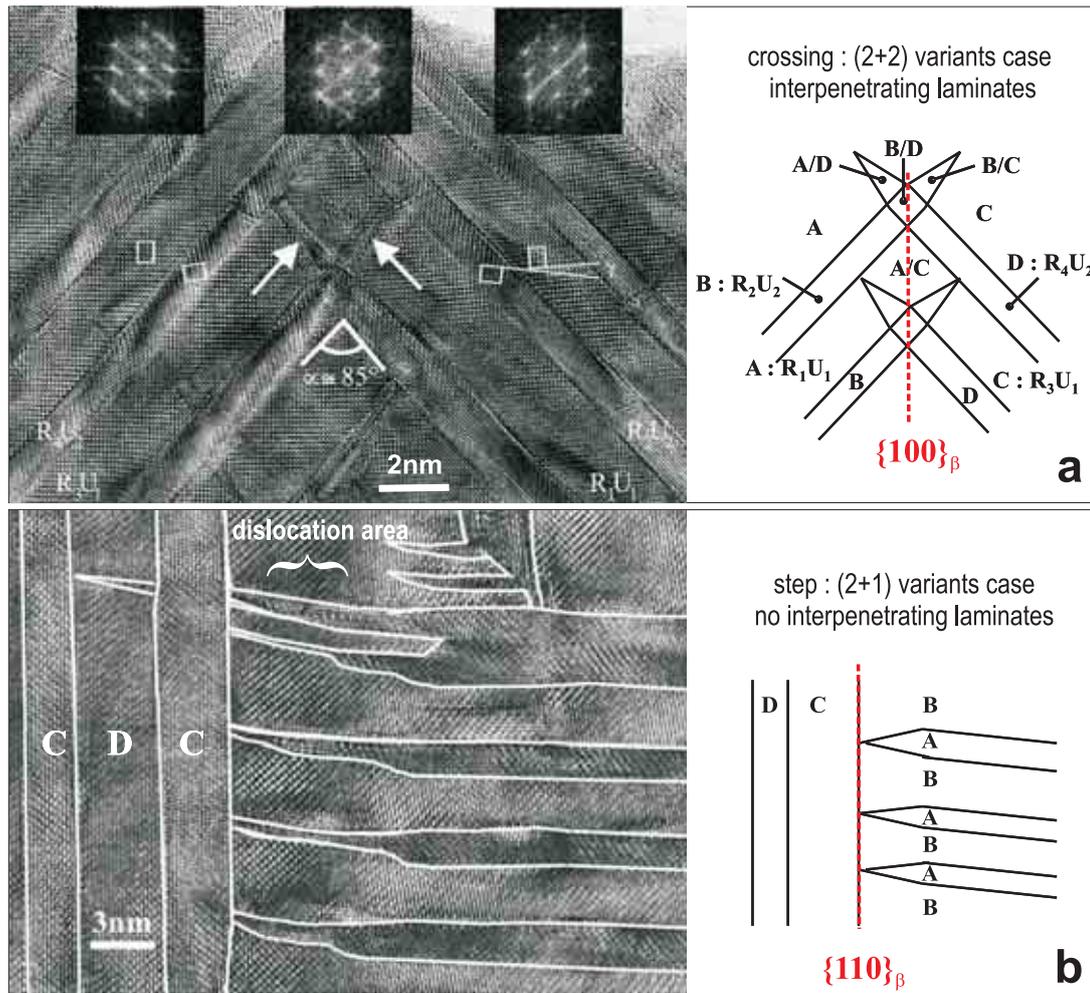


FIG. 5 – (a) image MEHR $[110]$ révélant une configuration atomique d'interface $\{100\}_\beta$ de type «croisement» avec $\alpha < 90^\circ$. Les flèches indiquent la direction de courbure des domaines pénétrants (notés B et D sur le schéma). Les transformées de Fourier sont utilisées pour estimer les déformations et orientations relatives des deux systèmes de macles à l'interface. (b) image MEHR $[110]$ révélant une configuration atomique de type «escalier» ou l'interface entre les deux systèmes de macles est suivant un plan de type $\{110\}_\beta$ de l'austenite.

3.3 SPCTS : diélectriques et transition de phase

J'ai été nommé en octobre 1999 Chargé de Recherche au laboratoire SPCTS (Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface) de Limoges au sein de l'axe de recherche «Organisation Structurale Multi-Echelle de la Matière» avec comme principaux collaborateurs les Profs. D. Mercurio et G. Trolliard. Mes travaux de recherche ont eu pour thème principal les oxydes complexes à structures dérivées de la perovskite et leurs propriétés diélectriques avec, notamment, l'étude de deux grandes familles structurales : les perovskites hexagonales déficitaires en cations B (diélectriques) et les composés de type phases d'Aurivillius (ferroélectriques).

Les perovskites hexagonales déficitaires en cations B

Certaines compositions voisines de $\text{BaLn}_2\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, modifiées par des substitutions cationiques, présentent des caractéristiques diélectriques intéressantes dans le domaine des hyperfréquences. Le groupe de Chimie du Solide du SPCTS a ainsi étudié les pseudo-binaires $\text{BaTiO}_3\text{-La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{BaTiO}_3\text{-La}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ du système général $\text{BaO-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$.

Concernant les perovskites hexagonales déficitaires $\text{AB}_{1-x}\text{O}_3$, différents types peuvent exister selon la répartition des lacunes. Dans le cas de séquences de type (hhc...c), les lacunes sont habituellement localisées entre les couches hh avec, pour résultat, l'existence d'une couche d'octaèdres vides (Fig. 6a). Ces structures, de formulation générale $\text{A}_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$, possèdent ainsi des blocs perovskites de $n-1$ couches d'octaèdres BO_6 d'épaisseur, séparés par une couche octaédrique vide. Pour certaines compositions comprises entre deux valeurs entières n et $n+1$, des intercroissances associant des blocs des deux types structuraux n et $n+1$ vont pouvoir se former par l'intermédiaire des couches vides.

La recherche des paramètres qui régissent la stabilité de ces intercroissances a été menée à partir des termes simples des trois systèmes $\text{BaTiO}_3\text{-La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($n=4, 5, 6$), $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($n=5, 6, 7, 8$) et $\text{SrTiO}_3\text{-Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($n=5, 6$). Dans le cadre de la thèse de Nicolas Ténèze, ma participation à ce travail a concerné l'étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons des phases du système $\text{BaTiO}_3\text{-Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$. En combinant les différents travaux, nous avons pu ainsi analyser les raisons pour lesquelles seules les intercroissances $n^p(n+1)^1$ se forment. Nous avons suggéré que les couches d'octaèdres vides se comportent comme un jeu d'interfaces parallèles interagissant par forces répulsives et que l'intercalation d'un bloc de type $n+1$ entre plusieurs blocs de type n minimise cette énergie. D'autre part, le rôle joué par les deux sous-réseaux (cationiques et anioniques) sur la stabilité des microphases nous a semblé important. Le sous-réseau cationique cubique centré particulièrement stable des termes simples, qui perdure dans les microphases, favorise d'une manière générale l'existence d'intercroissances. En revanche, les intercroissances ne se forment que si les réseaux tridimensionnels d'octaèdres BO_6 des deux structures sont géométriquement proches (paramètres de maille dans le plan de l'interface et facteurs de Goldschmidt voisins).

L'affinement de la structure de la phase $\text{Ba}_{11}\text{TiNb}_8\text{O}_{33}$ à partir des diagrammes de rayons X et de neutrons montre que sa stabilité par rapport à celle des termes simples $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ et $\text{Ba}_6\text{TiNb}_4\text{O}_{18}$ peut être corrélée à la régularisation des réseaux anioniques et cationiques ainsi

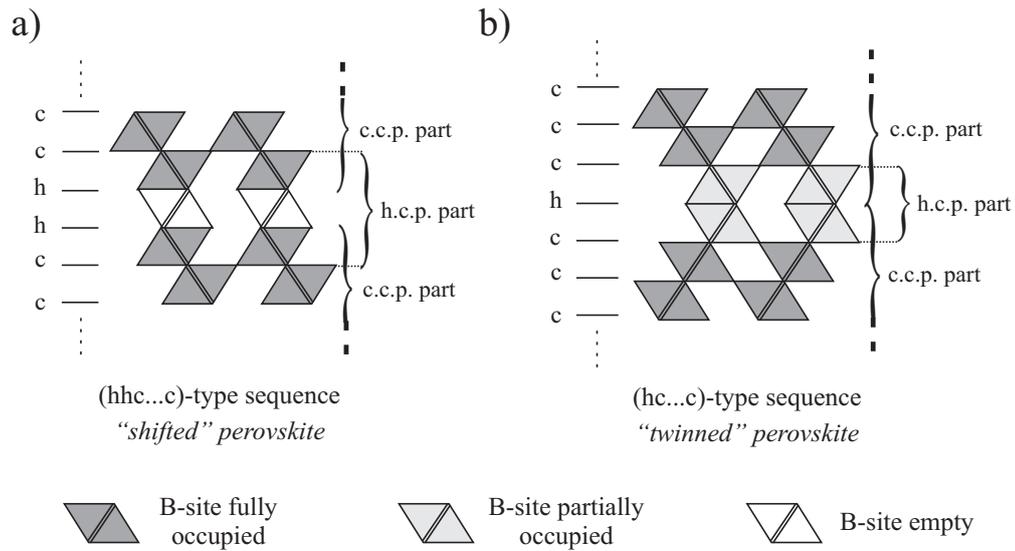


FIG. 6 – Représentation schématique des 2 types de perovskites hexagonales déficitaires en cations B rencontrés lors de l'étude du système $BaTiO_3$ - $Ba_5Nb_4O_{15}$.

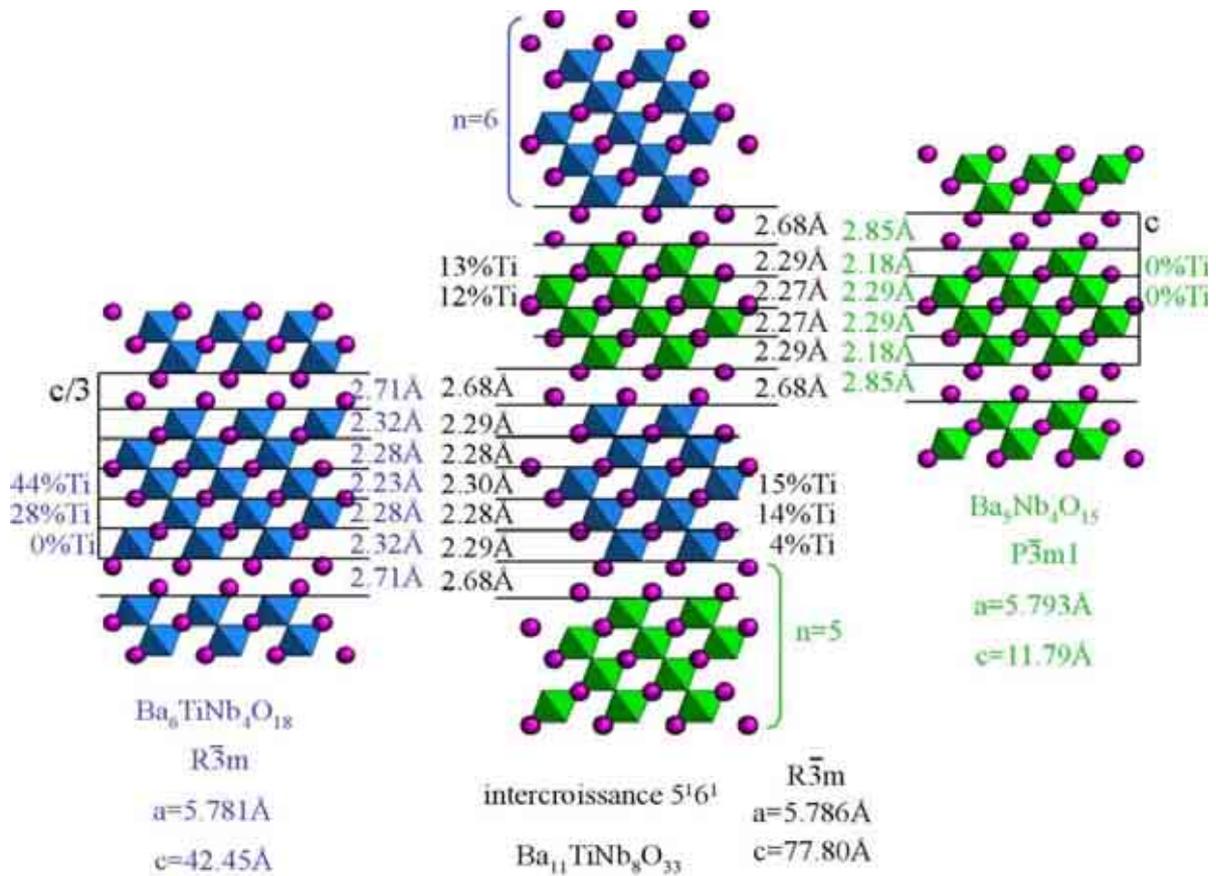


FIG. 7 – Comparaison de la structure des blocs perovskites présents dans l'intercroissance $Ba_{11}TiNb_8O_{33}$ avec celle des blocs des termes simples $Ba_5Nb_4O_{15}$ et $Ba_6TiNb_4O_{18}$.

qu'à une répartition Ti/Nb homogène dans l'ensemble de la maille (voir Fig. 7). L'étude des perovskites de composition générale $\text{Ba}_{11-y}\text{Sr}_y\text{TiNb}_8\text{O}_{33}$ ($0 \leq y \leq 11$) a été fructueuse et des intercroissances 5^16^1 ont été synthétisées entre les termes simples $\text{Ba}_{5-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ ($0 \leq x \leq 5$) et $\text{Ba}_6\text{TiNb}_4\text{O}_{18}$ d'une part, et $\text{Sr}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ et $\text{Ba}_{6-x}\text{Sr}_x\text{TiNb}_4\text{O}_{18}$ ($0 \leq x \leq 6$) d'autre part. Leurs caractéristiques structurales sont gouvernées par la taille moyenne du cation A : pour $0 \leq y \leq 6$ le groupe spatial est $R\bar{3}m$ et devient $R\bar{3}$, avec un paramètre c doublé, pour $8 \leq y \leq 11$. De plus, dans les deux sous domaines, la stabilité des microphases est favorisée par une interdiffusion baryum-strontium qui, en homogénéisant les distances au sein du réseau anionique, minimise les déformations élastiques. Pour $6 < y < 8$, les microphases de compositions correspondantes ne sont pas stables et on note la présence simultanée des deux solutions solides de compositions limites.

Concernant les composés de type (hhc...c), un modèle structural utilisant le concept des groupes de super espace, a été développé (Annexes). En collaboration avec le Prof. J.M. Perez-Mato, nous avons adapté un modèle précédemment existant pour les perovskites hexagonales déficitaires en cations B possédant une déformation du réseau anionique (système $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - LaTiO_3 et système $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BaTiO_3) au cas de nos perovskites hexagonales déficitaires en cations B ne possédant pas de déformation du réseau anionique (système $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ - BaTiO_3). La modélisation cristallographique ne sera pas présentée ici mais nous avons pu vérifier que le modèle est généralisable à l'ensemble de ces composés (termes simples et intercroissances) et permet de globaliser leur description structurale tout en simplifiant leur analyse cristallographique. Le principe de modélisation est similaire à celui utilisé dans le cas des phases d'Aurivillius qui sera détaillé dans la deuxième partie de ce manuscrit.

Ces travaux ont également permis de montrer que certains oxydes comme $\text{Ba}_8\text{Ti}_3\text{Nb}_4\text{O}_{24}$ ($n=8$) présentent une structure de type (hc...c) (Fig. 6b) dite «en chevrons» dans laquelle la localisation des lacunes en cations B ne se manifeste pas par l'existence d'une couche octaédrique vide mais se traduit par une occupation partielle des sites octaédriques dans les zones où ceux-ci sont joints par les faces. Un maclage chimique apparaît dans la structure perovskite idéale au lieu du cisaillement observé pour les composés de type (hhc...c). Ce phénomène est là encore à relier à la taille des cations et, en particulier, à celle du cation B moyen comme il a pu être montré dans le cadre de la thèse de Nicolas Ténèze.

La résolution structurale du composé La_2RuO_5

Dans le cadre d'une collaboration avec le Département de Céramique de l'Institut Jozef Stefan de Ljubljana (Slovénie), la structure cristalline d'un nouvel oxyde de composition La_2RuO_5 a été déterminée. La diffraction électronique a d'abord permis d'identifier le groupe d'espace : $P2_1/c$ (GE n°14). La structure a ensuite été déterminée *ab-initio* en utilisant des données de diffraction des rayons X sur poudre puis affinée par la méthode Rietveld. Les paramètres de maille sont $a=9,1878(2)\text{\AA}$, $b=5,8313(2)\text{\AA}$, $c=7,9575(2)\text{\AA}$ et $\beta=100,773(2)^\circ$ ($Z=4$).

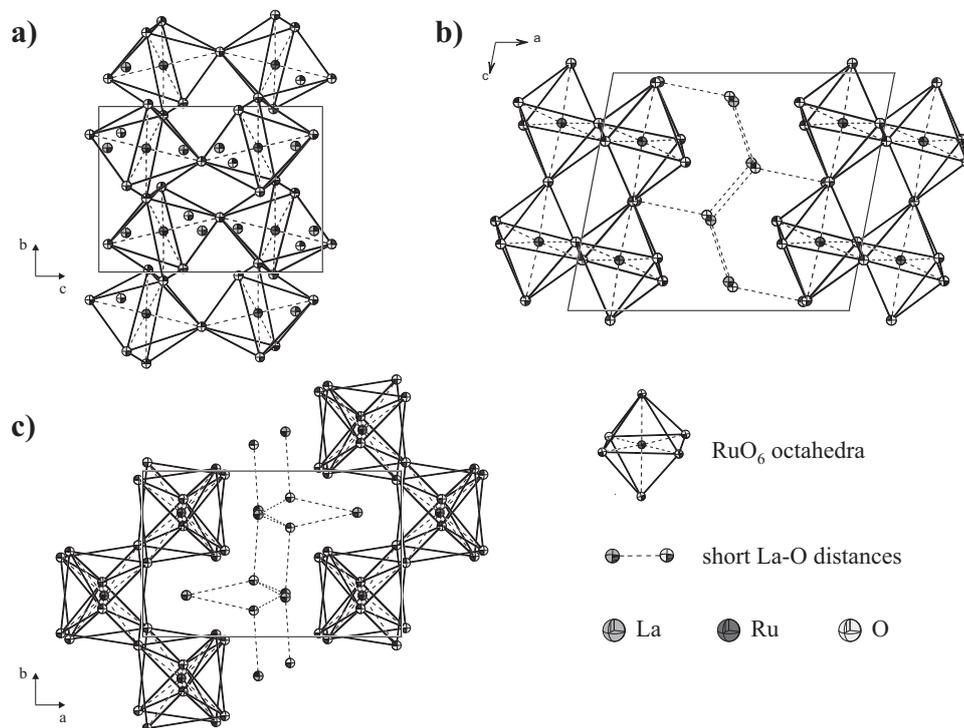


FIG. 8 – Projection de la structure de La_2RuO_5 suivant les directions a) $[100]$, b) $[010]$ et c) $[001]$.

Bien que dans des systèmes similaires, des composés avec une formulation Ln_2RuO_5 (où Ln est Pr, Nd, Sm, Gd ou Tb) aient déjà été identifiés, leur structure cristalline de symétrie orthorhombique est très différente. Le composé La_2RuO_5 présente un nouveau type structural, sans équivalent dans les oxydes, qui peut être décrit comme le résultat de l'empilement régulier suivant la direction $[100]$ d'un feuillet perovskite $[\text{LaRuO}_4]_\infty$ constitué de deux couches d'octaèdres et d'une couche de $[\text{LaO}]_\infty$ d'environ $3,4\text{\AA}$ d'épaisseur. La présence de cette mono-couche $[\text{LaO}]_\infty$ constitue l'originalité de cette nouvelle structure.

- 1 publication associée aux travaux de thèse de Andreja Bencan : [16] section 1.2.1 -

Les phases d'Aurivillius

L'étude de ces composés a constitué la part prépondérante de mon activité de recherche et d'encadrement au sein du SPCTS et sera développée dans la deuxième partie de ce manuscrit.

- 10 publications et 3 actes associés : [2,6-12,20-21] section I.2.1 et [2-4] section I.2.2 -

- en relation avec les travaux de 3 D.E.A., 2 doctorants et 1 post-doctorante -

3.4 Situation actuelle

Depuis 2006, suite à une demande de mutation, me voici de retour au CRISMAT dans le groupe «Matériaux Nouveaux» où mon activité de recherche présente et future, développée dans la troisième partie, concerne ou concernera les grands thèmes suivants :

1. Non-stœchiométrie et phases d'Aurivillius.
2. Caractérisation microstructurale de films minces d'oxydes.
3. Structure d'Objet Nanométrique par Diffraction Electronique.

