



HAL
open science

Application de la précession des électrons en mode tomographie à l'étude de phases apériodiques et de films minces d'oxydes

Gwladys Steciuk

► **To cite this version:**

Gwladys Steciuk. Application de la précession des électrons en mode tomographie à l'étude de phases apériodiques et de films minces d'oxydes. Cristallographie. Université Caen Normandie, 2016. Français. NNT: . tel-01676934

HAL Id: tel-01676934

<https://theses.hal.science/tel-01676934>

Submitted on 6 Jan 2018

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Chimie des Matériaux

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Application de la précession des électrons en mode tomographie à l'étude de phases aperiodiques et de films minces d'oxydes

Présentée et soutenue par
Gwladys STECIUK

Thèse soutenue publiquement le 20 Octobre 2016
devant le jury composé de

Mme Nathalie VIART	Professeur des Universités, ECPM, Strasbourg, IPCMS	Rapporteur
M François WEILL	Directeur de Recherche CNRS, Bordeaux, ICMCB	Rapporteur
M Pascal ROUSSEL	Directeur de Recherche CNRS, Lille, UCCS	Examineur
M Lukas PALATINUS	Chercheur Sénior, Prague, Institut de Physique	Examineur
M Wilfrid PRELLIER	Directeur de Recherche CNRS, Caen, CRISMAT	Examineur
M Alain PAUTRAT	Chargé de recherche CNRS, Caen, CRISMAT	Examineur
M Adrian DAVID	Maitre de Conférences, UCBN, Caen, CRISMAT	Examineur
M Philippe BOULLAY	Directeur de Recherche CNRS, Caen, CRISMAT	Directeur de thèse

Thèse dirigée par Philippe BOULLAY au laboratoire CRISMAT



REMERCIEMENTS

CETTE thèse s'est déroulée au laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT) de Caen. Je remercie Monsieur Antoine Maignan, Directeur de Recherche au CNRS et directeur du laboratoire ainsi que Wilfrid Prellier, Directeur de Recherche au CNRS et directeur adjoint de m'y avoir accueillie.

Je suis très honorée que Madame Nathalie Viart, Professeur des Universités à l'université de Strasbourg (laboratoire IPCMS), et Monsieur François Weill, Directeur de Recherche au laboratoire ICMCB de Bordeaux, aient accepté de rapporter ce travail de thèse. Mes sincères remerciements aux autres membres du jury, Monsieur Pascal Roussel, Directeur de Recherche au laboratoire UCCS de Lille, Monsieur Lukas Palatinus, Chercheur Sénior à l'Institut de Physique à Prague, Monsieur Alain Pautrat, Chargé de Recherche au laboratoire CRISMAT à Caen et, Monsieur Adrian David, Maître de Conférence à l'Université de Caen Normandie (laboratoire CRISMAT) d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Philippe Boullay, Directeur de Recherche, pour avoir encadré mon travail de thèse avec autant de patience et de disponibilité. Je le remercie pour tout ce qu'il a su me transmettre avec passion. Je remercie également Adrian David d'avoir encadré la partie films minces de ma thèse avec une constante bonne humeur. Je tiens également à remercier Lukas Palatinus qui m'a laissé prendre part à son travail et qui s'est toujours montré disponible malgré la distance.

Un grand merci à toute l'équipe HOPE (Hétérostructures et Oxydes à Propriétés Électroniques), pour leur accueil, leur aide et le climat favorable à l'élaboration de cette thèse. En particulier, merci à Alain Pautrat pour son aide indispensable pour les propriétés physiques et Bernard Mercey, Professeur Émérite pour ses conseils précieux et son enthousiasme. Merci également à Nicolas Barrier, Maître de conférence à l'Université de Caen et Vincent Caignaert Professeur à l'Université de Caen. Merci à Morgane Lacotte, ma collègue de bureau qui m'a tant manqué la dernière année.

Le reste de mes remerciements s'adresse à tout le personnel, chercheurs, ingénieurs, techniciens et doctorants pour leur contribution et leur aide de près ou de loin sans oublier l'équipe du déjeuner qui a su enrichir mon vocabulaire à travers les discussions animalières et la pratiques intensive de mots croisés.

Ce travail de recherche s'est déroulé avec le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) à travers le programme "Investissements d'Avenir" (ANR-10-LABX-09-01), LabEx EMC3 NICE (Normandy Initiative for Crystallography using Electrons).