- 4 publications et 1 acte associés : [1,3-5] section I.2.1 et [1] section I.2.2 -

- en relation avec les travaux de thèse de E.L. Rautama et C. Grygiel -

Deuxième partie

Les phases d'Aurivillius

Bien que mon activité de recherche a été principalement axée sur la caractérisation structurale des phases d'Aurivillius en relation avec leurs propriétés ferroélectriques, je me suis aussi intéressé à divers aspects liés à la synthèse de ces phases que ce soit sous forme de monocristaux, de poudres ou encore de films (voie chimique). Une première section consacrée à la **synthèse** ouvrira donc cette deuxième partie.

Dès mon arrivée au SPCTS, une part importante de mon activité a été consacrée à l'étude des intercroissances à longues périodes qui ont pu être observées dans divers systèmes mais dont les caractéristiques structurales restaient inconnues. Sur la base de nos observations expérimentales, un modèle cristallographique généralisé utilisant le formalisme des groupes de super-espace a été développé pour les structures de type Aurivillius. Ce travail est issu d'une collaboration étroite avec l'équipe du Prof. J.M. Perez-Mato de l'Université de Bilbao. Cette **nouvelle approche cristallographique** et son utilisation constitueront la deuxième section.

L'étude des relations structure/propriétés dans ces composés a constitué une autre part importante de mes recherches au SPCTS avec, notamment, le co-encadrement de la thèse de Jenny Tellier. Les divers aspects de la transition ferroélectrique-paraélectrique (FE-PE) rencontrés dans les composés de type Aurivillius ont été abordés que ce soit dans le cas des termes simples, des composés d'intercroissances que dans le cas, moins classique, des composés présentant un comportement ressemblant à celui de «relaxeurs» tel que $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Ce travail visant à décrire **les mécanismes structuraux associés à la transition FE-PE** fera l'objet de la troisième et dernière section.

1 Synthèse

Les études entreprises sur les phases d'Aurivillius [1], tant du point de vue des affinements structuraux que des mesures de propriétés physiques, nécessitent la préparation d'échantillons sous différentes formes (poudres, monocristaux et céramiques). Cet aspect de ma formation de chimiste du solide me permettant de créer une synergie entre la synthèse et la caractérisation structurale/microstructurale est important. Au sein du groupe de travail sur les oxydes diélectriques du laboratoire SPCTS, j'ai effectué ou participé à la synthèse d'une partie des composés présentés dans ce manuscrit en bénéficiant des connaissances acquises par mes collègues et, notamment, M. Manier.

1.1 Poudres

Synthèse par voie solide

Dans cette méthode les réactifs utilisés sont introduits sous forme d'oxydes (Bi_2O_3 , TiO_2 , Nb_2O_5 , PbO , ...) ou de carbonates (BaCO_3 , SrCO_3 , Na_2CO_3 , PbCO_3 , ...) dans les proportions stœchiométriques. Les poudres sont finement broyées, mélangées et pressées sous forme de pastilles. Ces dernières subissent un ou deux cycles thermiques selon la composition. Le Tab. 1 donne les vitesses des montées et descentes en température, les températures et durées de palier qui ont été appliquées pour la synthèse des différentes phases.

Synthèse en sels fondus

Les réactifs, pris en proportions stœchiométriques, sont les mêmes que ceux employés lors de la synthèse en phase solide. L'utilisation d'un fondant permet d'abaisser de manière significative les températures de réaction. Le flux consiste en un mélange équimoléculaire NaCl/KCl de composition proche de celle de l'eutectique du diagramme de phases (point de fusion à 650°C). Il est ajouté aux produits réactionnels en proportion massique de 4 :1. Les mélanges fondant/réactifs sont placés dans un creuset en platine et portés progressivement à une température comprise entre 800 et 850°C à laquelle ils sont maintenus durant une heure. Après réaction, les sels du flux sont éliminés par lavages successifs à l'eau distillée (solubilisation des sels ioniques NaCl et KCl) jusqu'à leur élimination totale. Leur disparition après lavage est considérée comme totale lorsque la solution de rinçage ne donne plus de précipité blanc en présence de nitrate d'argent AgNO_3 .

Composition	M/D 1 (°C.min ⁻¹)	T1 (°C)	t ₁ (h)	M/D 2 (°C.min ⁻¹)	T2 (°C)	t ₂ (h)
SrBi ₂ Nb ₂ O ₉	5	1100	9	5	1100	9
SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	5	1000	3	5	1000	3
Bi ₃ Ti _{1,5} W _{0,5} O ₉	5	900	20			
Ba _x Bi _{4-x} Ti _{3-x} Nb _x O ₁₂	5	850	24	5	1000	24
SrBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	5	1000	10			
PbBi ₄ Ti ₄ O ₁₅	5	1000	10			
Bi ₅ Ti _{1,5} W _{1,5} O ₁₅	5	1000	10			
(Na _{0,5} Bi _{0,5}) _{1-x} Ba _x Bi ₄ Ti ₄ O ₁₅	5	1050	12			
Pb ₂ Bi ₄ Ti ₅ O ₁₈	10	850	6	10	950	10
Pb ₃ Bi ₄ Ti ₆ O ₂₁	3	800	2	3	1150	2
PbBi ₈ Ti ₇ O ₂₇	5	1100	5	5	1100	5

TAB. 1 – *Quelques exemples des conditions utilisées pour la synthèse des échantillons pulvérulents par voie solide. Les vitesses des montées et descentes en température (M/D) sont identiques.*

Synthèse par décomposition de précurseurs organométalliques

La méthode de synthèse utilise une voie chimique qui passe par la préparation de solutions de précurseurs organométalliques stables en atmosphère ambiante. Dans cette optique, les solvants organiques utilisés sont le propan-2-ol et l'acide 2-ethylhexanoïque avec pour précurseurs organométalliques le 2-ethylhexanoate de bismuth, de strontium ou de baryum ainsi que l'isopropoxyde de titane ou de niobium. Partant de ces précurseurs, et en suivant un organigramme de synthèse proche de celui détaillé sur la Fig. 9, cette méthode a été utilisée avec succès au laboratoire SPCTS pour synthétiser les phases d'Aurivillius Bi₄Ti₃O₁₂, (Sr,Ba)Bi₂(Ti,Nb)₂O₉ et (Sr,Ba)Bi₄Ti₄O₁₅.

Des poudres de ces phases sont obtenues en séchant les solutions de précurseurs organométalliques sur une plaque chauffante ($\sim 250^\circ\text{C}$) pendant quelques heures. Les xérogels précurseurs ainsi obtenus sont ensuite calcinés au four de 30min à 3h à des températures de 700 à 800°C. L'évolution thermique de ces xérogels, suivie par analyse thermique et diffraction des rayons X, montre que la nucléation de la phase débute généralement entre 500°C et 600°C après la décarbonatation de SrCO₃ ou BaCO₃, formés in-situ lors de l'élimination des éléments organiques (séchage). Dans le cas où les composés synthétisés contiennent du titane, la phase pyrochlore Bi₂Ti₂O₇ apparaît de manière transitoire entre 400°C et 550°C

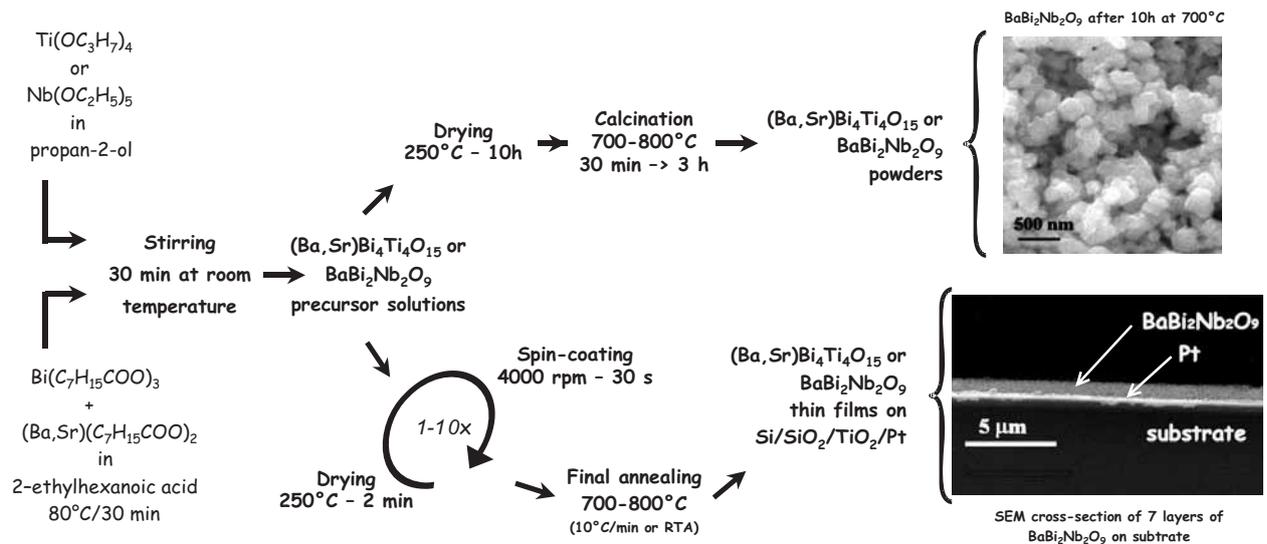


FIG. 9 – Organigramme de préparation de poudres et de films par décomposition d'une solution de précurseurs organométalliques. A partir de la solution de précurseurs, des films peuvent être obtenus par dépôt sur un substrat puis centrifugation à l'aide d'une tournette.

1.2 Monocristaux

La synthèse des monocristaux est réalisée par croissance en flux à partir de la poudre obtenue par la méthode des sels fondus. La phase d'Aurivillius est mélangée à une quantité équivalente d'oxyde de bismuth pur ou additionné d'oxyde de bore, puis placée dans une nacelle en platine scellée. Celle-ci est alors installée dans un creuset en alumine clos afin d'éviter les déperditions de chaleur. Le dispositif ainsi formé est placé dans un four où il est traité thermiquement suivant le cycle illustré sur la Fig. 10. Le flux de bismuth restant à la fin de la synthèse est éliminé par un lavage à l'acide chlorhydrique puis à l'eau. La croissance des cristaux se fait perpendiculairement à l'axe c (axe d'empilement des couches) avec l'obtention systématique de plaquettes dont la taille est suffisante pour permettre leur étude par diffraction des rayons X et en microscopie optique. Des cristaux de $Bi_4Ti_3O_{12}$ de taille plus importante ($6 \times 8 \times 0,1 \text{ mm}^3$) ont également pu être obtenus pour des mesures en spectroscopie terahertz (S. Kamba - Académie des Sciences de Prague).

1.3 Films

Synthèse par centrifugation (spin-coating)

Les films sont obtenus par la technique de centrifugation en utilisant les solutions de précurseurs organométalliques préparées selon la méthode indiquée Fig. 9. Dans le cas de nos études,

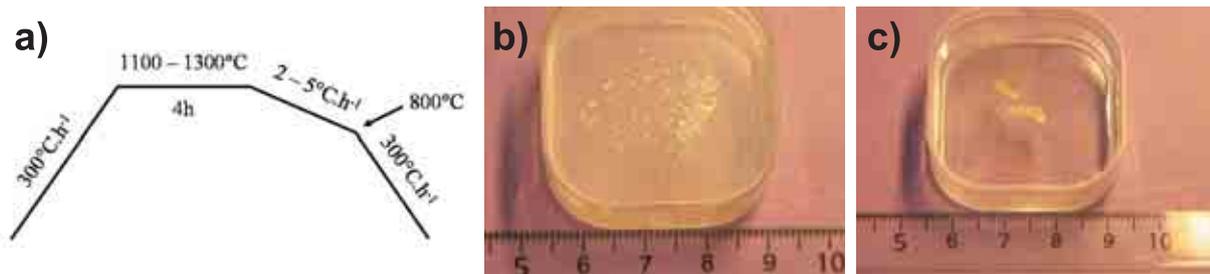


FIG. 10 – a) traitement thermique pour la synthèse des monocristaux. b) cristaux de $SrBi_2Ta_2O_9$ synthétisés à partir d'un flux de Bi_2O_3 . c) cristaux de $Bi_4Ti_3O_{12}$ synthétisés à partir d'un flux de B_2O_3 et Bi_2O_3 .

nous avons utilisé des substrats d'alumine (Al_2O_3) et de silicium platiné ($Si/SiO_2/TiO_2/Pt$). Le substrat plan est maintenu fixe sur une tête tournante à l'aide d'une aspiration appliquée en son centre et est recouvert d'un excès de solution à l'aide d'une seringue. Le substrat est alors rapidement accéléré ($\sim 400 \text{ tr.min}^{-1}.\text{s}^{-1}$) jusqu'à une vitesse de 3000 à 4000 tours par minute. Ces paramètres ainsi que la mouillabilité, la viscosité et la concentration de la solution vont influencer l'étalement et l'épaisseur finale du film. Une fois le dépôt effectué, la couche est séchée à 270°C sur une plaque chauffante pendant 2 à 30 minutes. L'opération peut être répétée plusieurs fois afin d'atteindre l'épaisseur de film voulue. Le film est alors cristallisé dans un four sous air à des températures comprises entre 600°C et 800°C .

Aspects structuraux et microstructuraux

L'influence des paramètres expérimentaux sur la microstructure des couches obtenues a été testée en modifiant le traitement thermique (température, durée et rampe de chauffe), en ajoutant une couche de nucléation ou en modifiant la composition de la solution mère. Ces tests ont été réalisés principalement sur des substrats de silicium platiné et, comme illustré pour la composition $BaBi_4Ti_4O_{15}$ (Fig. 11), il est généralement constaté que :

- l'utilisation d'un sol sur-stœchiométrique en bismuth favorise la nucléation de la phase d'Aurivillius au sein du film amorphe (suppression de la phase intermédiaire $Bi_2Ti_2O_7$).
- le traitement thermique conventionnel (800°C / montée ~ 5 à $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ / durée $> 1\text{h}$) conduit à l'obtention d'une couche polycristalline dont les grains sont orientés de façon aléatoire (Fig. 11a).
- le traitement thermique rapide (800°C / four préchauffé / durée $< 1\text{h}$) conduit à l'obtention d'une couche polycristalline à la porosité réduite. Cette tendance est accentuée lorsque que l'on ajoute une couche de nucléation (Fig. 11b et c).

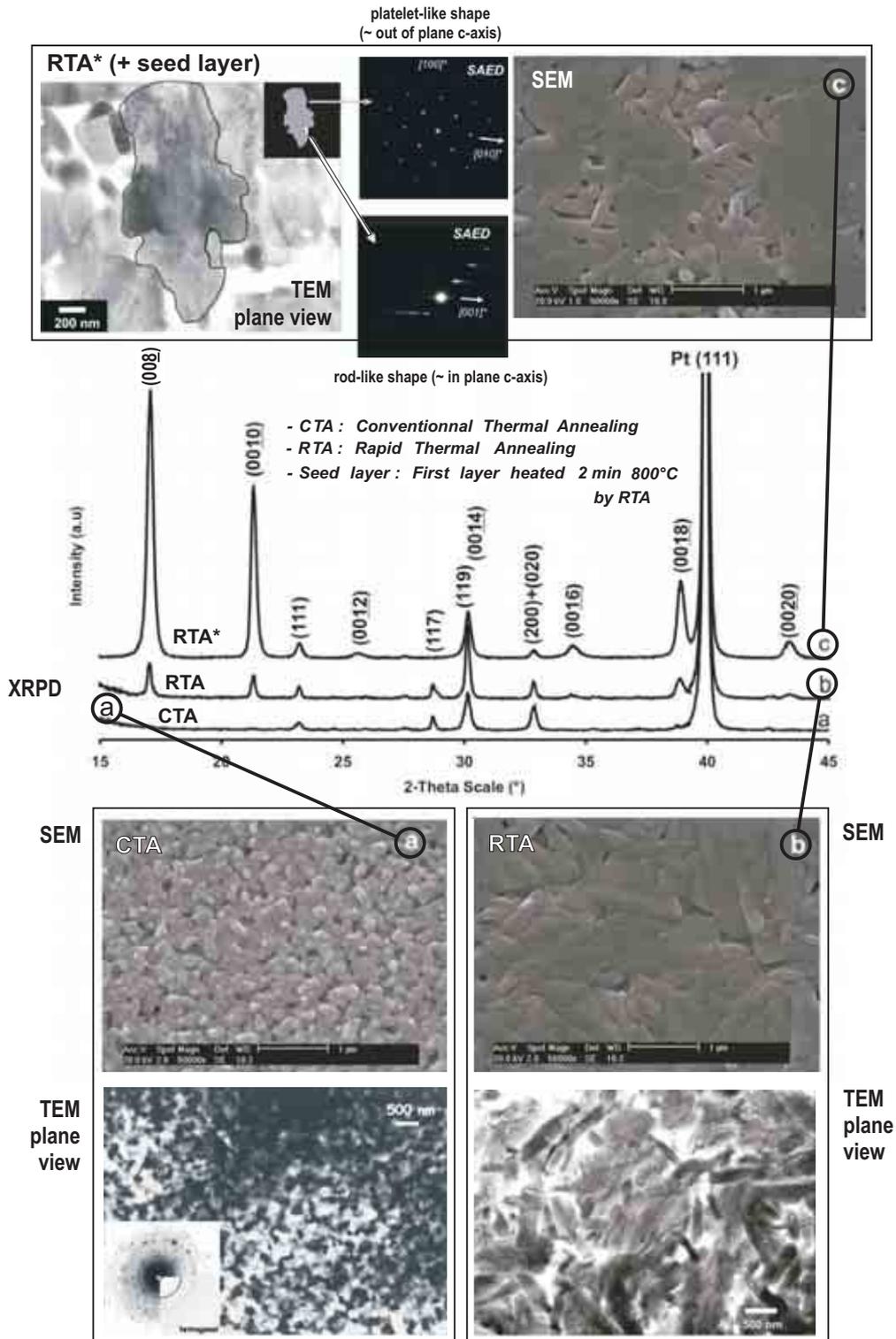


FIG. 11 – Diagrammes de diffraction des rayons X correspondant à trois films de $BaBi_4Ti_4O_{15}$ issus d'un sol sur-stœchiométrique en bismuth (15%) et ayant subi différents traitements thermiques : (a) 30min/800°C/CTA $10^{\circ}C.min^{-1}$, (b) 30min/800°C/RTA et (c) 30min/800°C/RTA* avec une couche de nucléation. Les traitements RTA permettent d'obtenir un film relativement dense avec une rugosité de surface limitée. L'ajout d'une couche de nucléation favorise une texturation [001] avec des grains majoritairement en forme de plaquettes.

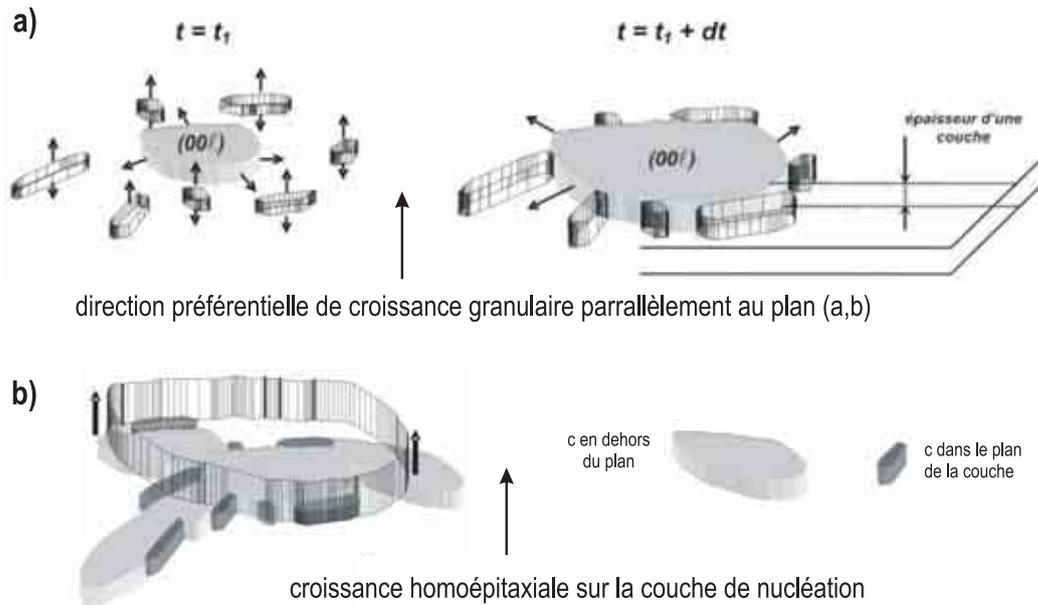


FIG. 12 – En a) schéma de la croissance anisotrope de grains de phases d'Aurivillius et limitation par l'épaisseur d'une couche (60-70nm). En b) mode de croissance des grains de phases d'Aurivillius sur une couche de nucléation dont la surface supérieure présente une majorité de grains anisotropes parallèles au substrat.

Dans le cadre du travail de thèse de Fabien Rémondière, il a ainsi été montré que le traitement thermique rapide induit la croissance préférentielle de deux types de grains possédant soit l'axe c dans le plan de la couche (barreaux) soit l'axe c perpendiculaire au plan de la couche (plaquettes). La nucléation hétérogène à l'interface externe de la couche de nucléation semble jouer un rôle important dans la texture observée. Le traitement rapide favorise cette nucléation hétérogène mais aussi la croissance anisotrope. La présence d'une couche de nucléation (faible épaisseur, faible volume de matière, croissance activée ...) induit un certain degré de texture lors de la croissance granulaire des nuclei (Fig. 11c). En effet, seuls les nuclei dont les plans de croissance (001) sont quasi-parallèles à l'interface possèdent l'espace suffisant pour croître sans rencontrer d'obstacles physiques (Fig. 12a). La majorité de la surface sera donc couverte par des grains relativement larges et faiblement désorientés. La couche de nucléation avec sa texture partielle va ainsi servir de site de nucléation préférentielle pour les couches amorphes que l'on va déposer dessus (Fig. 12b). Dans ce cas, l'affinité cristalochimique entre les grains de la couche de nucléation et les nuclei justifie que la croissance s'effectue préférentiellement à l'interface externe de la couche de nucléation (faible énergie interfaciale) conduisant à un volume important de grains orientés avec le plan (001) parallèle au substrat.

2 Une nouvelle approche cristallographique

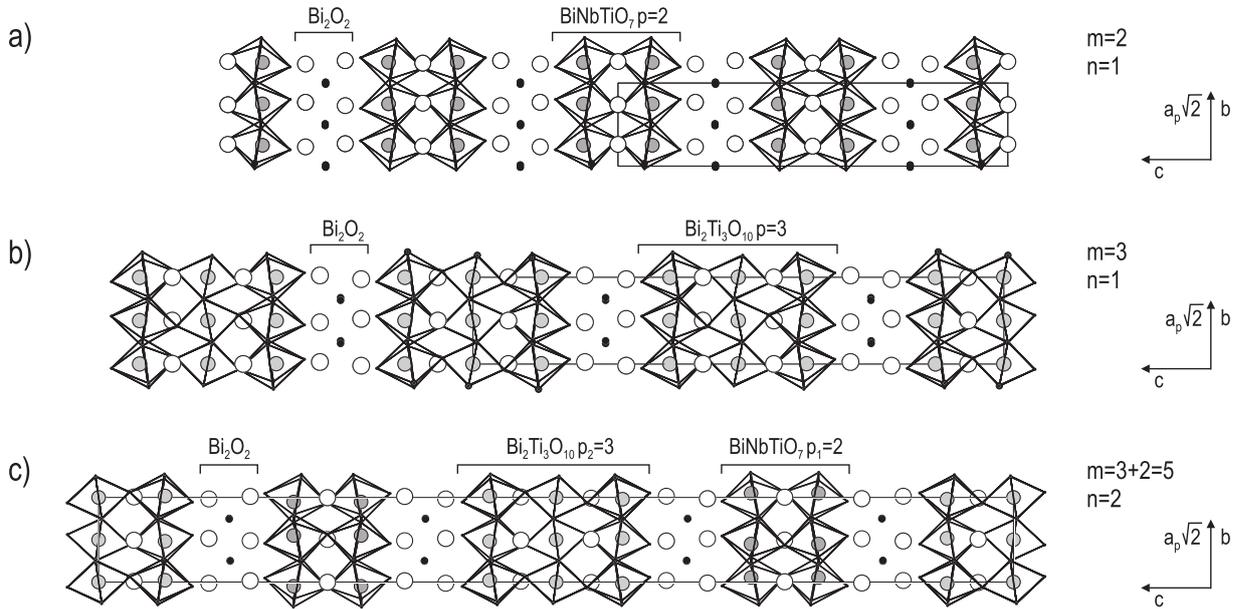


FIG. 13 – Vues en projection dans le plan $y0z$ de la structure à température ambiante (état ferroélectrique) des phases d'Aurivillius a) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et c) $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ représentatives, respectivement, des membres dits pairs, impairs et mixtes.

Les oxydes complexes de bismuth connus sous le nom générique de phases d'Aurivillius [1] constituent une famille structurale de formule générale $\text{Bi}_{2n}\text{A}_{m-n}\text{B}_m\text{O}_{3(m+n)}$, ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Bi}, \text{Ln}, \dots$, $\text{B} = \text{Fe}, \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}, \dots$ avec $m=1-8$ et $n=1$ ou 2). Leur structure cristalline (Fig. 13) est habituellement décrite comme résultant de l'alternance régulière de couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et de blocs de type pérovskite $[\text{A}_{p-1}\text{B}_p\text{O}_{3p+1}]^{2-}$ d'épaisseurs variables (p correspond au nombre de couches d'octaèdres du bloc pérovskite). Les composés les plus connus correspondent à des composés «simples» constitués d'un seul type de blocs pérovskite ($n=1$ et $m=p$). C'est le cas des composés $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$: membre à «couches paires» Fig. 13a) ou $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$: membre à «couches impaires» Fig. 13b) dans lesquels les blocs pérovskites sont constitués de deux et trois couches d'octaèdres BO_6 , respectivement. Il existe également des composés d'intercroissance (cas $n=2^1$ et $m=2p+1$) où des blocs pérovskite d'épaisseur p et $p+1$ (membre à «couches mixtes» Fig. 13c) séparés par des couches Bi_2O_2 alternent régulièrement le long de la direction d'empilement $[001]$.

¹Des cas de termes mixtes avec $n>2$ constitués de trois (ou plus) blocs pérovskite d'épaisseurs différentes sont, à ma connaissance, inconnus.

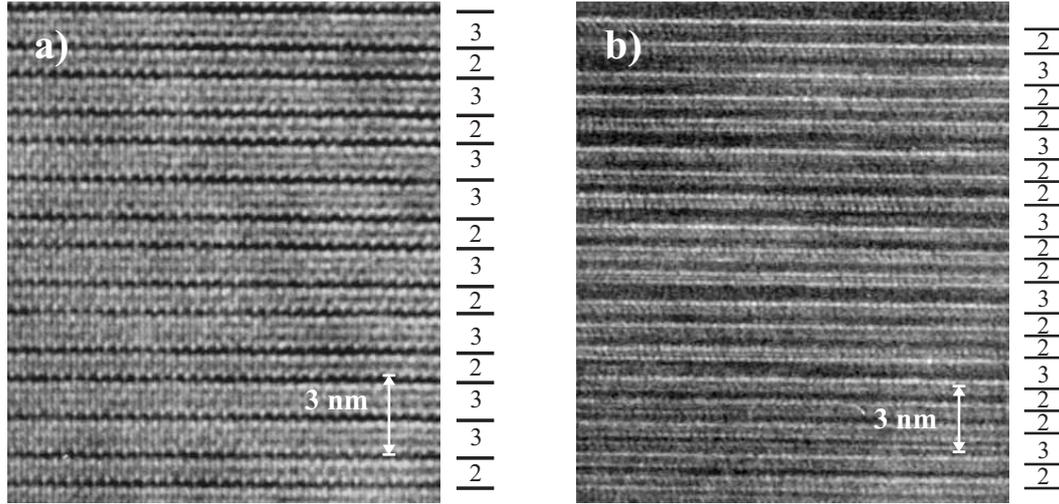


FIG. 14 – Système $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: images MEHR montrant des séquences d'empilement des blocs perovskite de phase d'Aurivillius d'épaisseur $p_1=2$ et $p_2=3$ séparés par les couches Bi_2O_2 correspondant à des zones de composition $i(\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9)+j(\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12})$ avec $(i,j)=(3,4)$ et $(2,1)$ pour a) et b) respectivement.

2.1 Mise en évidence de composés à longue période

Dans un premier temps, je me suis intéressé à la synthèse et à l'étude des intercroissances à longues périodes de type phases d'Aurivillius qui ont pu être observées dans divers systèmes (généralement par microscopie électronique en transmission à haute résolution : MEHR) mais dont les caractéristiques structurales restaient inconnues. Nous avons étudié la formation de ce type d'intercroissances dans deux systèmes différents : d'une part, $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [2] et d'autre part, $\text{Bi}_2\text{WO}_6\text{-Bi}_3\text{Ti}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ [3]. Bien que ces composés d'intercroissance soient apparus peu stables en comparaison des termes simples, une étude en MEHR montre l'existence de séquences complexes (Fig. 14).

Les diagrammes de diffraction électronique correspondants présentent des taches ponctuelles indiquant l'existence d'un ordre à longue période (Fig. 15 partie gauche). Les séquences complexes observées ne peuvent donc pas être assimilées à de simples fautes d'intercroissance mais relèvent d'un mécanisme de mise en ordre dont nous avons essayé d'établir les règles. Dans le cas des composés $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$, $n=1$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$, $n=1$) et $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ($m=5$, $n=2$) il est possible d'indexer les diagrammes à l'aide de 3 indices entiers h,k et l comme illustré sur la Fig. 15a-c pour la direction $[001]^*$. En revanche, les cas présentés sur la Fig. 15d-f posent problèmes et nous ont amené à utiliser une indexation à 4 indices $(hk\ell m)$ en utilisant un vecteur de modulation de la forme $\vec{q} = \gamma\vec{c}^*$. Les rangées $[001]^*/[0010]^*$ des clichés de diffraction obtenues lors de l'étude du système $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-}$

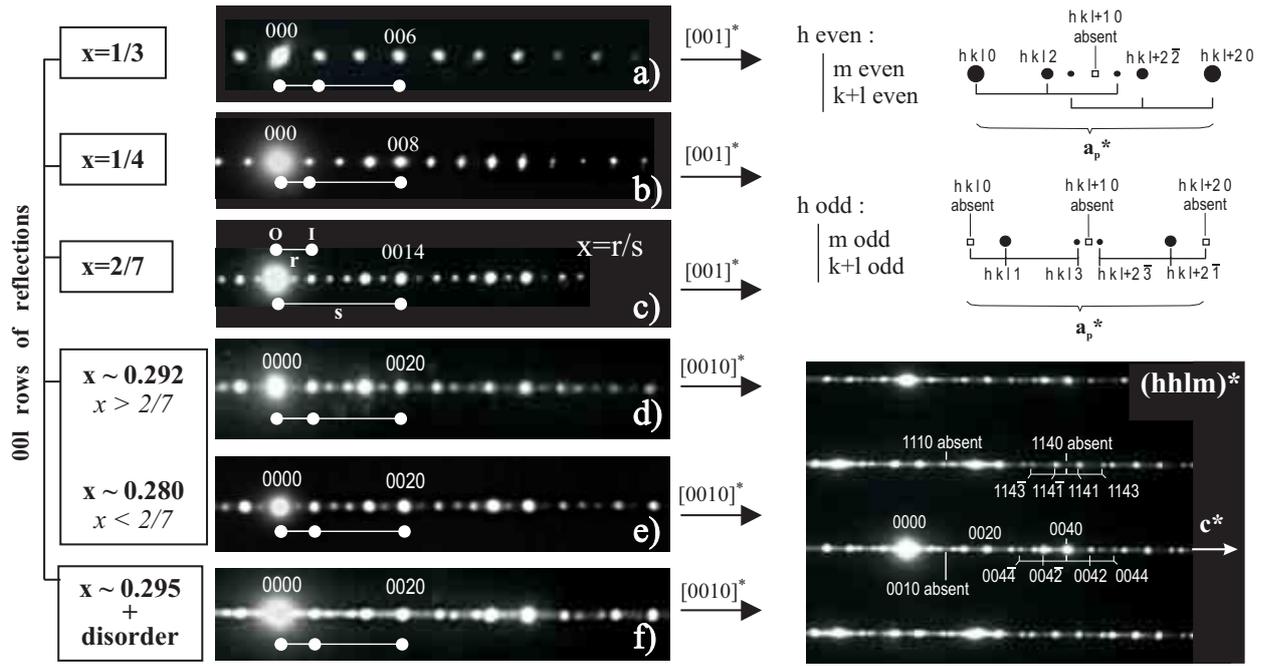


FIG. 15 – Rangées du réseau réciproque observées par diffraction électronique dans le pseudo-binaire $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. a), b) et c) correspondant respectivement aux phases $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$. d), e) et f) correspondant à des compositions intermédiaires entre $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9\text{-Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (d et f) et $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}\text{-Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (e). A droite, l'indexation à 4 indices proposée permet d'indexer les réflexions observées quel que soit le composé (y compris ceux présentant des fautes d'intercroissance).

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ se distingue par :

- des réflexions fortes, dites fondamentales, dont les positions restent inchangées quelle que soit la composition. Elles sont compatibles avec une structure moyenne de type perovskite.
- des réflexions satellites dont la position change avec la composition.

Sur la base de cette observation, nous avons pu établir les conditions d'existence sur $hklm$ (Fig. 15 partie droite) valables quelle que soit la composition. De façon similaire à ce qui avait pu être effectué dans le cas de perovskites hexagonales déficitaires en cations B [4], nous avons entrepris d'établir un modèle utilisant le formalisme des groupes de super-espace et permettant d'interpréter ces observations expérimentales.

2.2 Modélisation 3+1D

Le principe de modélisation 3+1D consiste à simplifier la description de la structure en partant d'une unité structurale de base (structure moyenne) la plus élémentaire possible qui sera par la suite perturbée périodiquement (la « modulation »). Une façon simple de trouver cette

unité élémentaire est de décrire la structure en terme d'empilement de couches atomiques. Pour cela la description des structures des phases d'Aurivillius en tant que « perovskites déficitaires en cation B » de formule générale $AB_{1-x}O_3$ nous a semblé appropriée. La Fig. 16-1 présente un schéma simplifié en couches où on considère la structure de la perovskite cubique ABO_3 comme un empilement périodique de plans AO et BO_2 selon la direction $[001]$ de la perovskite. Une couche de type fluorine (Bi_2O_2) peut apparaître si l'on introduit un plan de glissement entre deux couches perovskite successives dont le module du vecteur de cisaillement vaut $[1/2, 1/2, 0]_p$. Ce plan de cisaillement, impliquant les couches AO, a pour effet de modifier la coordinence oxygénée du site cationique de la couche BO_2 qui, de fait, n'est plus susceptible d'accueillir un cation B d'où l'existence d'une couche déficiente O_2 . Les plans de même nature décalés de $[1/2, 1/2, 0]_p$ de part et d'autre des couches lacunaires sont différenciés BO_2/BO_2' et AO/AO' dans le schéma Fig. 16-1. Pour un terme simple $Bi_2A_{m-1}B_mO_{3(m+1)}$, le déficit en cation B de la structure perovskite revient à introduire une couche lacunaire O_2 toutes les $(m+1)$ couches BO_2 . D'une manière générale, considérant la formulation $Bi_{2n}A_{m-n}B_mO_{3(m+n)}$ des phases d'Aurivillius où m représente le nombre total de couche d'octaèdres BO_6 et n le nombre de blocs perovskite de tailles différentes, la valeur x du vecteur de modulation vaut $x = \frac{n}{m+n}$ et correspond à la fréquence d'apparition de ce défaut qui est directement reliée à la formule générale $AB_{1-x}O_3$. Ce type de description est essentiellement indépendant de la composition chimique (seuls des sites A, B et O sont distingués) et est donc virtuellement applicable à toutes les structures de type Aurivillius.

Si on considère une « modulation » de la structure perovskite cubique idéale, cela sous-entend que l'apparition du défaut doit se faire de manière périodique et que, d'autre part, les défauts doivent être les plus espacés possibles les uns des autres (condition d'ordre à longue période). La répartition des fautes dans la séquence d'empilement des couches est dite uniforme [5] et il existe une seule et unique façon d'obtenir une séquence uniforme pour une valeur de x donnée. Par exemple pour l'intercroissance $Bi_7Ti_4NbO_{21}$ ($x=2/7$) où deux plans lacunaires en cations B existent pour sept plans O_2 (Fig. 16-1), la séquence uniforme consiste à former deux blocs perovskite de taille $p_1=2$ et $p_2=3$. Une construction géométrique dite « arbre de Farey » [6] (illustration Fig. 16-2 pour Bi_3TiNbO_9 - $Bi_4Ti_3O_{12}$) permet d'obtenir la séquence uniforme de répartition des fautes pour toute valeur rationnelle de x .

Le modèle en couches 3D est ensuite transcrit en modèle 3+1D (Fig. 17). Cela nécessite de prendre une maille « moyenne » perovskite de composition $AB_{1-x}O_3$ dans laquelle les variations de x sont traitées comme des perturbations périodiques (des modulations) de la

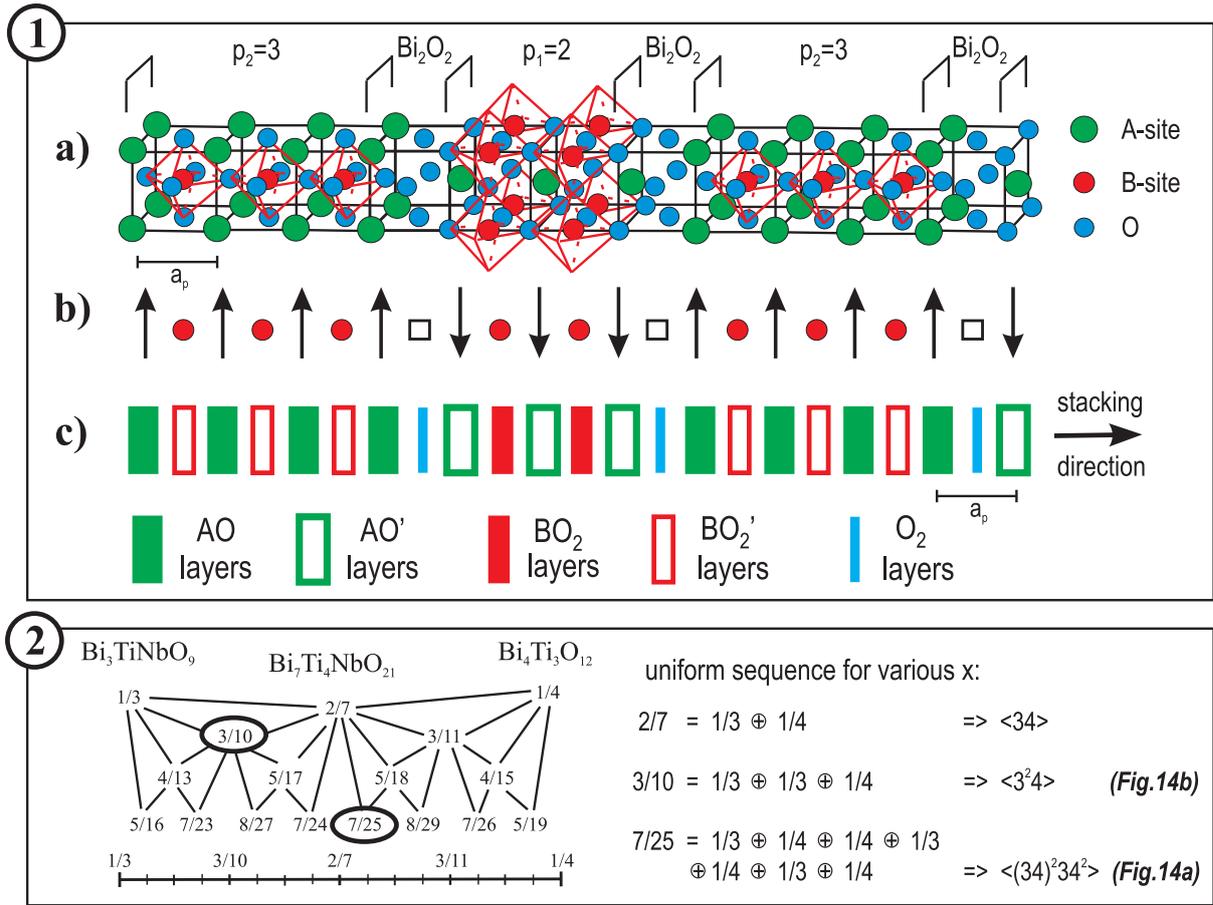


FIG. 16 – 1- établissement d'un modèle simplifié en couches : a) représentation «classique» dans laquelle les couches Bi_2O_2 sont séparées des blocs perovskite (cas de $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$) ; b) dans une description alternative, on peut considérer que des couches $\square\text{O}_2$ sont présentes entre deux couches AO (flèches en haut) et AO' (flèches en bas) décalées de $[1/2, 1/2, 0]_p$; c) l'empilement peut être schématisé à l'aide de cinq types de couches atomiques AO, AO' , BO_2 , BO_2' et O_2 . Les couches Bi_2O_2 apparaissent alors comme une conséquence des cisaillements périodiques dans une structure perovskite. 2- unicité des solutions : elle correspond à l'obtention de séquences uniformes pour lesquelles les fautes ($\square\text{O}_2$) sont le plus espacées les unes des autres. Ces séquences peuvent s'obtenir à partir d'une construction géométrique (arbre de Farey). Les termes $x = \frac{3}{10}$ et $x = \frac{7}{25}$ correspondent aux séquences observées, respectivement, sur la Fig. 14b et Fig. 14a.

structure perovskite idéale². La première étape consiste donc à trouver une modélisation de la structure perovskite ($x=0$) qui permette, en introduisant une perturbation périodique, de retrouver les séquences de couches atomiques du modèle 3D (Fig. 17a). Pour la projection de la maille « moyenne » 3+1D sur le plan (x_3, x_4), l'axe horizontal x_3 correspond à la

²Le modèle simplifié en couches ne prend pas en compte les déformations structurales présentes dans l'état ferroélectrique. Pour tenir compte de la rotation en anti-phase des octaédres BO_6 d'un bloc perovskite à l'autre, il faut prendre une maille moyenne quadruple ayant pour paramètres $a \sim b = a_p \sqrt{2}$ et $c = 2a_p$.