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	7
1 Analyse structurale	13
1.1 Diffraction et réseau cristallin	15
1.1.1 Interactions électrons/matière	15
1.1.2 Rappels sur la diffraction par un réseau cristallin	17
1.1.3 Les facteurs agissant sur l'intensité diffractée	21
1.1.4 Cas des échantillons polycristallins	22
1.2 Cas des structures modulées incommensurables	25
1.2.1 Définition générale des structures aperiodiques	25
1.2.2 Formalisme de superespace	27
1.2.3 Le cristal réel	30
1.2.4 Symétrie et groupe de super-espace	31
1.3 Résolution structurale à partir de données de diffraction	33
1.3.1 L'algorithme de charge-flipping	33
1.3.2 La diffraction électronique : c'est dynamique !	36
1.4 Précession des Électrons en Mode Tomographie (PEDT)	38
1.4.1 La précessions des électrons	38
1.4.2 Le mode Tomographie	42
1.4.3 Acquisition des données PEDT	43

1.4.4	Un œil sur la technique RED = Rotation Electron Diffraction . . .	45
1.5	Résolution structurale à partir des données PEDT	46
1.5.1	Extraction des données	46
1.5.2	Détermination d'un modèle structural	48
1.5.3	Affinement structural (données monocristal)	51
1.5.4	Méthode dite de Rietveld (poudre)	53
1.5.5	Limites de l'approximation cinématique en diffraction électronique .	56
2	Étude de nouvelles structures dérivées des phases d'Aurivillius	57
2.1	Propriétés des matériaux diélectriques	59
2.1.1	Propriétés électriques et symétrie cristalline	59
2.1.2	Les ferroélectriques	61
2.1.3	Les ferroélectriques dits «relaxeurs»	62
2.2	Contexte de l'étude	65
2.2.1	Les phases d'Aurivillius	65
2.2.2	Synthèse de nouvelles phases d'Aurivillius	68
2.3	Partie expérimentale	72
2.3.1	Synthèse	72
2.3.2	Acquisition des données pour la caractérisation structurale	72
2.3.3	Mesures diélectriques	75
2.4	Etude de la série $ABi_7Nb_5O_{24}$ ($A = Ca, Sr, Pb, Ba$)	78
2.4.1	Analyses préliminaires	78
2.4.2	Analyse structurale à partir des données PEDT	82
2.4.3	Affinement structural	90
2.4.4	Étude des propriétés diélectriques	96
2.4.5	Discussion	100
2.4.6	Conclusion	106
2.5	Vers une nouvelle famille d'oxydes	107
2.5.1	Écart à la stœchiométrie dans les composés $ABi_7Nb_5O_{24}$	107
2.5.2	Vers un nombre incommensurable de composés incommensurables? .	113
2.5.3	Le système Bi-Nb-W-O	120
2.6	conclusion et perspectives	124

3	Application de la théorie dynamique en cristallographie aux électrons	127
3.1	Théorie dynamique et affinement de structures	129
3.1.1	Etat de l'art	129
3.1.2	Les étapes de l'affinement dynamique	131
3.2	Procédure et étude de cas : PrVO ₃ et CaTiO ₃	143
3.2.1	L'affinement dynamique : pour quels matériaux?	143
3.2.2	Partie expérimentale	145
3.2.3	Validation de la procédure	147
3.3	Conclusion et perspectives	173
4	Analyse structurale de films minces épitaxiés par PEDT	175
4.1	Synthèse de films minces par ablation laser pulsé (PLD)	177
4.1.1	Principe de l'ablation laser pulsé	178
4.1.2	Dispositif expérimental	181
4.1.3	Matériaux utilisés	182
4.1.4	Conditions de synthèse de CaTiO ₃ /SrTiO ₃	184
4.2	Analyse structurale de films minces par DRX	184
4.3	Analyse structurale de films minces par PEDT	188
4.3.1	Préparation des échantillons	188
4.3.2	Acquisition des données	189
4.3.3	CaTiO ₃ déposé sur SrTiO ₃	191
4.3.4	Cas limite d'un film très fin de PrVO ₃ déposé sur SrTiO ₃	207
4.3.5	Retour sur LaVO ₃ / SrTiO ₃	211
4.4	Conclusions et Perspectives	218
	Conclusion générale et perspectives	221
	Bibliographie	228
A	Analyses structurales des phases dérivées des phases d'Aurivillius	245
B	Résultats des affinements de PrVO₃ et CaTiO₃(massifs)	265
C	Résultats des affinements sur les films de CaTiO₃ et LaVO₃	277

INTRODUCTION

Depuis la découverte en 1914 de la diffraction des rayons X par un cristal, cette technique reste la plus utilisée pour la détermination de structures cristallines. La diffraction des électrons par un cristal fut, elle, découverte 13 ans plus tard [1] suivie en 1928 d'une approche théorique permettant de décrire la propagation des électrons dans un cristal [2]. L'exploitation de la nature ondulatoire des électrons a permis de développer la microscopie électronique donnant ainsi accès à la visualisation du monde à l'échelle microscopique. Grâce aux progrès réalisés dans la conception des microscopes en transmission, la résolution atomique a été atteinte dès les années 1970 et les développements continus permettent de repousser les limites de l'analyse des matériaux à l'échelle nanométrique que ce soit en imagerie, spectroscopie ou diffraction. Les différents phénomènes d'interactions électrons/matière sont exploités pour agrandir la gamme de techniques disponibles et cet instrument est devenu un outil de plus en plus complet d'analyses chimiques et microstructurales de la matière condensée, mais également, un outil d'analyse cristallographique. La cristallographie aux électrons est un domaine qui regroupe les techniques d'imagerie, couplées aux programmes de traitement des images, et les techniques de diffraction électronique. Ce sont les méthodes de cristallographie liées à la diffraction des électrons qui feront l'objet de ce travail. Si la forte interaction électrons/matière permet l'analyse de cristaux de taille nanométrique, l'approximation cinématique n'est généralement pas valide, ce qui rend le traitement de l'intensité diffractée plus complexe qu'en diffraction des rayons X. La possibilité de faire une analyse quantitative des données de diffraction électronique «à la façon des rayons X» repose sur deux axes de développement. Le premier concerne la mise au point de techniques d'acquisitions visant à tendre vers des conditions cinématiques. Le second repose sur un traitement des données qui prend en compte les effets dynamiques, inévitables en diffraction électronique.