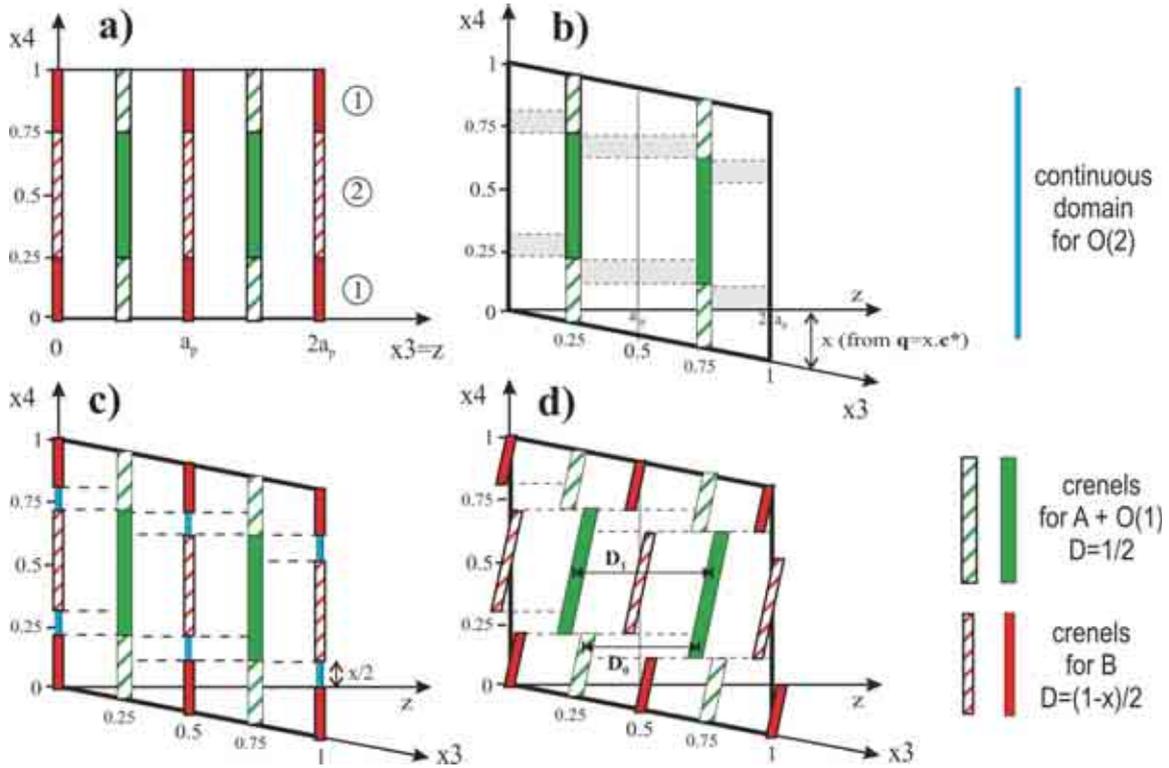


FIG. 17 – a) représentation hypothétique d'une perovskite ABO_3 dans un modèle 3+1D (pas de modulation) suivant une section x_3 - x_4 . La périodicité suivant la direction d'empilement z est $2a_p$. Suivant la direction x_4 , deux séquences d'empilement «découlées» sont utilisées. b) l'introduction d'un vecteur de modulation se traduit par l'apparition de séquence AO/AO' (zones délimitées en gris). c) dans ces zones, les sites B sont lacunaires et les domaines atomiques représentant B doivent être tronqués. Le domaine atomique représentant O(2) reste lui présent tout le long de la direction x_4 . d) l'introduction d'une modulation de déplacement sous la forme d'une inclinaison des domaines atomiques donne naissance à des distances AO/AO' (D_1) et AO/AO' (D_0) différentes. Note : les domaines atomiques pleins et hachurés indiquent des positions différentes suivant les directions $x_1=x$ et $x_2=y$.

direction d'empilement des plans atomiques et l'axe vertical x_4 constitue la 4ème dimension (espace interne du cristal, sans réalité physique). La périodicité suivant cette direction est fixée arbitrairement. Pour la structure perovskite idéale l'axe x_3 est confondu avec l'axe z et les deux axes x_3 et x_4 sont orthogonaux. La Fig. 17a montre l'alternance des plans AO et BO_2 toutes les demi périodes a_p le long de la direction z . Chaque plan est représenté par des domaines atomiques s'étendant sur tout l'espace x_4 . Pour tenir compte du cisaillement du réseau perovskite :

- les domaines atomiques (fonctions «créneaux») sont divisés en deux et centrés sur $x_4=0$ et $x_4=1/2$ (domaines pleins pour AO et BO_2 et hachurés pour AO' et BO_2').
- la périodicité le long de l'axe z est $2a_p$ (périodicité de la maille moyenne suivant z).

Opérations de symétrie		Conditions d'extinction
$\{E, 1 0\ 0\ 0, 0\}$	(x_1, x_2, x_3, x_4)	
$\{2_x, -1 0\ 0\ 0, 2\phi\}$	$(x_1, -x_2, -x_3, -x_4+2\phi)$	$(hklm) h+m=2n+1$
$\{m_y, 1 0\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\}$	$(x_1, \frac{1}{2}-x_2, x_3, \frac{1}{2}+x_4)$	$(hklm) h+k+l=2n+1$
$\{m_z, -1 0\ 0\ \frac{1}{2}, 2\phi\}$	$(x_1, x_2, \frac{1}{2}-x_3, -x_4+2\phi)$	$(hklm) k+l+m=2n+1$
$\{E, 1 \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, 0\}$	$(\frac{1}{2}+x_1, \frac{1}{2}+x_2, \frac{1}{2}+x_3, x_4)$	$(h0lm) m=2n+1$
$\{E, 1 \frac{1}{2}\ 0\ 0, \frac{1}{2}\}$	$(\frac{1}{2}+x_1, x_2, x_3, \frac{1}{2}+x_4)$	
$\{E, 1 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$	$(x_1, \frac{1}{2}+x_2, \frac{1}{2}+x_3, \frac{1}{2}+x_4)$	

TAB. 2 – Opérations de symétrie du groupe de super-espace $X2mm(00\gamma)0s0$ (décalage d'origine de $0\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$) et les conditions d'extinction résultantes. Les paramètres de la maille moyenne sont $a \approx b \approx 5,4\text{Å}$ et $c \approx 8,3\text{Å}$. Le vecteur de modulation $\vec{q} = \gamma\vec{c}^*$ est lié à la composition chimique $AB_{1-x}O_3$ par la relation $\gamma=x$.

Dans cette représentation, les deux autres directions physiques x et y ne sont pas représentées; elles correspondent à celles du modèle 3D. Tous les atomes d'une même couche atomique ont la même coordonnée z mais des coordonnées (x, y) différentes. La séquence d'empilement des plans atomiques dans la direction z s'obtient en considérant des coupes horizontales, perpendiculaires à x_4 , des domaines atomiques.

Le schéma de la Fig. 17a, qui représente la structure perovskite idéale, donne une séquence des couches identique quelle que soit la valeur de x_4 choisie (séquences AO-BO₂ si $-\frac{1}{4} \leq x_4 \leq \frac{1}{4}$ ou AO'-BO₂' si $\frac{1}{4} \leq x_4 \leq \frac{3}{4}$). La périodicité a_p suffit pour décrire la structure perovskite et l'ajout de la quatrième dimension est ici inutile. Le passage du modèle stœchiométrique à celui d'une perovskite déficitaire de composition $AB_{1-x}O_3$ se fait en introduisant un vecteur \vec{q} dont le module correspond à la valeur de x déduite de la composition générale. La direction x_3 n'est plus confondue avec la direction physique z et les domaines atomiques se trouvent déplacés le long de l'axe x_4 . Les séquences de plans atomiques qui caractérisent chacune des phases d'Aurivillius sont obtenues comme précédemment. Les coupes horizontales (parallèles à z) fournissent maintenant des zones pour lesquelles des plans AO et AO' se succèdent dans la séquence d'empilement. Elles sont visualisées par des rectangles gris sur la Fig. 17b. A l'intérieur de ces domaines de faible épaisseur x_4 , le plan intermédiaire BO₂ est obligatoirement lacunaire en titane (voir le modèle en couches). La continuité des plans atomiques BO₂ est interrompue pour ces domaines, laissant apparaître sur le schéma uniquement le domaine atomique relatif à O₂ (Fig. 17c). Les créneaux associés à B sont réduits à une largeur $\Delta = \frac{1-x}{2}$.

$x = r/s$	$\phi = \text{arbitraire}$	$\phi = 0$ (mod. $1/2q$)	$\phi = 1/4q$ (mod. $1/2q$)
$r = \text{impair}$ $s = \text{impair}$	A1a1 SG no, 9	A2aa SG no, 37	A2₁am SG no, 36
$r = \text{impair}$ $s = \text{pair}$	B1a1 SG no, 7	B2ab SG no, 41	B2am SG no, 39
$r = \text{pair}$ $s = \text{impair}$	I1c1 SG no, 9	I2cm SG no, 46	I2cb SG no, 45

TAB. 3 – Groupes d'espace 3D des phases d'Aurivillius compatibles avec les éléments de symétrie du groupe de super-espace $X2mm(00\gamma)0s0$ en fonction de la parité de r et s ainsi que de la phase ϕ .

Ce modèle 3+1D établit ainsi clairement une relation entre la composition chimique x , la composante γ du vecteur de modulation \vec{q} et l'apparition des couches lacunaires. De plus, d'après le principe de construction du modèle, la séquence obtenue est unique pour une valeur de x donnée et correspond à la répartition uniforme des couches lacunaires au sein de la perovskite. Cette représentation ne se limite pas seulement à la possibilité d'obtenir la séquence d'empilement des couches atomiques mais elle permet également de prendre en compte les écarts au modèle en couches qui a été utilisé jusqu'à présent. De façon évidente, la structure réelle pourra s'écarter notablement de ce modèle idéal : les atomes A, O et B, O ne seront pas situés dans le même plan (a, b). Ces écarts au modèle simplifié sont pris en compte en distinguant les domaines atomiques des cations et des anions d'une même couche et par l'utilisation de modulations de déplacement en plus des modulations d'occupation (Fig. 17d). L'étirement du réseau cationique peut être représenté, en première approximation, par des domaines atomiques inclinés (fonctions «dents de scie»).

L'étape suivante de la construction du modèle cristallographique 3+1D est l'obtention des éléments de symétrie qui permettent de trouver le groupe de super-espace. Ce dernier point se fait par l'analyse des informations provenant de données de diffraction des rayons X, neutrons et/ou des électrons ainsi qu'en vérifiant la cohérence des résultats avec ceux obtenus par l'approche conventionnelle 3D. Ainsi, il est apparu que l'ensemble des phases ferroélectriques d'Aurivillius peuvent être décrites en utilisant un seul modèle structural 3+1D en considérant une maille moyenne ayant pour paramètres $a \sim b = a_p \sqrt{2}$ et $c = 2a_p$ et le groupe de super-espace

site	x_1	x_2	x_3	x_4	Δ
A	<u>0</u>	<u>0</u>	1/4	1/2	1/2
B	<u>0</u>	0	0	0	(1-x)/2
O(1)	<u>0</u>	<u>0</u>	1/4	0	1/2
O(2)	1/4	1/4	<u>0</u>	-	-

TAB. 4 – Positions atomiques de la maille moyenne dans le modèle 3+1D en utilisant le groupe de super espace $X2mm(00\gamma)0s0$ avec $a \sim b = a_p \sqrt{2}$, $c = 2a_p$ et $\vec{q} = x\vec{c}^*$. x_4 et Δ représentent respectivement le centre et la largeur de la fonction créneau décrivant le domaine atomique. Seul le domaine atomique associé à la position O(2) est continu. Les paramètres non contraints par symétrie sont soulignés.

$X2mm(00\gamma)0s0$ où X correspond au centrage indiqué Tab. 2. Certaines opérations de symétrie possèdent un élément de phase ϕ qui joue un rôle primordial lorsque les modulations sont commensurables, comme c'est le cas pour les phases d'Aurivillius. Pour chaque valeur de x , le groupe d'espace 3D associé dépend directement de la valeur de cette phase. Les éléments de symétrie du modèle 3+1D ne sont compatibles qu'avec un nombre restreint de groupes d'espace 3D. Ils dépendent du vecteur de modulation $\vec{q} = \gamma\vec{c}^* = \frac{r}{s}\vec{c}^*$ où r et s sont deux entiers ($x = \frac{r}{s}$) et sont donnés dans le Tab. 3. On retrouve sur ce tableau tous les groupes utilisés jusqu'à présent dans la littérature pour les affinements 3D (en gras sur le tableau). Lorsqu'une phase ϕ est présente, sa valeur détermine la position de l'origine sur x_4 pour décrire la séquence d'empilement des couches.

2.3 Exemples d'utilisation du modèle 3+1D

Bi₇Ti₄NbO₂₁

Une fois le modèle 3+1D établi nous avons entrepris de le tester à l'aide de données de diffraction des rayons X sur monocristaux obtenues pour le composé Bi₇Ti₄NbO₂₁ ($x=2/7$). Pour ce faire nous avons utilisé le programme JANA [7] qui est d'une aide précieuse lors de l'affinement de structures à longue période (surstructures, polytypoides, intercroissances, etc ...) en tant que structures modulées commensurables. Les paramètres structuraux issus du modèle et base de l'affinement 3+1D pour toutes phases d'Aurivillius sont donnés dans le Tab. 4 (O(1) et O(2) distinguent les atomes d'oxygène issus, respectivement, des plans atomiques AO et BO₂ du modèle).

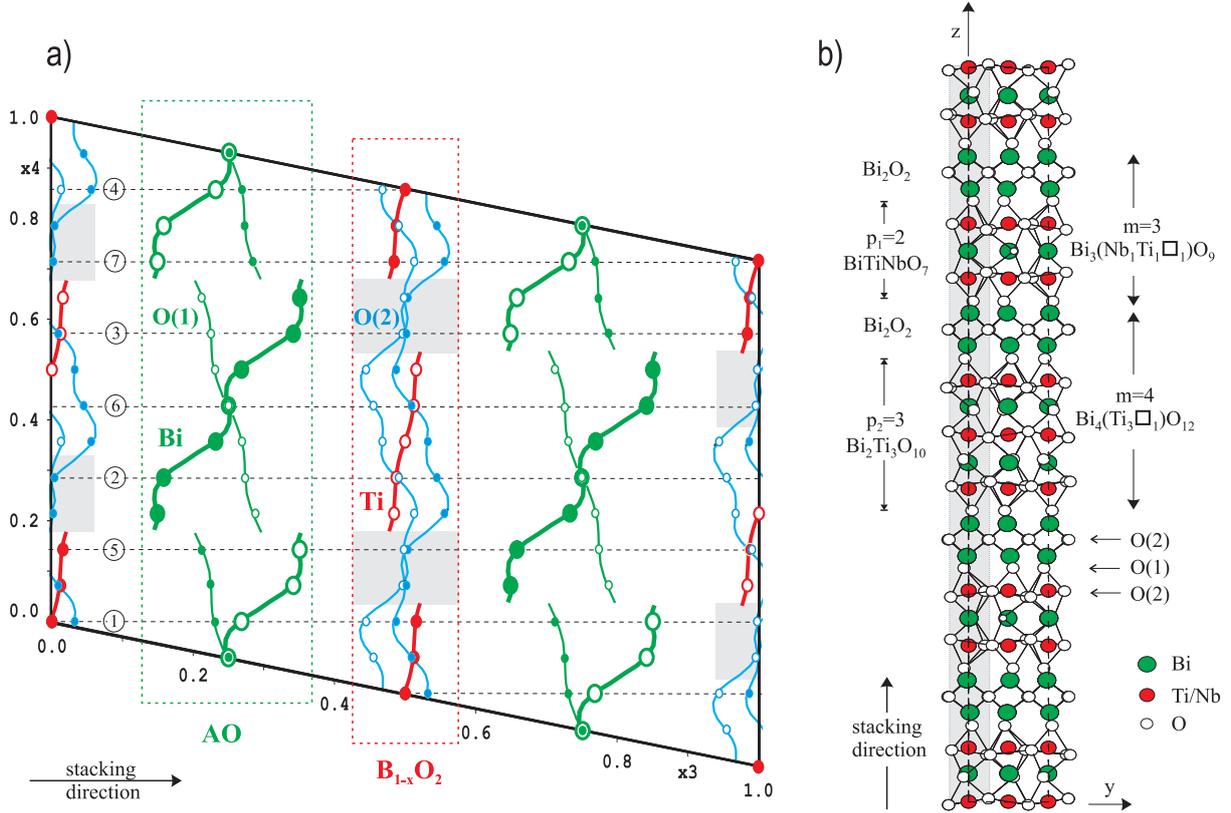


FIG. 18 – Résultats de l’affinement pour $Bi_7Ti_4NbO_{21}/Bi(Ti_{\frac{4}{7}}Nb_{\frac{1}{7}})O_3$ où $x=2/7$. a) section x_3 - x_4 de la structure $3+1D$. Les points associés à une position atomique dans l’espace $3D$ sont indiqués sur les domaines atomiques. b) transcription de la représentation des domaines atomiques en $3D$. Sur la projection du plan x_3 - x_4 , les coordonnées z des atomes se retrouvent sur les coupes horizontales de l’espace x_4 séparées les unes des autres de la valeur $\gamma=x$ (ici $2/7$ d’où 7 coupes). L’intersection d’un domaine atomique avec l’une de ces lignes représente une valeur Δz à partir de l’atome précédent dans l’espace $3D$. A la fin de la section $x_4=0+\phi$ (ligne numéro 1 où ici $\phi=0$), la section suivante à $x_4+\gamma$ soit $x_4=2/7+\phi$ (ligne 2) donne la suite de l’empilement, et ce jusqu’au retour à la section initiale. Sur le dessin de la structure $3D$ correspondante en b), on reconstruit ainsi la position z des atomes pour la bande en grisée.

L’étude de $Bi_7Ti_4NbO_{21}/Bi(Ti_{\frac{4}{7}}Nb_{\frac{1}{7}})O_3$, dont la structure était déjà connue [8], nous a permis de démontrer l’équivalence de la description $3+1D$ et $3D$ longue période dans le cas où x est rationnel (Fig. 18) tout en utilisant moins de paramètres que lors d’un affinement $3D$. Nous avons également pu vérifier que les déplacements atomiques selon la direction d’empilement des couches peuvent être modélisés en première approximation par des fonctions «dents de scie» auxquelles on «ajoute» de faibles modulations de déplacements pour décrire la structure réelle. Ainsi, sur la Fig. 18a, on peut voir que les domaines atomiques ne sont ni parallèles à la direction x_4 ni rectilignes comme dans le modèle théorique (Fig. 16-3) mais représentés par des cordes ondulées. Les domaines atomiques des cations et des anions sont

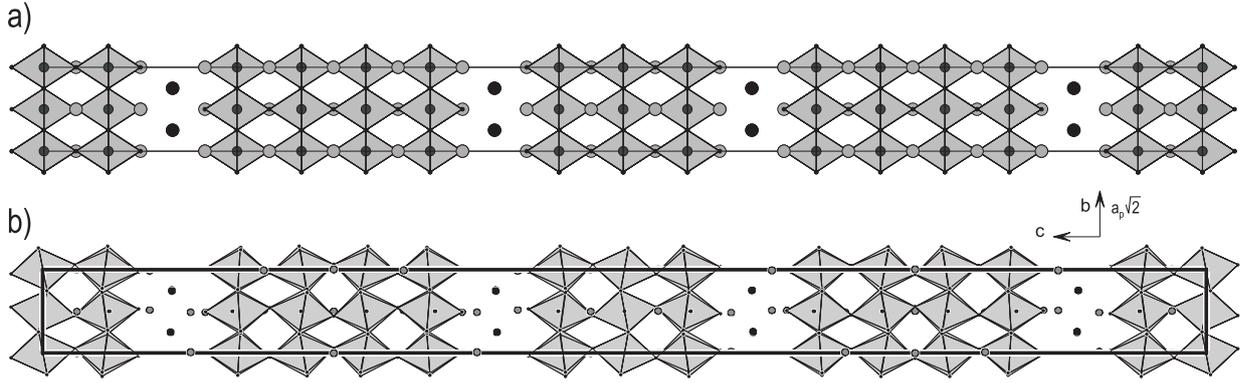


FIG. 19 – Le modèle cristallographique 3+1D (Tabs. 2 à 4) génère par défaut une structure initiale de type Aurivillius «non déformée» idéale, comme point de départ, pour un affinement structural. Cette structure est unique pour une valeur de x donnée comme l'illustre l'étude des composés $(Pb,Bi)Ti_{1-x}O_3$ avec ici le cas $x=\frac{2}{9}$: a) modèle de départ sans affinement et b) structure après affinement.

inclinés de façon opposée. Cela traduit le fait que ces atomes ne se trouvent pas dans le même plan dans la structure réelle mais qu'il existe une extension du sous-réseau cationique et une compression du sous-réseau anionique le long de la direction z . Cette évolution est en accord avec le modèle de perovskite déficitaires en cations B. L'inclinaison des domaines atomiques Bi et (Ti,Nb) traduit ainsi un déplacement progressif, le long de la direction z , des cations vers les couches lacunaires $\square O_2$.

Le pseudo binaire $Bi_4Ti_3O_{12}$ - $PbTiO_3$

Le pseudo binaire $Bi_4Ti_3O_{12}$ - $PbTiO_3$ nous a permis de tester plus avant notre modèle 3+1D pour trois composés simples : $PbBi_4Ti_4O_{15}$ ($m=4$, $n=1$), $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$ ($m=5$, $n=1$) et $Pb_3Bi_4Ti_6O_{21}$ ($m=6$, $n=1$) ainsi que pour l'intercroissance $PbBi_8Ti_7O_{27}$ ($m=7$, $n=2$) [9]. A titre indicatif, la Fig. 19a montre que les positions atomiques initiales du modèle 3+1D (Tab. 4) permettent bien de générer une structure de type Aurivillius «non déformée» utilisable, comme point de départ, pour un affinement structural. D'une manière générale, le nombre de paramètres à affiner sera d'autant moins élevé que la structure sera moins déformée (proche de la phase prototype³). Dans le cas présent, l'affinement structural a été effectué à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre. Les diagrammes de diffraction ont été indexés avec 4 indices et affinés avec le groupe de super espace $X2mm(00\gamma)0s0$. Les

³Des modèles plus spécifiques, utilisables pour les phases intermédiaires (orthorhombiques et paraélectriques) et de haute température (quadratiques et paraélectriques), ont également été développés [10].

structures des deux composés à longue périodicité de cette série $(\text{Pb,Bi})\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=1/7$ et $x=2/9$) ont ainsi été établies pour la première fois (c_{3D} environ 58\AA et 74\AA respectivement).

L'autre élément, plus technique, apporté par l'étude de ce système a été de régler le problème d'instabilité rencontré dans l'affinement de $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ [2] dû à l'association d'une fonction «dents de scie» et de termes de Fourier pour décrire les modulations de positions. Faisant suite à d'autres études, l'affinement s'est avéré plus stable en décrivant les occupations par les fonctions «créniaux» (sites A, B et O(1)) et les modulations de positions par des termes de Fourier issus de séries orthogonales [11]. Ceci permet, en outre, de pouvoir appliquer des contraintes de distance qui se sont révélées très utiles pour imposer une conformation «semi-rigide» aux octaèdres TiO_6 (distances O-O maintenues proches de $2,8\text{\AA}$). Le modèle s'est ainsi montré suffisamment flexible pour décrire la structure de ces quatre composés présentant des déformations du réseau anionique plus ou moins prononcées (Annexes).

Les observations de microscopie électronique en transmission haute résolution, les affinements structuraux 3D et, plus généralement, les considérations cristallographiques d'appartenance à une même «famille structurale» nous indiquent que tous ces composés sont construits sur la base de couches atomiques de nature quasi-identiques mais dont les séquences d'empilement diffèrent d'un composé à l'autre en fonction de la composition chimique. Ces composés sont généralement commensurables et peuvent donc être étudiés à l'aide d'une approche 3D conventionnelle. Cependant, pour des mailles cristallines de grandes dimensions, le nombre de paramètres cristallographiques à affiner est très important alors qu'en première approximation la structure est peu différente de celle d'une perovskite périodiquement perturbée par un défaut plan. Cette vision, plus globale, correspond à la façon dont l'approche cristallographique de ces phases est effectuée à l'aide du formalisme des groupes de super-espace.

*Il apparaît que l'utilisation d'une telle description est unique pour une série de composés donnés et permet, au-delà du modèle cristallographique, de mettre clairement en évidence les caractéristiques cristallographiques communes à toutes ces phases d'Aurivillius. Cette approche est aussi particulièrement utile pour l'affinement structural de phases nouvelles de type Aurivillius car elle permet de définir *ab-initio* un nombre limité de groupes d'espace possibles pour tout composé dont les caractéristiques structurales sont «de type phases d'Aurivillius».*

3 Mécanismes structuraux associés à la transition FE-PE

Comme beaucoup d'autres composés à base d'octaèdres oxygénés, les phases d'Aurivillius présentent des propriétés diélectriques intéressantes, en particulier un caractère ferroélectrique connu depuis la fin des années 50 [12]. Du fait de leur parenté étroite avec les phases perovskite, l'hypothèse de l'influence du cation B dans la présence d'une polarisation spontanée ne fut abandonnée qu'au début des années 90 où Withers et al. [13] a montré le rôle prépondérant du déplacement des cations A le long de l'axe a . Ces propriétés ferroélectriques ont récemment suscitées un vif intérêt en raison de leurs applications potentielles dans la réalisation de mémoires non volatiles ferroélectriques (Fe-RAM) [14, 15]. Certaines d'entre elles possèdent des températures de Curie (T_c) élevées, ce qui les rend également intéressantes dans la fabrication de dispositifs piézoélectriques fonctionnant à haute température.

3.1 Un composé d'intercroissance : $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$

Les études précédemment réalisées [8, 16], au sein du laboratoire SPCTS, sur le composé $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21} - T_{amb} : \text{SG } n^\circ 46(-cba) : I2cm$ avec $a=5,442(1)\text{\AA}$, $b=5,404(1)\text{\AA}$ et $c=57,990(12)\text{\AA}$ – ont montré que ce composé peut être considéré comme une intercroissance régulière (terme mixte) entre les termes simples $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$) et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$) et possède une transition ferroélectrique-paraélectrique (FE-PE) avec une double anomalie diélectrique (Fig. 20). Cette particularité est également rencontrée dans de nombreux autres composés d'intercroissance de type Aurivillius [17].

L'analyse structurale par diffraction de neutrons sur poudre en fonction de la température (ILL-D2B), montre que cette double anomalie est liée à une régularisation non simultanée du réseau perovskite au sein des deux blocs structuraux constituant l'intercroissance (Fig. 20). La première anomalie diélectrique est associée à la suppression du système de rotation des octaèdres du bloc $p_2=3$ tandis que le bloc $p_1=2$ reste quasiment invariant. L'augmentation de symétrie ne concernant qu'une partie de l'intercroissance, cette première anomalie diélectrique n'est donc pas associée à un changement de groupe d'espace de la structure. Les données enregistrées à 880°C , au-dessus de la deuxième anomalie diélectrique attribuée à la transition FE-PE, semblent indiquer que la structure prototype n'est pas atteinte et suggèreraient l'existence d'une phase paraélectrique orthorhombique intermédiaire. Ceci semble cependant en contradiction avec les images de microscopie optique en lumière polarisée qui

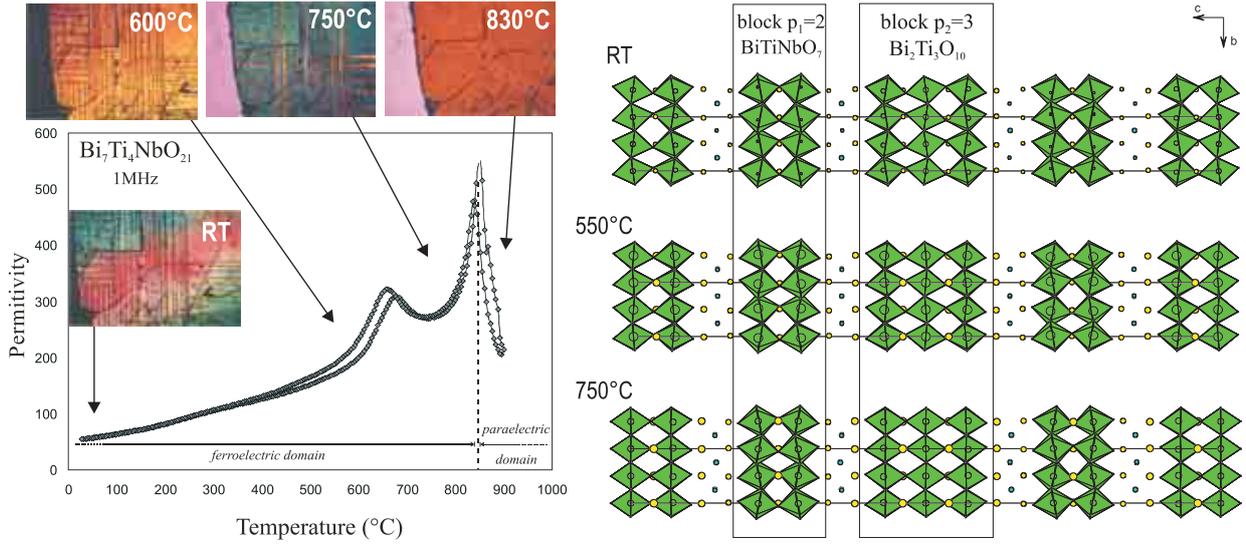


FIG. 20 – Evolution comparée de la permittivité diélectrique et de la structure cristalline de la phase d'Aurivillius d'intercroissance $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$. La deuxième anomalie diélectrique est associée à la transition FE-PE.

indiquent que la transition FE-PE coïncide avec l'obtention d'une maille métriquement tétragonale (Fig. 20). La séquence complète des transitions de phase suivie par ce composé se résumerait donc de la façon suivante : phase FE(I) (ortho : $I2cm$) – 650°C → phase FE(II) (ortho : $I2cm$) – 820°C (→ phase PE (ortho : $Imam$) – $?^\circ\text{C}$) → phase PE (quadra : $P4/mmm$).

Ce mécanisme structural de la transition FE-PE, apparaît similaire à ceux rencontrés dans les matériaux ferroélectriques artificiels «bi-couche» de type couches minces. En effet, les deux anomalies diélectriques observées correspondent approximativement à celles des termes simples $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m=2$) et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m=3$) et l'intercroissance se comporte, du point de vue des propriétés diélectriques, comme un «bi-couche naturel». Les feuillets Bi_2O_2 semblent jouer un rôle d'interface qui permet d'accommoder les contraintes élastiques qui doivent résulter de l'alternance régulière, au sein de cette structure en couches, de blocs perovskite possédant des déformations très différentes. Un tel comportement pouvait être déduit des mesures diélectriques mais aucune information structurale n'était, jusqu'ici, disponible.

3.2 Les composés $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ et $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

Les phases d'Aurivillius présentent généralement, à température ambiante, une symétrie orthorhombique et bon nombre d'entre elles sont ferroélectriques. Il est également admis qu'à haute température la phase dite prototype est tétragonale (groupe d'espace $I4/mmm$ pour

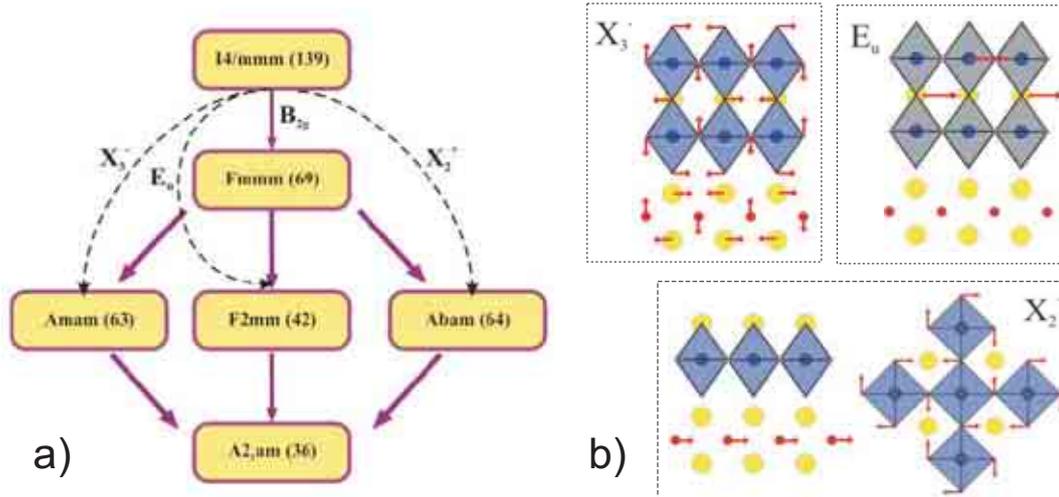


FIG. 21 – D’après la littérature [18] : a) Evolution des groupes d’espace en fonction des distorsions qui apparaissent dans la phase prototype pour les phases d’Aurivillius à nombre de couches d’octaèdres pair (cas de SBN et SBT). En b) les distorsions structurales et les modes de phonons associés dans le calcul ab-initio sont indiqués. Les déplacements principaux sont représentés par des flèches rouges.

les termes simples). La transition de phase s’effectue par un changement de structure tel que le groupe d’espace de la phase ferroélectrique est un sous groupe de la phase prototype (Fig. 21a). La transition FE-PE dans les phases d’Aurivillius est donc une transition avec paramètre d’ordre, mais il est difficile de savoir, a priori, si cette transition est continue (de second ordre) ou discontinue (de premier ordre). En simplifiant (voir [18] pour les détails), il existe trois déformations structurales observées dans les phases d’Aurivillius à température ambiante pouvant être reliées à une instabilité structurale (Fig. 21b) : X_2^+ est une rotation des octaèdres BO_6 autour de l’axe c associée à un déplacement des oxygènes du feuillet Bi_2O_2 , X_3^- est la rotation des octaèdres BO_6 autour de l’axe a impliquant des déplacements dans le feuillet Bi_2O_2 et E_u est le déplacement des cations le long de l’axe polaire a . Deux composés isostructuraux ($m=2$), $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (SBT) et $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (SBN), ont été plus particulièrement étudiés en raison de leur comportement différent lors de la transition de phase. En effet, SBN présente une transition de phase du premier ordre, alors qu’elle est de deuxième ordre pour le composé homologue SBT (Fig. 22).

Dans le cas du composé $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, une étude théorique réalisée par Perez-Mato et al. en 2004 [18] a permis d’identifier clairement l’existence d’une phase intermédiaire comme étant de symétrie Amam, alors que des études expérimentales différentes et contradictoires assignaient à cette phase un groupe d’espace Fmmm [19], Amam [20] ou encore Aba2 [21]. Ces études expérimentales présentaient la caractéristique d’être effectuées sur échantillons

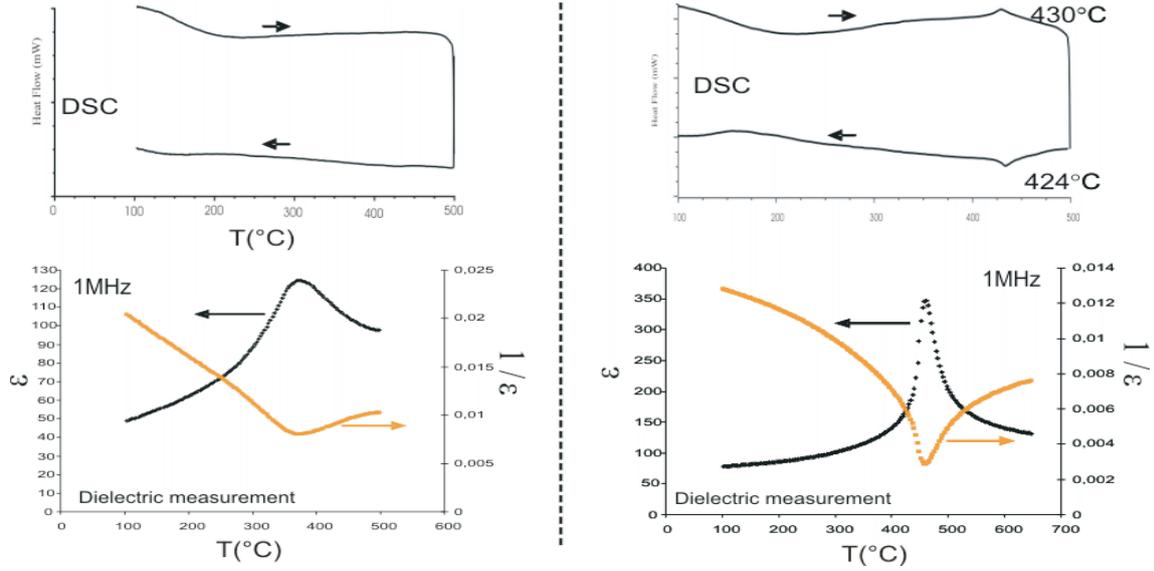


FIG. 22 – Les analyses thermiques (haut) et la spectroscopie d'impédance (bas) indiquent une transition FE-PE continue du second ordre pour $SrBi_2Ta_2O_9$ ($T_c \sim 380^\circ C$ à gauche) et faiblement du premier ordre pour $SrBi_2Nb_2O_9$ à ($T_c \sim 440^\circ C$ droite).

polycristallins, généralement par diffraction de neutrons, en utilisant une méthode d'affinement structural de type Rietveld où la distinction entre ces groupes d'espace et celui de la phase basse température en $A2_1am$ n'est pas si trivial. Nous avons donc décidé de mettre en oeuvre, en collaboration avec les professeurs J.M. Perez-Mato et J.F. Zúñiga (Université du Pays Basque, Bilbao, Espagne), une méthode expérimentale basée sur la diffraction des rayons X sur monocristaux.

La première étude, effectuée sur SBT (Fig. 23), a permis de tester la méthode qui consiste à suivre l'évolution des intensités diffractées en fonction de la température afin d'identifier les changements de symétrie de la structure cristalline lors de la transition FE-PE en s'affranchissant des affinements structuraux.

En s'appuyant sur la Fig. 21, il convient de trouver, dans le jeu de données, les réflexions spécifiques qui permettraient d'identifier, parmi les trois possibles, la succession des groupes spatiaux impliqués dans la transition FE-PE⁴. Deux types de réflexions sont théoriquement nécessaires et suffisants pour y parvenir :

- les réflexions qui signent une transition entre un groupe polaire et un groupe non polaire centrosymétrique ; leur intensité devra être particulièrement sensible à l'existence de mo-

⁴Le groupe $Abma$ est facilement identifiable grâce à la règle d'extinction sur $0kl$ $k=2n+1$ qui lui est propre.

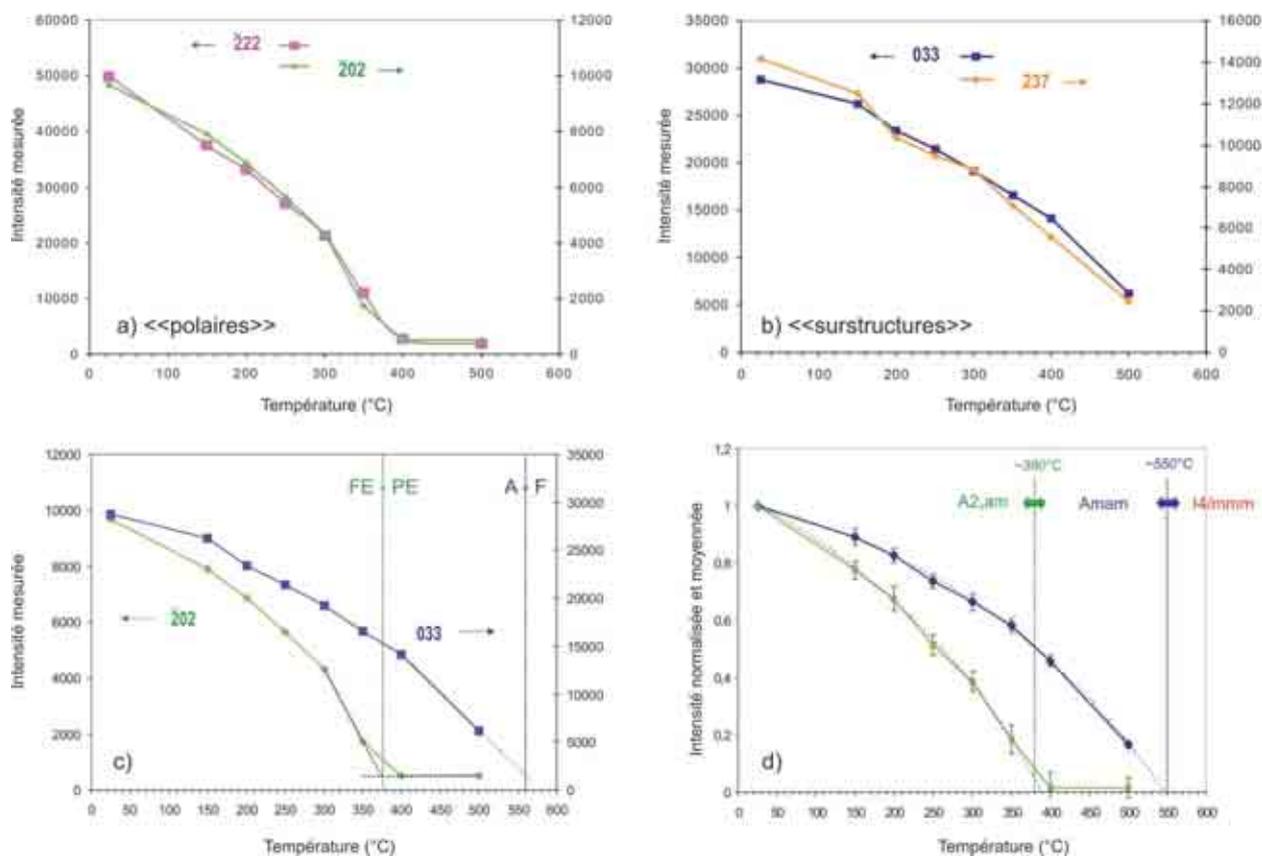


FIG. 23 – Evolution comparée de l'intensité des réflexions caractéristiques des déformations structurales pour SBT. a) réflexions «polaires», b) réflexions de «surstructures», c) comparaison polaire (verte) / surstructure (bleue) et d) comparaison polaire (verte) / surstructure (bleue) avec intensités normalisées et moyennées.

ments dipolaires dans la structure et devrait chuter fortement lors de la transition FE-PE. Elles seront appelées réflexions «polaires».