L'analyse structurale à partir de la diffraction des électrons a débuté en 1937 avec Z. Pinsker et B. Vainshtein. En 1949, la première carte de Fourier a été obtenue à partir d'un cliché de diffraction électronique sur le composé $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]. Les premières méthodes d'analyses développées étaient basées sur la validité de l'approximation cinématique qui suppose que les amplitudes diffractées restent proportionnelles aux carrés des facteurs de structures. Ces méthodes ont été ensuite utilisées par J.M. Cowley et al. pour résoudre différentes structures [4–7] et, en 1957, J.M. Cowley et A. Moodie ont introduit une approche théorique de la diffusion des électrons par un cristal basée sur l'optique physique.

Cette théorie dynamique prend en compte les effets de diffraction multiple et les effets non linéaires et constitue la base de la théorie par portions d'épaisseurs multiples [8] qui permet la simulation des intensités des clichés de diffraction électronique et des images de microscopie électronique haute résolution. Cette théorie a révélé qu'en présence de phénomènes de diffraction multiple, les intensités diffractées ne sont plus liées au facteur de structure par une simple relation de proportionnalité. A partir de ce moment, la complexité du traitement des effets dynamiques a freiné les recherches dans l'exploitation des données de diffraction électronique pendant des années. En 1953, H. Hauptman et J. Karle [9] ont introduit les méthodes directes de résolution structurale qui combinées au développement des ordinateurs ont considérablement apporté à la cristallographie des rayons X. Ce n'est qu'en 1976 seulement que ces méthodes ont été appliquées aux données de diffraction des électrons par D.L. Dorset et H. Hauptman [10] et ont relancé les recherches en cristallographie électronique. Avec cette approche D. Dorset [11] a pu analyser la structure de différents cristaux organiques et inorganiques et ses résultats ont démontré que les données de diffraction électronique pouvaient être utilisées au même titre que les données des rayons X pour des résolutions structurales *ab-initio* en utilisant l'approximation cinématique. Toutefois, cette approche ne s'est avérée utile que dans un nombre limité de cas et fut utilisée par peu de groupes. Le manque de fiabilité et de reproductibilité ainsi que le haut niveau d'expertise nécessaire à ces études semblaient condamner la cristallographie aux électrons à une certaine confidentialité.

Ce n'est qu'en 1994, avec la technique dite de précession des électrons (PED) [12, 13], que R. Vincent et P.A. Midgley s'attaquent au problème clé à savoir la fiabilité des intensités mesurées et la possibilité de diminuer significativement les phénomènes de diffraction multiple. Il faudra encore attendre une dizaine d'années et la commercialisation des premiers modules de précession pour voir l'exploitation en cristallographie de cette nouvelle technique que ce soit pour l'étude fine de la symétrie de cristaux [14] ou de la détermination de structures (zéolithes [15, 16], nanoparticules [17], films minces [18], ...). Par la suite, l'acquisition en mode tomographie (ADT pour Automated Electron Tomography [19, 20] ou EDT pour Electron Diffraction Tomography) qui donne accès à une information en trois dimensions tout en diminuant les effets dynamiques et, plus récemment, la méthode de diffraction par rotation des électrons (RED) [21] ont permis de grands succès en terme de résolution structurale [22–24]. C'est également le cas de la combinaison des méthodes

PED et EDT (PEDT) [25–32]. Si la résolution de structures, y compris les plus complexes, est désormais facilement réalisable par le biais de l’une de ces méthodes, l’affinement d’un modèle à partir des données de diffraction électronique nécessite quant à lui de prendre en compte les effets dynamiques en faisant appel à traitement mathématique approprié (par portions multiples d’épaisseur [8] ou avec le formalisme des ondes de Bloch [2]). De nombreuses études ont été réalisées dans ce sens sur un ou quelques clichés orientés de diffraction électronique [33–35]. Au début de cette thèse, en 2013, L. Palatinus et al. [36] ont montré qu’il est désormais possible de prendre en compte les effets dynamiques dans le calcul des intensités diffractées pour affiner un modèle structural à partir de données PED enregistrées en axe de zone. C’est dans ce contexte de l’émergence d’une nouvelle forme de cristallographie aux électrons que se situe ce travail. Il traitera, au travers de quatre chapitres, des possibilités de la technique PEDT dans la résolution et l’affinement de structures cristallines pour le cas d’échantillons où une analyse par diffraction des rayons X n’est pas possible ou ne suffit pas.