- les réflexions qui disparaîtront, lors de la montée en température, au moment du changement du mode de réseau (A en F ou I) ; elles seront notées réflexions de «surstructures» dans le sens où la phase prototype tétragonale (GE $I4/mmm$) présente une maille moitié de celle des phases de symétrie orthorhombique.

Les réflexions de «surstructures» sont facilement repérables puisque qu'elles correspondent au passage d'un mode de réseau A à un mode de réseau F ($hkl : k + l = 2n, h + k = 2n + 1$ et $h + l = 2n + 1$) ; celles d'indexation $0kl$ avec k et l impairs telle que 033, relativement fortes dans le mode A, sont à privilégier (Fig. 23b). En revanche l'identification des réflexions «polaires» nécessite une investigation plus approfondie. Deux approches ont été utilisées :

- en considérant l'évolution théorique des facteurs de structure en fonction des trois modes

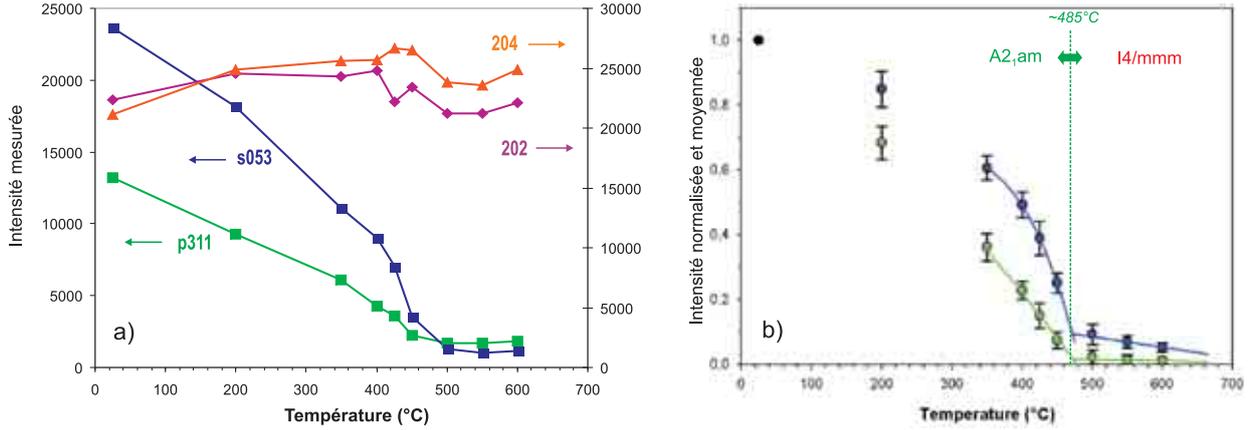


FIG. 24 – Evolution comparée de l'intensité des réflexions caractéristiques des déformations structurales pour SBN. a) évolution de l'intensité pour quelques réflexions sélectionnées «polaires» : 204 / 202 / 311 et «surstructure» : 053; b) comparaison «polaires» (en vert) / «surstructures» (en bleu) avec intensités normalisées et moyennées.

intervenant dans la transition FE-PE (Fig. 21). En simplifiant, le mode polaire sera sensible aux déplacements selon l'axe x , le mode de tilt associé à Amam sera sensible aux déplacements selon l'axe y , les déplacements selon l'axe z résultent de distortions compatibles avec plusieurs modes. L'axe polaire étant parallèle à a , l'expression du facteur de structure montre que les réflexions de type $h0l$ (l d'indice peu élevé) doivent être des réflexions «polaires» idéales (voir l'évolution de l'intensité de la réflexion $\bar{2}02$ en fonction de la température Fig. 23a).

- en considérant l'évolution des intensités (et donc des facteurs de structures) à l'aide de résultats expérimentaux (structure de SBT en fonction de la température [20] et présente étude). Il semble ainsi qu'un certain nombre de réflexions supplémentaires de type hkl soient également sensibles à la transition FE-PE. Ainsi, l'évolution en température des réflexions $\bar{2}02$ et $\bar{2}22$ apparaît strictement identique (Fig. 23a).

Concrètement, dans le cas de SBT, cette approche permet d'établir de manière irréfutable l'existence de la phase intermédiaire Amam ; la transition FE-PE (chute des réflexions «polaires») intervient pour $T_c = T_1 \sim 380^\circ\text{C}$ bien avant le changement de mode de réseau $A \leftrightarrow I$ signant l'apparition de la phase prototype ($T_2 \sim 550^\circ\text{C}$). Ce résultat est en parfait accord avec la littérature [20], les mesures diélectriques pour T_c (Fig. 22) et la microscopie optique pour T_2 (Fig. 25a). Un résultat identique est obtenu aussi bien en considérant un ensemble de réflexions (normalisées et moyennées) sélectionnées sur des critères expérimentaux (Fig. 23d) qu'en sélectionnant des réflexions individuelles sur critères théoriques (Fig. 23c).

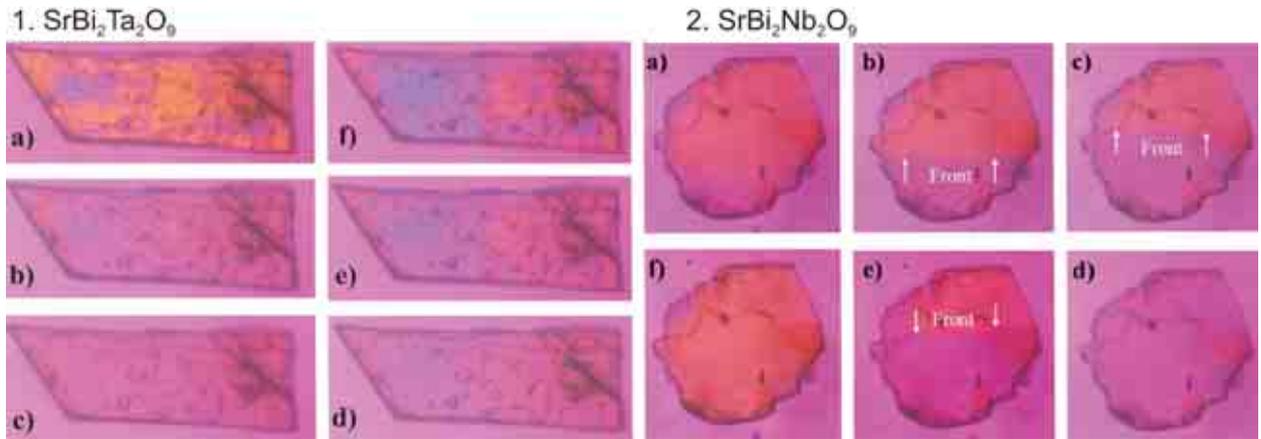


FIG. 25 – Images de microscopie optique en lumière polarisée ($\lambda/4$) obtenues pour : 1. $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ à a) 400°C , b) 520°C , c) 600°C , d) 500°C , e) 450°C et f) 400°C . La disparition des teintes est progressive sur l'ensemble du cristal et intervient sur un intervalle d'une centaine de degrés (entre 500°C et 600°C). 2. $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ à a) 480°C , b) 481°C , c) 485°C , d) 489°C , e) 482°C et f) 475°C . La disparition de la teinte se fait selon un front horizontal qui balaye l'ensemble du cristal dans un intervalle de température de quelques degrés seulement ($480\text{-}490^\circ\text{C}$).

Dans le cas de SBN, contrairement à ce qui devrait être attendu, l'intensité des réflexions $h0l$ mesurées ne chutent pas avec la température; on note juste un incident vers 425°C (Fig. 24a). Cette apparente anomalie pourrait s'expliquer dans SBN (et contrairement à SBT) par un très faible déplacement des cations dans la direction de l'axe polaire a . D'autres réflexions hkl (avec $h > k$ et l) susceptibles d'être sensibles aux déplacements polaires selon x ont donc été sélectionnées et comparées aux réflexions de «surstructures» (Fig. 24). La température de transition orthorhombique A \leftrightarrow orthorhombique F / quadratique I ($T_2 \sim 485^\circ\text{C}$), pour laquelle l'intensité des réflexions de «surstructures» chute à zéro, est en accord avec celle obtenue par microscopie optique en lumière polarisée (Fig. 25-2). En revanche, la température de transition FE-PE, repérée par la chute brutale de l'intensité des réflexions «polaires», est plus élevée que celle obtenue par les mesures de permittivité diélectrique (Fig. 22) et dans la littérature [22]. Cette transition ($T_c \sim T_2 \sim 485^\circ\text{C}$) qui a lieu à la même température que la disparition des réflexions de «surstructures» semblerait ainsi correspondre à une réduction quasi-simultanée de l'ensemble des déformations de la structure de basse température. Le passage direct ou quasi-direct du groupe $A2_1am$ à $I4/mmm$ serait compatible avec une transition du premier ordre. La réduction simultanée de plusieurs ordre est rarement observée dans ce type de transition (à l'exception notable de $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [23]) et nécessite une étude plus poussée afin de conclure quant à l'existence d'une phase intermédiaire.

3.3 Phases d'Aurivillius et comportement relaxeur

Bien que la plupart des phases d'Aurivillius présentent une transition FE-PE «classique», certaines montrent un caractère fortement diffus et la transition s'étale sur quelques dizaines de degrés. De plus, le maximum de la permittivité diélectrique décroît lorsque la fréquence de mesure augmente et se déplace vers les hautes températures (voir Fig. 26c le cas du composé $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$). L'origine d'un tel comportement, ressemblant à celui de «relaxeurs» tels que $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [24], nous a semblé intéressant à étudier. Pour cela, une étude menée sur monocristal (Annexes) pour les deux phases $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (ferroélectrique classique) et $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ (relaxeur) a permis de définir des pistes probables qui ont ensuite été explorées grâce à une étude structurale sur échantillons polycristallins de trois séries pour lesquelles l'évolution du comportement ferroélectrique semble liée à la composition chimique. La première concerne la solution solide $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m=4$) avec la substitution du couple $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})$ par le baryum qui entraîne l'apparition d'un comportement de type relaxeur. Le travail s'est ensuite poursuivi avec la solution solide $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($m=3$). Ici le changement de comportement ferroélectrique est associé à une double substitution $\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$ et $\text{Ti}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$. Enfin l'étude s'est achevée par la comparaison des structures cristallines des phases d'Aurivillius au sein du système $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - PbTiO_3 (Annexes).

CaBi₄Ti₄O₁₅ et BaBi₄Ti₄O₁₅

L'analyse des deux structures a permis de mettre en évidence les particularités de la structure de $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ qui peuvent être mises en relation avec le comportement de type relaxeur (Fig. 26) :

- la structure moyenne est très peu déformée par rapport à la phase prototype de symétrie quadratique ($I4/mmm$ $a=a_p$). Bien que l'analyse des données enregistrées par diffraction des rayons X sur monocristal suggère le groupe $F2mm$ ($a \sim b = a_p \sqrt{2}$), la diffraction électronique montre l'existence de réflexions supplémentaires compatibles avec le groupe $A2_1am$ (Fig. 27). D'un point de vue structural, la différence se traduit principalement par de faibles déplacements des atomes d'oxygène situés dans la partie centrale des blocs perovskite (Fig. 26a-b).
- une quantité non négligeable de baryum (de l'ordre de 10%) se trouve dans les feuillets Bi_2O_2 .
- la structure moyenne met en évidence un désordre de composition et de position sur les

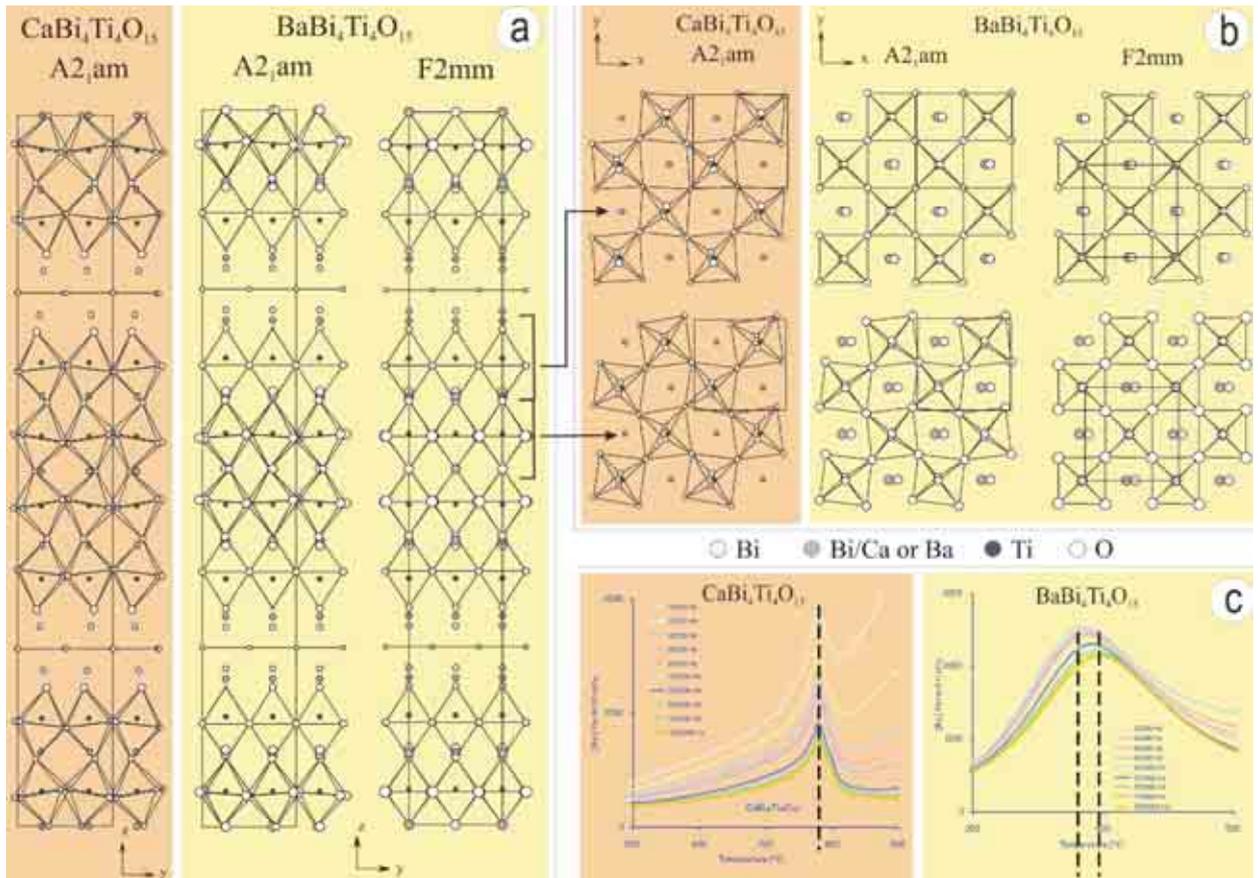
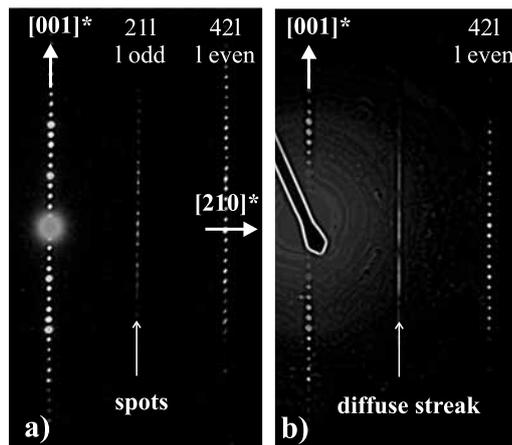


FIG. 26 – Structures de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ et $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ projetées dans les plans a) yOz et b) xOy . Dans le cas de $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, les structures affinées dans les groupes d'espace $A2_1am$ et $F2mm$ sont comparées. c) $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ présente une transition FE-PE à $T_c=790^\circ\text{C}$ alors que $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ présente une transition FE-PE diffuse de type relaxeur à une température inférieure à 400°C .



$[\bar{1}20]$ ZAPs

FIG. 27 – Clichés d'axe de zone $[\bar{1}20]$ dans le cas de deux cristallites différentes de $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ indiquant une violation du centrage F. En a) des réflexions ponctuelles compatibles avec un centrage A sont clairement visibles alors qu'en b) seule une traînée de diffusion diffuse est observée.

sites Ba/Bi. Les cations Ba^{2+} sont notamment incompatibles avec l'environnement imposé par les feuillets Bi_2O_2 . Les cations des sites A sont placés dans deux sites distincts, ce qui n'est le cas ni pour $SrBi_4Ti_4O_{15}$ [25] ni pour $CaBi_4Ti_4O_{15}$.

- en diffraction électronique, certains plans obliques, tel que l'axe de zone $[\bar{1}20]$ (Fig. 27), permettent d'obtenir une information qualitative pertinente sur l'existence ou non des rangées caractéristiques des différents centrages A, B ou I (Tab. 3), et de révéler la présence de diffusion diffuse et/ou de micro-maclage.

$Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$ et $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$

Dans les deux solutions solides $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 1,2$) et $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1$), le comportement diélectrique des phases évolue, avec la valeur croissante de x , d'un comportement ferroélectrique classique vers un comportement relaxeur à partir, respectivement, de $x=0,6$ et $x=0,8$ [26, 27]. Les évolutions structurales constatées dans les deux séries de phases sont similaires au sens où le passage d'un comportement ferroélectrique classique à celui d'un relaxeur s'accompagne d'une régularisation de la structure cristalline avec x croissant affectant à la fois les blocs perovskite et les feuillets Bi_2O_2 (Fig. 28). On observe une diminution généralisée des trois types de déformations structurales caractéristiques des phases d'Aurivillius, à savoir une double rotation des octaèdres autour des axes a et c et un déplacement atomique le long de l'axe a .

Cette étude confirme également que ce changement de comportement s'accompagne de l'apparition d'un certain désordre structural (paramètres de déplacements atomiques élevés) pour les sites A. Dans le cas présent, il est établi que le désordre de position affecte l'ensemble des sites A et non pas seulement une zone située autour des feuillets Bi_2O_2 . L'étude de ces deux séries montre que ces particularités structurales ne semblent pas liées au groupe d'espace de la maille élémentaire. La présence de cations étrangers (notamment Ba) au sein des feuillets de type fluorine semble limitée à un pourcentage maximal de 10% et caractérise les composés relaxeurs dans les deux solutions solides. L'évolution de la coordinence du bismuth dans les feuillets de type fluorine, passe progressivement de $[4+2]$ pour les composés ferroélectriques à $[4]$ pour les composés relaxeurs de chacune des séries (voir le cas de trois composés de la solution solide $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$ pour illustration Fig. 28b-c).

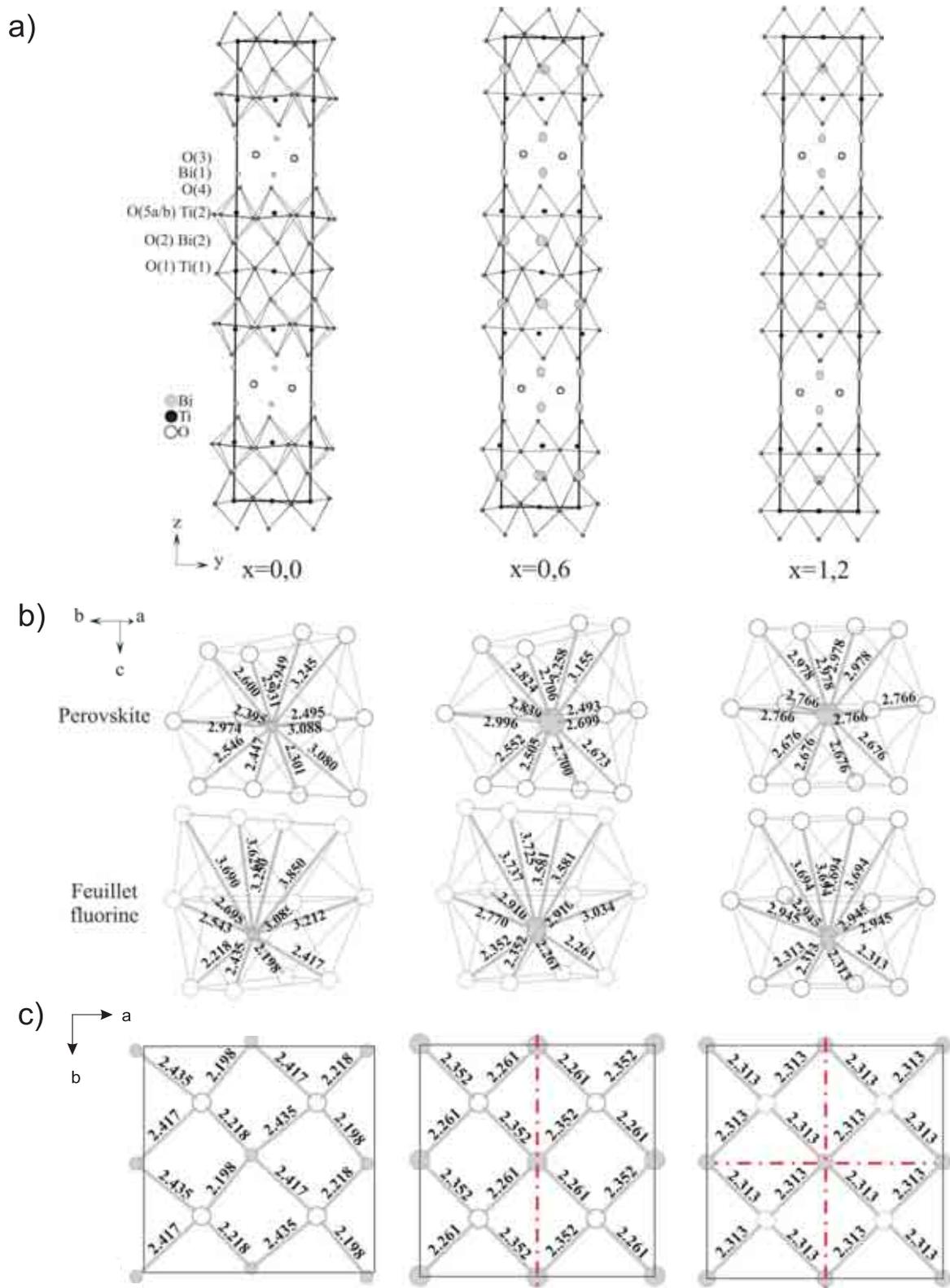


FIG. 28 – a) vues en projection dans le plan yOz de trois des sept termes étudiés dans la solution solide $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$ ($x=0; 0,6; 1,2$). b) évolution de la géométrie des cavités perovskite cuboctaédriques et de la coordinence du bismuth des feuillets Bi_2O_2 . c) apparition d'un pseudo miroir dans les feuillets Bi_2O_2 associé au changement de comportement ferroélectrique (relaxeur à partir de $x=0,6$).

La structure de quatre composés a été étudiée par analyse Rietveld sur la base d'une approche globale utilisant le modèle 3+1D développé précédemment : $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ($m=4$), $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ ($m=5$), $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ ($m=6$) et $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (intercroissance $p_1=3$ et $p_2=4$). Cette étude a montré une diminution de la déformation des blocs perovskite avec la teneur croissante en plomb associée à l'apparition du comportement relaxeur pour $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ et $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$. La régularisation de la structure ne se fait pas de manière uniforme, les déformations étant toujours plus faibles à proximité des feuillets Bi_2O_2 qu'au milieu des blocs pérovskite. Cela conduit à une quasi disparition de la rotation des octaèdres BO_6 autour de l'axe a et celle autour de l'axe c a totalement disparu pour le composé $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$. Dans ce dernier, l'absence de différence entre les paramètres de maille a et b provient précisément de la disparition de la rotation des octaèdres autour de l'axe c et du déplacement polaire, responsables du caractère orthorhombique de la maille.

La substitution Bi/Pb affecte les sites A des blocs perovskite mais également (à un degré moindre toutefois) le site Bi des feuillets Bi_2O_2 dans le cas des composés relaxeur. La décroissance des valences électrostatiques calculées pour les sites A semble en effet indiquer une substitution du Bi^{3+} par Pb^{2+} de valence plus faible. Les paramètres de déplacements atomiques affinés pour les sites A n'impliquent pas la présence d'un désordre de position même pour les termes ayant un comportement diélectrique de type relaxeur. A cette étape du travail, il apparaît ainsi que le désordre de position Bi/Ba observé systématiquement dans les systèmes précédents n'est pas directement responsable du comportement relaxeur mais est majoritairement associé à la différence taille et de structure électronique entre les deux cations.

La Fig. 29 donne les clichés de diffraction électronique $[100]$ et $[120]$ (ou $[2\bar{1}0]$) les plus fréquemment rencontrés au sein des cristallites d'une même composition. Globalement, avec l'augmentation du taux en Pb (x croissant), l'évolution est la suivante :

- dans les clichés d'axe de zone $[100]$ l'intensité des taches de diffraction des rangées $01l$ diminue régulièrement. Elles sont absentes pour $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$.
- dans les clichés d'axe de zone $[120]$ ou $[2-10]$ les réflexions d'indices $12l$, ponctuelles sur le cliché de $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ sont progressivement remplacées par des traînées de diffusion et s'allongent suivant la direction c d'empilement des couches pour $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. La périodicité de l'empilement n'est pas perturbée car les taches sur les rangées $00l$ apparaissent

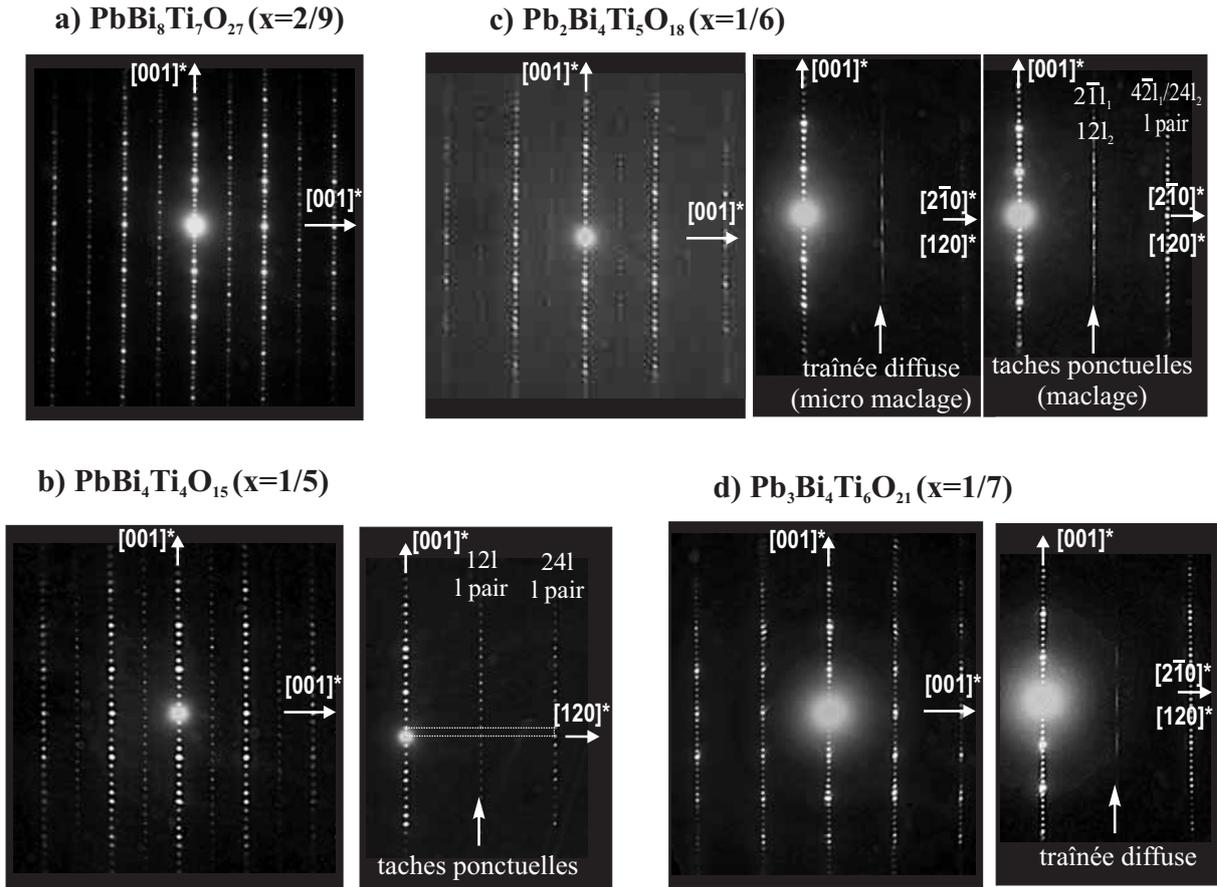


FIG. 29 – Les clichés des axes de zone $[100]$ et $[120]$ (ou $[2-10]$). Ces derniers sont particulièrement intéressants et donnent des informations sur les groupes d'espaces ainsi que la présence de fautes (maillage).

toujours ponctuelles. Ce phénomène semble caractéristique de l'apparition d'un système de micro-maillage (domaines à 90° avec permutation $a \leftrightarrow b$) le long de la direction d'empilement c associé à une diminution progressive de l'épaisseur des domaines maclés avec x croissant. Ainsi, pour $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$, ce phénomène est encore accentué et l'absence de taches sur les rangées $01l$ et $12l$ caractérise un mode de réseau F. Cependant, comme pour la phase $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, la présence de traînées de diffusion très faibles sur la rangée $12l$ suggère la présence de domaines micro-maclés résiduels possédant un mode de réseau A.

Aspects microstructuraux

Si l'existence de nano-régions polaires, pré-existantes dans la phase paraélectrique, est supposée jouer un rôle fondamental dans le phénomène de relaxation diélectrique observé dans les perovskites ABO_3 , les formes ou les contours susceptibles d'être adoptés par ces régions restent encore une énigme dans la mesure où aucune observation directe n'a pu être

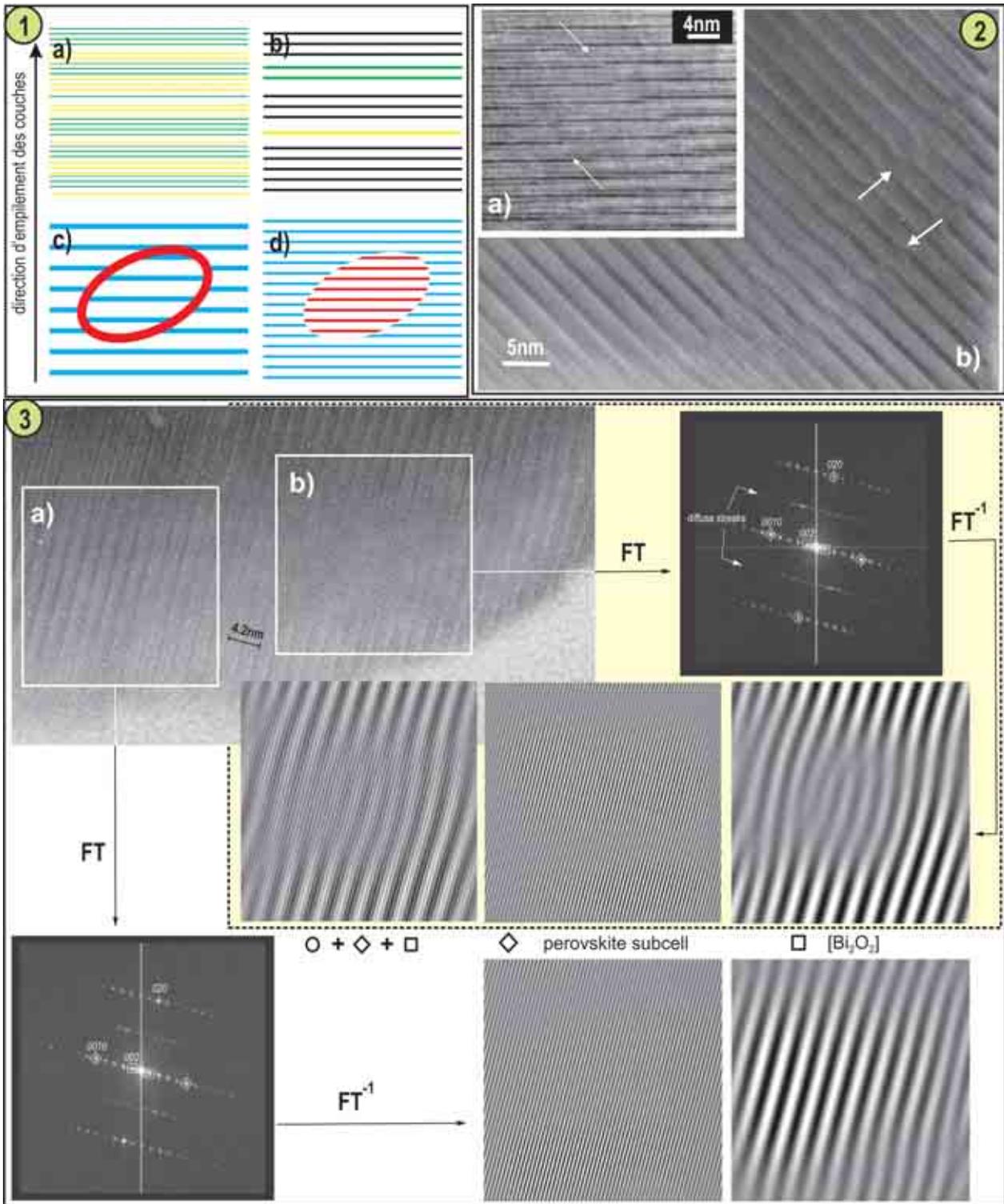


FIG. 30 – 1- Représentation schématique des défauts rencontrés au cours de nos observations : des défauts 2D de type micro-maclage impliquant a) 2 variants orthorhombiques mode de réseau A (ou B), b) au sein d'une matrice de plus haute symétrie (F ou I), c) des défauts de type cisaillements et d) des défauts 3D très localisés (voir cartouche 3). 2- Images de composés relaxeurs en a) $BaBi_4Ti_4O_{15}$ et b) $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$. Les cisaillement sont repérés par des flèches. 3- Calculs de transformées de Fourier directe et inverse sur une image haute résolution [100] du composé $Na_{0.1}Ba_{0.8}Bi_{4.1}Ti_4O_{15}$. La zone défectueuse présente en b) correspond à une perturbation locale de la périodicité associée aux feuillets Bi_2O_2 .

effectuée. Dans le cadre de mes travaux, seul l'aspect «désordre à l'échelle nanométrique» au sens large a été abordé. Les observations par microscopie électronique en transmission (mode diffraction ou image) ont ainsi permis de distinguer trois types de désordre à l'échelle microstructurale (Fig. 30) sur divers composés ayant un comportement relaxeur :

- la présence de domaines de macles est récurrente dans les phases d'Aurivillius à l'échelle macroscopique et est associée à la faible déformation orthorhombique de la maille ($a \sim b$). Lorsque le maillage devient de plus en plus fin (domaines de moins en moins épais) on observe l'apparition de traînées de diffusion diffuse selon la direction $[001]^*$ uniquement pour les rangées l impaires sur les plans $(hk0)^*$ avec $h \neq 0$, $k \neq 0$. L'apparition de la diffusion diffuse peut ici s'expliquer, soit par une alternance de deux domaines maclés A (ou B) de plus en plus fins (Fig. 30-1a), soit par la présence résiduelle de très petits domaines caractérisés par un centrage A (ou B) s'organisant sur des plans perpendiculaires à l'axe c (Fig. 30-1b) au sein d'une matrice plus symétrique (orthorhombique F ou quadratique I dans le cas présent).
- l'imagerie haute résolution permet l'observation de «cisaillements» comme illustré sur la Fig. 30-2. Ce type de défauts implique localement une forte perturbation de l'ordre à courte distance dans les feuillets Bi_2O_2 sans affecter notablement la séquence d'empilement. Il est intéressant de constater que dans le modèle 3+1D présenté précédemment, les couches oxygénées O_2 (BO_2 ou $\square\text{O}_2$) sont équivalentes. Ces cisaillements ne sont pas tant «physiques», au sens où il n'y a pas de rupture de la continuité des plans atomiques, que «chimiques», au sens où seule la nature des cations A est modifiée de part et d'autre de ces couches O_2 .
- l'analyse et la reconstruction d'image par filtrage de Fourier ont permis de mettre en évidence un autre type de défauts dans les composés relaxeurs. L'exemple de la Fig. 30-3 concerne le composé $\text{Na}_{0,1}\text{Ba}_{0,8}\text{Bi}_{4,1}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. Une image haute résolution de cette phase a été prise, dans laquelle il est, à priori, difficile de voir des défauts. Cependant, le spectre de puissance, obtenu par transformée de Fourier numérique sur deux zones du cristal (Fig. 30-3a et 30-3b), présente des diagrammes de diffraction différents avec des traînées de diffusion diffuse associées à la zone 30-3b. Afin de mettre en exergue les défauts, une image filtrée a été construite par sélection symétrique des taches de Bragg 002 puis 0010. Dans chaque cas, la transformée de Fourier inverse est calculée. L'image de frange construite uniquement avec les réflexions de Bragg 0010 est parfaitement uniforme (lignes continues et parallèles), montrant que la périodicité du sous réseau perovskite ($4,18\text{\AA}$) n'est pas

affectée. En revanche, l'image de franges représentant la périodicité des feuillets Bi_2O_2 qui résulte de la sélection 002 est différente ; elle montre une parfaite continuité structurale pour l'image n'ayant pas généré de diffusion diffuse alors que la zone Fig. 30-3b présente des perturbations (de type dislocation coin).

Il ressort de ces études que les phases d'Aurivillius à comportement relaxeur présentent des caractéristiques structurales spécifiques. En particulier, dans les feuillets Bi_2O_2 , le changement de la coordinence des cations Bi^{3+} , [4+2] pour les phases ferroélectriques et [4] pour celles à comportement relaxeur est remarquable. Cette modification affaiblit les liaisons fortes entre les feuillets Bi_2O_2 et les blocs perovskite. La structure des composés relaxeurs est globalement plus symétrique que celle des phases à comportement «classique» et diffère peu de la phase prototype tétragonale. La régularisation de la structure s'opère toujours par augmentation du rayon moyen du cation A dans les cavités cuboctaédriques (substitution $\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{+2}$ ou Pb^{2+}). Ainsi toutes les phases «relaxeurs» présentent un facteur de Goldschmidt élevé ($t > 0,996$) et les déformations habituellement observées dans les autres phases d'Aurivillius sont ici peu marquées, voire indétectables. Cette situation offre ainsi des similitudes avec les composés relaxeurs de type perovskite tels que $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ où la structure demeure macroscopiquement cubique à toutes les températures sans apparition d'une véritable phase ferroélectrique.

Les études menées en microscopie électronique en transmission révèlent différents types de désordre à l'échelle microstructurale. Ils ont été identifiés en mode diffraction (micro-maclages) ou en mode image sans pour autant qu'ait pu être reconnu le rôle exact de chacun d'eux dans le phénomène de relaxation diélectrique. Les défauts plus ou moins étendus de type «cisaillements» ou d'autres très localisés affectent fortement la continuité bidimensionnelle des feuillets Bi_2O_2 sans pour autant affecter la périodicité de la sous maille perovskite. A l'échelle macroscopique la stœchiométrie des matériaux reste inchangée mais, localement, ces fautes traduisent toutes l'existence d'un désordre de composition impliquant un désordre de position dû aux environnements différents des cations A. L'apparente insertion de cations étrangers dans les feuillets Bi_2O_2 , que l'on peut caractériser par diffraction des rayons X ou de neutrons, nous semblent être la traduction de ces fautes présentent à l'échelle microscopique. Localement, ces composés présentent des fluctuations de composition et de symétrie qui peuvent favoriser la coexistence de domaines de «polarisabilité» différents en relation probable avec le comportement relaxeur.

Troisième partie

Conclusion et Perspectives

Dans la première partie de ce document, j'ai présenté de façon concise ma formation initiale et mon parcours professionnel depuis mes premiers pas dans le domaine de la recherche au laboratoire CRISMAT en 1993. Dès ces premières années j'ai pu acquérir des connaissances dans le domaine de la chimie du solide et de la caractérisation structurale et microstructurale de composés oxydes. Mes travaux de thèse ont amené la découverte de matériaux nouveaux dont l'exemple le plus marquant reste les oxydes de cobalt à structures lamellaires désaccor-dées. Les deux stages post-doctoraux m'ont permis de renforcer mes compétences initiales notamment dans le domaine de la microscopie électronique en transmission. A ma nomination en tant que Chargé de Recherche CNRS au laboratoire SPCTS de Limoges en 1999, mon activité s'est organisée autour de l'étude structurale et/ou microstructurale d'oxydes à propriétés diélectriques telles que les perovskites hexagonales et les phases d'Aurivillius. Un aperçu de ces travaux et des collaborations que j'ai pu nouer durant cette période a été donné dans ce manuscrit.