Dans le premier chapitre de cette thèse, nous aborderons les différentes techniques de caractérisations structurales utilisées en nous focalisant plus spécifiquement sur la diffraction électronique. Les techniques d’acquisition de données en PED et en EDT ainsi que l’analyse de celles-ci seront présentées en allant de la résolution structurale à l’affinement de structure. Un rappel sur le formalisme des groupes de superspace sera également inclus dans ce chapitre pour permettre une bonne compréhension de l’analyse structurale des composés présentés dans le chapitre suivant.

Dans le second chapitre, une étude structurale de nouveaux composés dérivés des phases d’Aurivillius sera présentée. Les composés d’Aurivillius [37–39] forment une vaste famille de composés en couches à base de bismuth de formulation générale $\text{Bi}_2\text{A}_{p-1}\text{B}_p\text{O}_{3p+3}$ et résultant de l’intercroissance de blocs fluorine et perovskite. Depuis leur découverte, ils n’ont cessé d’être étudiés pour leurs panels de propriétés, notamment ferroélectriques. Cependant, si de nombreux membres de cette famille ont déjà été synthétisés [38, 40–43], la recherche de nouvelles phases est bien souvent limitée par la stabilité des unités fluorine et perovskite constituant ses composés d’intercroissance. En particulier, les tentatives pour former de nouveaux composés présentant une séquence d’empilement originale ou dont les compositions s’écartent de celles connues mènent, en général, à des mélanges de phases. Dans ce travail, nous explorerons la possibilité de synthétiser un grand nombre

de nouvelles phases de type Aurivillius en partant du composé $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ [32]. Pour cela, nous explorerons les systèmes $\text{BiO}_{1.5}\text{-NbO}_{2.5}\text{-AO}$ avec $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba ainsi que le système $\text{BiO}_{1.5}\text{-NbO}_{2.5}\text{-WO}_3$. Une étude des propriétés diélectriques, réalisée sur certains de ces composés, permettra de discuter des relations structure propriétés observées dans ces nouveaux matériaux [44].

Dans le troisième chapitre c'est l'étape d'affinement structural qui sera étudié car, si pendant longtemps il n'a pas été possible d'utiliser la diffraction électronique pour affiner de façon fiable un modèle structural, de récentes avancées permettent désormais d'utiliser les données de PEDT non seulement pour déterminer un modèle mais également pour l'affiner avec une bonne précision en utilisant la théorie dynamique de la diffraction [36, 45, 46]. Le principe de cette théorie sera brièvement exposé dans une première partie afin de présenter les différents paramètres de sélection des données et de calcul qui entrent en jeu dans les «affinements dynamiques». Dans une seconde partie, la procédure ainsi que les tests visant à valider la méthode et à déterminer les paramètres optimum seront détaillés pour deux composés présentant tous les deux une structure perovskite ABO_3 avec rotations des octaèdres BO_6 . Ces résultats permettront de conclure sur la précision et le gain de fiabilité que l'on peut attendre de cette approche.

Dans le dernier chapitre, la technique PEDT sera appliquée à l'analyse structurale de films minces épitaxiés. Actuellement, une analyse structurale fine de ce type d'échantillon reste un défi en raison de leur géométrie particulière et du faible volume diffractant. Nous verrons au travers des exemples de CaTiO_3 , PrVO_3 et LaVO_3 , déposés sur SrTiO_3 , quelle contribution peut apporter la cristallographie aux électrons et dans quelle mesure il est possible de palier à certaines limitations de l'analyse par diffraction des rayons X. Ce travail traitera en partie de la possibilité de résoudre des structures mais sera plus particulièrement focalisé sur l'étape d'affinement d'un modèle viable en utilisant la théorie dynamique de la diffraction.

CHAPITRE 1

ANALYSE STRUCTURALE

DANS ce premier chapitre, nous nous intéresserons aux méthodes de caractérisation structurale utilisées au cours de cette thèse : la diffraction des rayons X, des neutrons et plus particulièrement des électrons. Notamment, la méthode de diffraction par précession des électrons en mode tomographie (PEDT) sera présentée ainsi que l'analyse des données permettant la résolution et l'affinement de structures cristallines. Une partie de ce chapitre sera également consacrée à introduire le formalisme des groupes de superspace qui permettra d'appréhender les descriptions structurales des composés étudiés pendant cette thèse.

1.1 Diffraction et réseau cristallin

L'exploration de la matière est rendue possible grâce à l'interaction qu'elle peut avoir avec un rayonnement. Pour pouvoir analyser des phénomènes qui interviennent à l'échelle atomique, la longueur d'onde du rayonnement doit être du même ordre de grandeur ou plus petite que les distances inter atomiques. Ainsi, les trois rayonnements les plus utilisés pour l'exploration fine de la matière condensée par les techniques de diffraction sont les rayons X, les neutrons thermiques, et les électrons. Au cours de ce travail, se sont les interactions entre les électrons et la matière qui seront plus particulièrement exploitées.