Dans la deuxième partie, j'ai développé mon activité sur les phases d'Aurivillius au cours de laquelle j'ai eu l'opportunité d'assister plusieurs étudiants pré-doctorants et doctorants dans leurs travaux. Utilisant l'expérience acquise par le groupe de Chimie du Solide de Limoges, divers aspects concernant la synthèse, la caractérisation structurale et microstructurale en relation avec les propriétés ferroélectriques ont été abordés. Ainsi, l'étude cristallographique comparée de différents systèmes présentant des phases d'Aurivillius à comportement «relaxeur» a permis d'associer l'apparition de ce comportement à certaines caractéristiques structurales et microstructurales qui ont été détaillées. Une collaboration fructueuse avec le Prof. J.M. Perez-Mato et ses collaborateurs du Département de la Matière Condensée de l'Université de Bilbao a été à l'origine du modèle cristallographique généralisé 3+1D des phases d'Aurivillius. Une étude de la transition FE-PE combinant une approche théorique et expérimentale est également née de cette collaboration.

Ma formation et mon expérience dans le domaine de la recherche m'amène naturellement à envisager des projets pour lesquels mon rôle sera d'effectuer des caractérisations structurales et/ou microstructurales en appui à la recherche de collaborateurs locaux ou non. De fait, depuis 2006, mon activité au laboratoire CRISMAT a concerné principalement l'étude par microscopie électronique en transmission de composés dits «112» de formulation $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Annexes) et de films minces d'oxydes synthétisés, respectivement, par mes collègues du groupe «Nouveaux Matériaux» et «Couches Minces». Dès la rentrée 2008, je souhaite établir une activité propre de recherche en Chimie du Solide. Celle-ci ne pourra se

développer pleinement qu'avec la collaboration de mes collègues ainsi qu'au travers de l'encadrement d'étudiants pré-doctorants et/ou doctorants. D'autre part je voudrais poursuivre ma collaboration avec le groupe «Couches Minces» et contribuer à leur activité par l'intermédiaire de caractérisations microstructurales en microscopie électronique en transmission. Enfin, je souhaite continuer à prendre une part active dans la mise en place de la technique de précession des électrons au laboratoire CRISMAT.

1 Non-stœchiométrie et phases d'Aurivillius

Comme le suggère le titre de ce manuscrit et l'atteste ma production scientifique, la thématique des phases d'Aurivillius tiens une place importante dans mon activité de recherche. A l'heure des bilans et des perspectives, il me semble que ces composés connus depuis des décennies recèlent des possibilités intéressantes y compris en terme de «Matériaux Nouveaux». Les termes simples tels que $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ou $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$, présentant une transition FE-PE classique, sont généralement très stables, sans réelle possibilité d'écart de stœchiométrie, même au travers de la formation (limitée) d'intercroissances à longue périodicité. A l'inverse lors de nos études sur les phases d'Aurivillius à comportement «relaxeur», les inhomogénéités de composition à l'échelle locale et les défauts de type cisaillement rencontrés dans ces phases introduisent l'idée qu'une non-stœchiométrie plus étendue doit être possible. Derrière cette idée d'obtenir des phases nouvelles se cache celle d'introduire dans ces relaxeurs ferroélectriques des métaux de transition de configuration électronique susceptible d'induire l'apparition d'un ordre magnétique, au moins à une échelle mésoscopique.

L'étude préliminaire que j'ai effectué indique des résultats positifs avec suffisamment de matière pour constituer un sujet de doctorat lié à la synthèse de matériaux nouveaux et où la microscopie électronique aurait une large part. La première étape a consisté à identifier les composés d'Aurivillius susceptibles d'accommoder une non stœchiométrie «étendue». Mon choix s'est porté sur deux composés mixtes $\text{BiB}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=\frac{2}{5}$) avec $\text{B}=\text{Nb}$ ou Ta dont la particularité tient au fait que les termes simples correspondants $x=\frac{1}{2}$ et $x=\frac{1}{3}$ n'existent pas. Mes premiers essais indiquent que des phases de composition sensiblement différentes de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ peuvent effectivement être obtenues. La microscopie électronique en transmission révèle que ces écarts de stœchiométrie se traduisent bien par la présence de discommensurations plus ou moins fortes (Fig. 31) avec formation de cisaillements proches de ce qui est observé dans le système Bi-W-Nb-O [28]. La deuxième étape consistera à exacerber ce

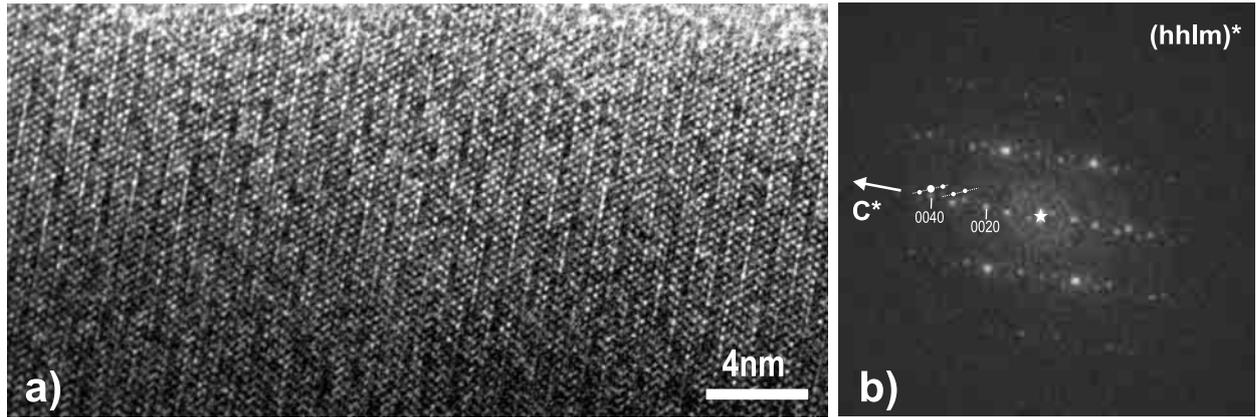


FIG. 31 – a) image de microscopie électronique haute résolution et b) transformée de Fourier associée obtenues pour un échantillon d'une composition proche de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. Les écarts de stœchiométrie sont accommodés par des cisaillements ici très marqués.

phénomène en substituant Bi^{3+} par Ba^{2+} ou Pb^{2+} avec d'ores et déjà des premiers résultats très encourageants. La bonne poursuite de ce projet passe idéalement par une collaboration étroite avec mes collègues du groupe «Mesures Physiques» pour la mesure des propriétés ferroélectriques (dans un premier temps) des phases nouvelles déjà synthétisées. La résolution des structures complexes modulées de ces phases nécessitera vraisemblablement une collaboration avec les membres du groupe «Cristallographie».

2 Caractérisation microstructurale de films minces

Les oxydes dérivés de la pérovskite suscitent depuis des décennies un intérêt constant en raison de leurs possibilités d'applications dues à leurs propriétés physiques remarquables dans des domaines aussi variés que la supraconductivité, le magnétisme, l'optique, l'électronique ou la catalyse. Le potentiel applicatif de ces matériaux est considérablement accru si l'on considère leur synthèse sous forme de couches minces où les rôles du substrat et du type de techniques de dépôt doivent être pris en considération comme paramètres supplémentaires de modification des propriétés. En outre, la réalisation de matériaux artificiels ne pouvant être obtenus sous forme massive est envisageable. Il est ainsi possible de créer des composites à l'échelle nanométrique (super-réseaux ou hétérostructures) possédant des propriétés extrinsèques, résultantes du couplage de deux constituants élémentaires, en jouant sur des effets de taille et de contraintes. Cette problématique est abordée dans le cadre du réseau européen d'excellence FAME (Functionalised Advanced Materials Engineering) et, plus

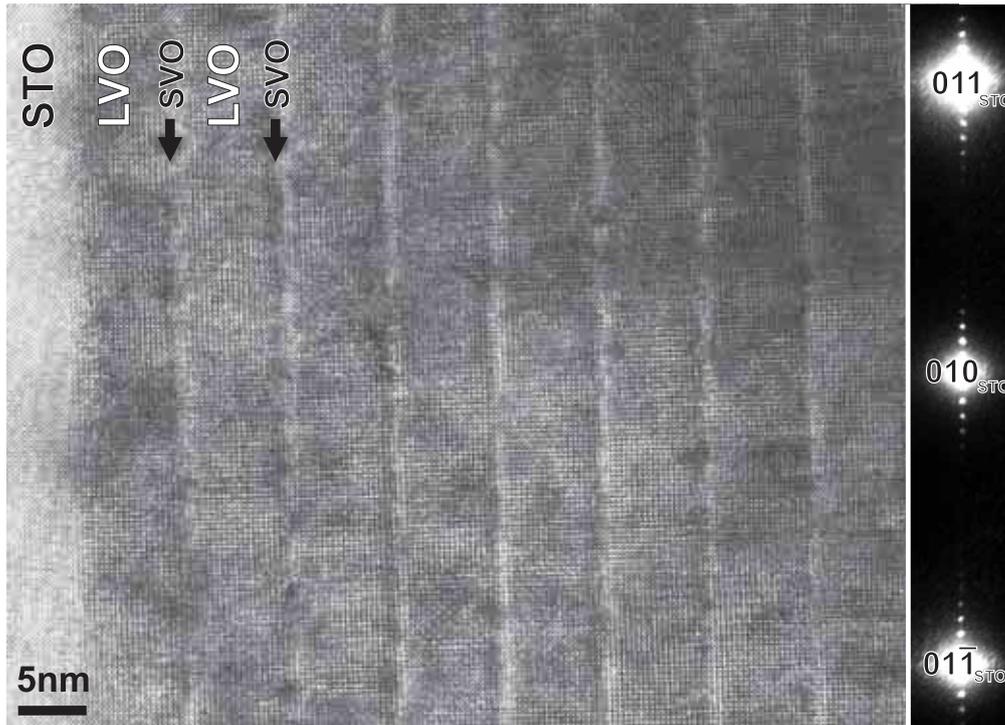


FIG. 32 – Vue transverse obtenue par microscopie électronique en transmission pour le super-réseau $[(LaVO_3)_{17}(SrVO_3)]_{15}$ ayant une périodicité de $\sim 78\text{\AA}$.

particulièrement, du STRP MaCoMuFi (Manipulating the Coupling in Multiferroic Films).

Les phénomènes d'interfaces entre film et substrat ou d'interfaces entre les différents constituants d'une hétérostructure vont jouer un rôle prépondérant dans la physico-chimie du film mince d'oxydes. Les mécanismes microscopiques, à la base de la relation structure-propriétés physiques de ces films minces oxyde/oxyde sont encore mal identifiés. L'approche de ce délicat problème commence par le contrôle de la croissance des films minces qui nécessite une optimisation de la technique de dépôt et donc une très bonne connaissance de l'influence des paramètres expérimentaux. Ce travail est réalisé par le groupe «Couches Minces» qui utilise la technique d'ablation laser pulsée classique sous ultravide et qui est capable de synthétiser des super-réseaux dont les épaisseurs peuvent varier de la maille élémentaire jusqu'à plusieurs dizaines de nm de façon contrôlée (Fig. 32 avec le cas d'un super-réseau $[(LaVO_3)_{17}(SrVO_3)]_{15}$ déposé sur $SrTiO_3$ [29]).

Outre les mesures de propriétés physiques, la caractérisation précise de la structure et de la microstructure de ces matériaux est indispensable. C'est dans ce cadre que prendra place mon activité avec la caractérisation à l'échelle nanométrique de ces couches par microscopie électronique en transmission. Ainsi une étude systématique devrait permettre de mettre en

évidence la nature structurale des couches empilées et leur homogénéité, la régularité des interfaces ou encore la présence de défauts éventuels à l'échelle nanométrique. A cette fin, la préparation d'échantillons sous la forme de vues planes et/ou transverses, transparentes aux électrons constitue une étape préliminaire indispensable. Un effort tout particulier devra être effectué sur cet aspect technique qui, à ce jour, est encore un point faible.

3 Cristallographie et Diffraction Electronique

Associées à ma double compétence en cristallographie et en microscopie électronique en transmission, les études *in-situ* de transitions de phases me semblent constituer un potentiel de collaborations extérieures intéressant. En effet, le laboratoire est équipé de porte-objets en température couvrant une gamme étendue de 20K (1 porte objet à He et 2 à N₂) à 1300K (1 porte objet chauffant) et permettant de répondre à la plupart des besoins en sciences des matériaux. Au delà des performances réelles ou supposées d'un microscope et de ces techniques connexes, une telle possibilité est susceptible d'intéresser de nombreux laboratoires et m'a déjà permis d'établir deux collaborations avec des groupes travaillant dans le domaine des céramiques à propriétés diélectriques (le laboratoire SPCTS de Limoges et l'Institut Jozef Stefan de Ljubljana).

Un dernier objectif s'impose sous la forme d'un projet collectif initié par le Prof. M. Hervieu et intitulé «SONDE» (Structure d'Objet Nanométrique par Diffraction Electronique). Ce projet, dont je suis l'un des coordinateurs avec O. Pérez, a obtenu le soutien financier de l'ANR (ANR-06-BLAN-0331) et du conseil régional de Basse-Normandie. Résoudre la structure de matériaux de taille nanométrique est un enjeu très important en Science des Matériaux. La microscopie électronique en transmission (MET) est, de ce point de vue, une technique essentielle par ses potentialités (diffraction des électrons, imagerie haute résolution et techniques connexes). L'observation des défauts (non-stœchiométrie par substitution, insertion ou lacunes, intercroissances, cisaillements ...) dévoile les mécanismes de stabilisation des phases et permet d'alimenter la créativité chimique. Cette compréhension permet alors de définir une stratégie de création de matériaux déduite de considérations cristallographiques et de connaître l'influence des différents mécanismes sur les propriétés. Dans le cas des films minces et des nano-objets, l'enjeu est encore plus important car les techniques classiques de rayons X et neutrons ne peuvent que difficilement être utilisées dans la caractérisation fine de ces matériaux.

La forte interaction électrons-matière, imposant de prendre en compte la théorie dynamique, a longtemps limité la résolution d'une structure sur de simples informations de diffraction des électrons. Il a été montré que ces effets dynamiques peuvent être fortement diminués en faisant précesser le faisceau d'électrons [30]. Un tel système de précession et d'acquisition des intensités, récemment développé par la société NanoMEGAS, est en cours d'installation au laboratoire CRISMAT. Il devrait permettre de traiter l'ensemble des données par des méthodes cristallographiques classiques. Différents partenaires se sont réunis autour de ce nouveau système afin d'en tester les possibilités et les limites. Ce projet de recherche regroupe ainsi des microscopistes, des cristallographes et des chimistes/physiciens du solide au sein du laboratoire CRISMAT mais également ceux de l'équipe de Chimie du Solide de l'UCCS de Lille (UMR8012) et de la compagnie NanoMEGAS (Belgique). Un des enjeux de ce projet est le développement d'une approche fiable permettant l'analyse structurale d'un faible volume de matière, de son utilisation à l'échelle d'un laboratoire et de sa participation au processus d'élaboration de matériaux nouveaux à propriétés spécifiques. Pour se faire deux axes d'étude ont été retenus :

1. définir les stratégies optimales de collecte des données, les traitements à appliquer a posteriori ainsi que les critères de qualité pour la détermination d'une structure.
2. traiter des problèmes spécifiques de la recherche de nouveaux matériaux :
 - détermination *ab-initio* de la structure d'objets de taille nanométrique, compréhension des mécanismes de non stœchiométrie, approche des phénomènes d'ordre à courte distance, de modulation et étude des mécanismes de transition et de ségrégation de phases dans les oxydes complexes.
 - caractérisation structurale de films minces. Un des objectifs est orienté vers la caractérisation de matériaux métastables, inconnus sous forme massive, et la compréhension de l'architecture complexe des hétérostructures.

Les possibilités de cette technique, en développement, seront vraisemblablement diverses d'une installation à l'autre (microscope/système de précession/mode d'acquisition des intensités) et son utilisation au quotidien me semble une perspective à plus long terme.

Bibliographie

- [1] B. Aurivillius, Mixed bismuth oxides with layer lattices. I. the structure type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$ and II. structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Ark. Kemi 1 (1949) 463 et 499.
- [2] P. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, Towards a unified approach to the crystal chemistry of Aurivillius-type compounds. Part I : the structural model and Part II : $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, a case study, J. Solid State Chem. 164 (2002) 252 et 261.
- [3] N. Créon, Synthèse et étude de phases d'Aurivillius dans le système Bi_2WO_6 - $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$, rapport de D.E.A, Université de Limoges, 2001.
- [4] L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, R. Withers, Intergrowth polytypoids as modulated structures : the example of the cation deficient oxides $\text{LaTi}_{1-x}\text{O}_3$, Z. Kristallogr. 215 (2000) 727.
- [5] S. Amelinckx, D. V. Dyck, Electron Diffraction Techniques vol. 2 : 309, IUCr Monographs on Crystallography 4, Oxford University Press, 1993.
- [6] J. Farey, On a curious property of vulgar fractions, Phil. Mag. 47 (1816) 385.
- [7] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, The Crystallographic Computing System JANA2000/JANA2006, Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, 2006.
- [8] D. Mercurio, G. Trolliard, T. Hansen, J. P. Mercurio, Crystal structure of the ferroelectric mixed Aurivillius phase $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, Int. J. Inorg. Mater. 2 (2000) 397.
- [9] J. Tellier, P. Boullay, D. Mercurio, Crystal structure of the Aurivillius phases in the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - PbTiO_3 , Z. Kristallogr. 222 (2007) 234.
- [10] L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, Z. Izaola, P. Boullay, D. Mercurio, The high-temperature

- and intermediate phases of ferroelectric Aurivillius compounds in superspace. A unified approach, *Ferroelectrics* 305 (2004) 79.
- [11] V. Petricek, A. V. der Lee, M. Evain, On the use of crenel functions for occupationally modulated structures, *Acta Cryst. A* 51 (1995) 529.
- [12] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, New group of ferroelectrics (with a laminated structure), *Fizika Tverdogo Tela* 1 (1959) 169.
- [13] R. Withers, J. Thompson, A. Rae, The crystal chemistry underlying ferroelectricity in bismuth titanate ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$), bismuth titanium niobium oxide ($\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$), and bismuth tungstate (Bi_2WO_6), *J. Solid State Chem.* 94 (1991) 404.
- [14] C. A. P. de Araujo, J. E. Cuchiaro, L. D. McMillan, M. C. Scott, J. F. Scott, Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum-electrodes, *Nature* 374 (1995) 627.
- [15] J. F. Scott, Ferroelectric memories, *Phys. World* 8 (1995) 46.
- [16] R. Maalal, D. Mercurio, G. Trolliard, J. Mercurio, Crystal structure and dielectric properties of the mixed Aurivillius phase $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, *Annales de Chimie (Science des Matériaux)* 23 (1998) 247.
- [17] R. Maalal, M. Manier, J. Mercurio, Dielectric properties of the mixed Aurivillius phases $\text{M}^{II}\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ($\text{M}^{II}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ and Pb), *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 1135.
- [18] J. Perez-Mato, M. Aroyo, A. Garcia, P. Blaha, K. Schwarz, J. Schweifer, K. Parlinski, Competing instabilities in ferroelectric Aurivillius compounds, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 21411.
- [19] A. Onodera, T. Kubo, K. Yoshio, S. Kojima, H. Yamashita, T. Takama, Crystal structure of high-temperature paraelectric phase in bilayered perovskite $\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{2,1}\text{Ta}_2\text{O}_9$, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 5711.
- [20] C. Hervoche, J. Irvine, P. Lightfoot, Two high-temperature paraelectric phases in $\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{2,1}\text{Ta}_2\text{O}_9$, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 100102.
- [21] J. Kim, C. Cheon, H. Shim, C. Lee, Crystal structure and phase transitions of $\text{Sr}_{1\pm x}\text{Bi}_{2\pm y}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1295.
- [22] A. Snedden, C. Hervoche, P. Lightfoot, Ferroelectric phase transitions in $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$: A powder neutron diffraction study, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 092102.
- [23] J. Perez-Mato, P. Blaha, K. Schwarz, M. Aroyo, D. Orobengoa, I. Etxebarria, A. Garcia,

- Multiple instabilities in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: A ferroelectric beyond the soft-mode paradigm, Phys. Rev. B in press.
- [24] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, A. I. Agranovskaya, S. N. Popov, Ferroelectrics with diffuse phase transitions, Sov. Phys. Solid State 2 (1961) 2584.
- [25] C. Hervoches, A. Snedden, R. Riggs, S. Kilcoyne, P. Manuel, P. Lightfoot, Structural behavior of the four-layer aurivillius-phase ferroelectrics $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$, J. Solid State Chem. 164 (2002) 280.
- [26] D. B. Jennet, M. E. Maaoui, P. Marchet, J. P. Mercurio, From ferroelectric to relaxor behaviour in the aurivillius-type $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1,4$) solid solutions, Mater. Lett. 59 (2003) 376.
- [27] D. B. Jennet, M. E. Maaoui, J. P. Mercurio, Ferroelectric versus relaxor behaviour in $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ - $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ solid solutions, J. Electroceram. 11 (2003) 101.
- [28] W. Zhou, Microstructures of some Bi-W-Nb-O phases, J. Solid State Chem. 163 (2002) 479.
- [29] W. Sheets, B. Mercey, W. Prellier, Effect of charge modulation in $(\text{LaVO}_3)_m(\text{SrVO}_3)_n$ superlattices on the insulator-metal transition, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 192102.
- [30] R. Vincent, P. Midgley, Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities, Ultramicroscopy 53 (1994) 271.