1.1.1 Interactions électrons/matière

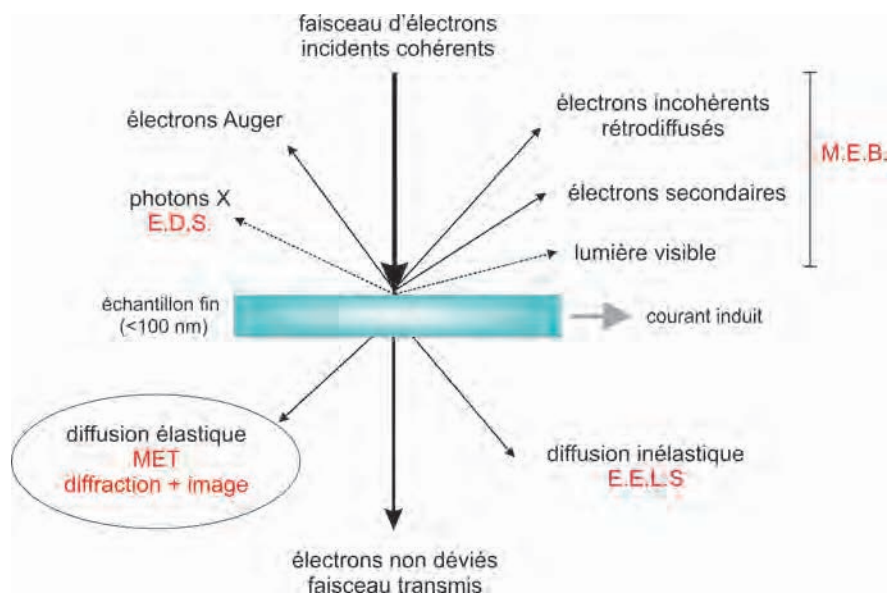


FIGURE 1.1 – Principaux phénomènes résultant de l'interaction électrons / matière.

Lorsque que l'on souhaite décrire la façon dont les électrons interagissent avec la matière, le faisceau d'électrons peut être considéré à la fois comme une succession de particules et comme une onde. En diffraction électronique c'est principalement la nature ondulatoire qui est utilisée pour décrire les interactions. Cependant, il ne faut pas oublier que les électrons sont des particules chargées qui interagissent fortement avec le potentiel électrostatique de l'échantillon. La forte interaction Coulombienne donne lieu à différents phénomènes résultant de l'absorption ou de la diffusion des électrons. Cette forte interaction permet d'utiliser les électrons pour analyser les objets de faible volume de matière, par le biais de techniques telles que la microscopie à balayage (MEB) ou la

microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 1.1). Un vide poussé est nécessaire pour éviter la diffusion des électrons par les molécules d'air et en microscopie en transmission, les échantillons étudiés doivent être suffisamment fins pour permettre aux électrons de les traverser (d'épaisseur inférieure à 100 nm). Dans un MET, les différents phénomènes d'interactions électrons/matière (Figure 1.1) peuvent être exploités et font de cet instrument, un outil de choix d'analyses chimiques et microstructurales de la matière condensée à l'échelle nanométrique. Il donne accès à un large panel d'informations grâce au couplage de trois fonctions : la diffraction (SAED = Selected Area Electron Diffraction, micro/nano diffraction, ...), l'imagerie (HREM = High Resolution Electron Microscopy, HAADF = High Angle Annular Dark Field, ...) et la spectroscopie (EDS = Energy Dispersive Spectroscopy, EELS = Electron Energy Loss Spectroscopy, ...) [47].

Parmi les électrons diffusés par un échantillon fin, il est possible de distinguer ceux qui sont diffusés élastiquement, sans perte d'énergie et ceux diffusés inélastiquement. En diffraction électronique, nous nous intéresserons principalement aux électrons qui sont diffusés élastiquement et qui sont transmis avec une déviation angulaire. Dans la suite de ce chapitre, nous traiterons les interactions en considérant la nature ondulatoire des électrons. De cette façon, l'onde électronique incidente peut être considérée comme une onde plane générée par une source ponctuelle située à l'infini. Cette onde incidente peut être écrite sous sa forme complexe comme :

$$\Psi_i(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{i2\pi(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} \quad (1.1)$$

Avec :

- $\Psi_i(\mathbf{r}, t)$ l'amplitude de l'onde incidente à un point donné de l'espace tridimensionnel défini par le vecteur $\mathbf{r} = (x, y, z)$,
- Ψ_0 l'amplitude de l'onde,
- \mathbf{k} le vecteur d'onde et $|\mathbf{k}| = k = 1/\lambda$, où λ est la longueur d'onde,
- $\omega = 1/\tau$ avec τ la période de l'onde, et
- t , le temps.

Si nous considérons un objet diffusant illuminé par une onde plane incidente de vecteur d'onde \mathbf{k} , l'observation d'un motif de diffraction se fera à l'infini dans une direction caractérisée par le vecteur d'onde diffractée noté \mathbf{k}' . La différence de phase entre les deux ondes diffractées en deux points de l'objet, séparés par un vecteur de l'espace direct \mathbf{r} est

égale à $\delta = \mathbf{r} \cdot (\boldsymbol{\nu}' - \boldsymbol{\nu})$ et peut également s'exprimer sous la forme suivante :

$$\delta = \frac{1}{\lambda} \delta = \mathbf{r} \cdot (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) = \mathbf{r} \cdot \mathbf{g} \quad (1.2)$$

Où \mathbf{g} est le vecteur de diffraction (Figure 1.2)

En pratique, la diffraction de Fraunhofer où l'observation se fait à l'infini correspond à toutes les expériences de diffraction. Dans ce cas, le diagramme de diffraction (espace réciproque) correspond à une transformée de Fourier de la fonction de transmission de l'objet diffractant notée $f(\mathbf{r})$ (espace direct). L'amplitude diffractée est notée :

$$A(\mathbf{g}) = \int f(\mathbf{r}) e^{i2\pi(\mathbf{r} \cdot \mathbf{g})} d\mathbf{r} \quad (1.3)$$

L'expression qui définit l'amplitude diffractée $A(\mathbf{g})$ est une fonction complexe composée d'un module $|A(\mathbf{g})|$ et d'une phase. L'intensité diffractée observée est proportionnelle au carré de cette amplitude i.e. $I(\mathbf{g}) \propto |A(\mathbf{g})|^2$. En revanche, la mesure des intensités diffractées ne permet pas d'obtenir l'information sur la phase de $A(\mathbf{g})$ et ainsi, la fonction de transmission de l'objet ne peut pas être retrouvée directement à partir des intensités observées par une transformée de Fourier inverse.

L'analyse mathématique de la diffraction est simplifiée lorsque l'approximation cinématique est vérifiée. Cette approximation implique que les intensités diffractées restent faibles comparées à l'intensité transmise et qu'il n'y a pas de phénomène de diffraction multiple impliquant des couplages entre les différents faisceaux diffractés. La diffraction doit être purement élastique et donc sans atténuation du faisceau incident en passant à travers l'échantillon. Pour les rayons X et les neutrons, l'interaction avec le cristal est faible et le volume de matière nécessaire pour obtenir un signal analysable est relativement important. Dans la majorité des cas, le cadre de la théorie cinématique de la diffraction est respecté et l'intensité diffractée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure. Nous verrons dans la suite de ce chapitre, que les conditions en diffraction électronique sont rarement, pour ne pas dire jamais cinématiques.

1.1.2 Rappels sur la diffraction par un réseau cristallin

La diffraction est un cas particulier de la diffusion cohérente ou élastique des rayonnements par la matière. Dans le cas d'un objet diffusant périodique tel qu'un cristal, si

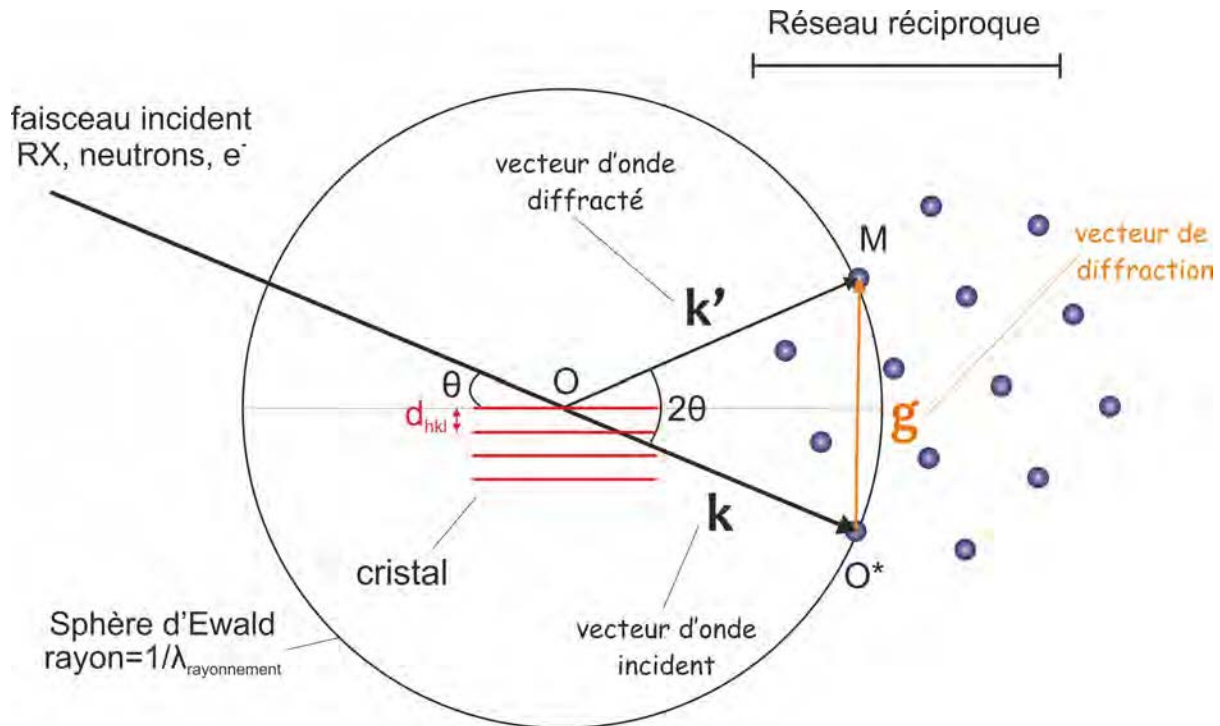


FIGURE 1.2 – Construction d'Ewald.

le rayonnement a une longueur d'onde λ inférieure aux paramètres du réseau on observe une diffusion intense du rayonnement dans des directions discrètes : c'est la diffraction.

Un cristal se décrit par la répétition périodique dans un espace à trois dimensions d'un volume élémentaire (maille) défini par les vecteurs \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} et contenant tous les atomes constituant le motif de la structure. La position de chaque atome j s'exprime dans ce repère par le vecteur $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c}$. Les nœuds du réseau direct ainsi formés peuvent être regroupés en plans réticulaires ; une famille de plans réticulaires parallèles entre eux est représentée par les indices de Miller $\{hkl\}$. Les nœuds du réseau réciproque peuvent être définis à l'aide d'un vecteur $\mathbf{s}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$ qui est perpendiculaire aux plans (hkl) du réseau direct et est tel que $|\mathbf{s}_{hkl}| \cdot d_{hkl} = 1$ avec d_{hkl} la distance interréticulaire.

Lors d'une expérience de diffraction, seules les familles de plans atomiques $\{hkl\}$ satisfaisant la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$, vont diffracter. Une méthode simple permettant de visualiser les conditions de diffraction d'un réseau cristallin est la construction d'Ewald (Figure 1.2). La sphère d'Ewald a pour origine O et pour rayon $R = \frac{1}{\lambda}$. La rotation d'un cristal par rapport au faisceau incident de longueur d'onde λ , entraîne la rotation du réseau réciproque autour de son origine O^* . A chaque fois qu'un nœud du réseau réciproque intersecte la sphère d'Ewald centrée sur le cristal la diffraction se produit. Donc, si le

vecteur $\mathbf{O}^*\mathbf{M} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{g}$ est tel que OM est une direction de diffraction alors M est un nœud du réseau réciproque et \mathbf{g} est un vecteur du réseau réciproque construit à partir de l'origine du réseau réciproque \mathbf{O}^* . Dans le cas d'un cristal infini la condition de diffraction est stricte : le vecteur de diffraction doit être un vecteur du réseau réciproque soit $\mathbf{g} = \mathbf{s}_{hkl}$.

La fonction de transmission de l'objet sera alors exprimée à l'aide des facteurs de diffusion atomique $f_j(\mathbf{g})$ qui dépendront de la nature de l'interaction rayonnement/matière. Chaque atome de l'échantillon va apporter sa contribution à l'amplitude diffusée qui, dans le cas d'un réseau cristallin infini, ne sera non nulle que pour des directions discrètes de l'espace. Dans le cas de la diffraction à l'infini, le motif de diffraction correspond à la transformée de Fourier de la fonction de transmission de l'objet diffractant. L'amplitude complexe diffractée par un réseau cristallin peut donc s'exprimer à partir des amplitudes f_j diffusées par les atomes j du motif :

$$A(\mathbf{g}) = \sum_j f_j(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{g}} \quad (1.4)$$

Cette amplitude totale diffusée par le cristal peut se décomposer en produit de deux termes. Le premier terme $F_{hkl}(\mathbf{s})$, appelé facteur de structure, est une somme correspondant à la contribution des atomes du motif élémentaire se trouvant à la position $\mathbf{r}_n = x_n \mathbf{a} + y_n \mathbf{b} + z_n \mathbf{c}$. Avec x_n, y_n et z_n inférieurs à 1. Le second terme, appelé facteur de forme du cristal, correspond à la contribution de toutes les mailles élémentaires, chacune d'elles étant repérée par le vecteur $\mathbf{r}_m = x_m \mathbf{a} + y_m \mathbf{b} + z_m \mathbf{c}$ où x_m, y_m et z_m sont des entiers. L'amplitude diffractée s'écrit alors :

$$A(\mathbf{g}) = \sum_j f_j(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{g}} = F_{hkl}(\mathbf{g}) \underbrace{\sum_m e^{i\mathbf{r}_m \cdot \mathbf{g}}}_{\text{facteur de forme du cristal}} \quad \text{avec } \mathbf{r}_j = \mathbf{r}_n + \mathbf{r}_m \quad (1.5)$$

facteur de forme du cristal

avec :

$$F_{hkl}(\mathbf{g}) = \sum_n f_n(\mathbf{g}) e^{i\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{g}} = \sum_n f_n(\mathbf{g}) e^{i2\pi(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (1.6)$$

Dans le cas des rayons X, le rayonnement est diffusé par le nuage électronique de l'atome et la contribution du noyau est négligeable. En considérant la densité électronique

$\rho_n(\mathbf{r})$ d'un atome n , le facteur de diffusion noté $f_n^X(\mathbf{g})$ est de la forme :

$$f_n^X(\mathbf{g}) = \int \rho_n(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{r} \cdot \mathbf{g})} dv \quad (1.7)$$

Une expression analytique permet de décrire l'évolution de ce facteur de diffusion atomique comme une fonction décroissante en θ avec $\sin\theta/\lambda$:

$$f_n^X\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i e^{-ib \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}} + c \quad (1.8)$$

Lorsque $\theta = 0$, la valeur de la somme est égale au nombre d'électrons de l'atome n et de numéro atomique $f_n^X(0) = Z_n$. La valeur a_i , b_i et c peuvent être retrouvées dans les Tables Internationales de Cristallographie (volume C, section 6.1.1).

Les électrons sont quant à eux, sensibles au potentiel électrostatique du cristal, c'est à dire, à la fois au nuage électronique et au noyau. Le facteur de diffusion pour les électrons noté $f_n^e(\mathbf{g})$ prend la forme suivante :

$$f_n^e(\mathbf{g}) = \frac{2m_e e^2}{4\pi h^2 \epsilon_0} \left(\frac{\lambda}{2\sin\theta} \right)^2 (Z_n - f_n^X(\mathbf{g})) \quad (1.9)$$

Où m_e est la masse de l'électron, e sa charge, et h la constante de Planck.

Notons que pour une valeur de \mathbf{k} donnée, l'amplitude diffractée par les électrons est typiquement de 4 ordre de grandeur supérieure à celle des rayons X. C'est la raison pour laquelle il est possible d'avoir des informations provenant d'un très faible volume en diffraction électronique.

Les neutrons sont sensibles aux nucléons qui forment le noyau et sont porteurs d'un spin $\frac{1}{2}$. L'interaction des neutrons avec la matière va dépendre du nombre de nucléons constituant le noyau d'un atome ainsi que des niveaux d'énergie qu'ils occupent. C'est une technique de choix pour détecter les éléments légers puisque la diffusion est moins influencée par le numéro atomique Z . D'autre part, l'amplitude du faisceau diffusé varie de façon erratique en fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$, il n'y a donc pas de perte d'information en fonction de l'angle diffracté.

1.1.3 Les facteurs agissant sur l'intensité diffractée

Pour un cristal infini parfait, le facteur de forme est nul en dehors des conditions strictes de diffraction et la notion de réseau moyen est prise en compte par l'agitation thermique des atomes. La conséquence de l'agitation thermique est un affaiblissement des pics de Bragg sans déplacement ni élargissement. Le facteur de diffusion atomique $f_n(\mathbf{g})$ est alors affecté par un terme d'affaiblissement $T_n = \exp(-B_n \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2})$ appelé facteur de Debye-Waller. Le terme B_n s'exprime en fonction de l'écart quadratique moyen U_n à la position d'équilibre de l'atome n par la relation $B_n = 8\pi^2 U_n$. En général l'agitation thermique n'est pas isotrope et le déplacement anisotrope est représenté par des ellipsoïdes centrés sur la position moyenne des atomes.

Jusqu'à présent, nous avons considéré un cristal parfait infini alors que le cristal réel est de dimensions finies et présente des imperfections. Les écarts à la périodicité cristalline se traduisent par l'existence de diffusion diffuse dans l'espace réciproque et la dimension finie du cristal est prise en compte par le facteur de forme du cristal et induit un étalement de l'intensité autour des nœuds du réseau réciproque qui ne sont plus ponctuels. Ainsi, des nœuds ne se trouvant pas exactement en condition de Bragg pourront malgré tout être excités (Figure 1.3). Ce phénomène dépend de la technique utilisée et il est pris en compte par le facteur de Lorentz $L(\theta)$. En diffraction électronique, les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg expliquée précédemment, mais en raison de la longueur d'onde du rayonnement électronique, la sphère d'Ewald est quasiment plane à l'échelle du réseau réciproque (longueur d'onde est d'environ 0.0251 \AA sous une tension d'accélération de 200 kV) ce qui amène davantage de réflexions en condition de diffraction. De plus, le relâchement des conditions de diffraction est très marqué en diffraction électronique. Par exemple, dans le cas de cristaux lamellaires (Figure 1.3), le facteur de forme du cristal associe à chaque nœud du réseau réciproque un domaine de diffraction sous la forme d'un bâtonnet allongé selon la direction perpendiculaire à la lame. Cet allongement amène des réflexions qui sont situées à une distance S_g de la sphère d'Ewald en condition de diffraction. Cette distance est appelée erreur d'excitation. Sur la Figure 1.3, le profil d'intensité d'une réflexion est représenté en fonction de l'erreur d'excitation dans le cas de conditions cinématiques.

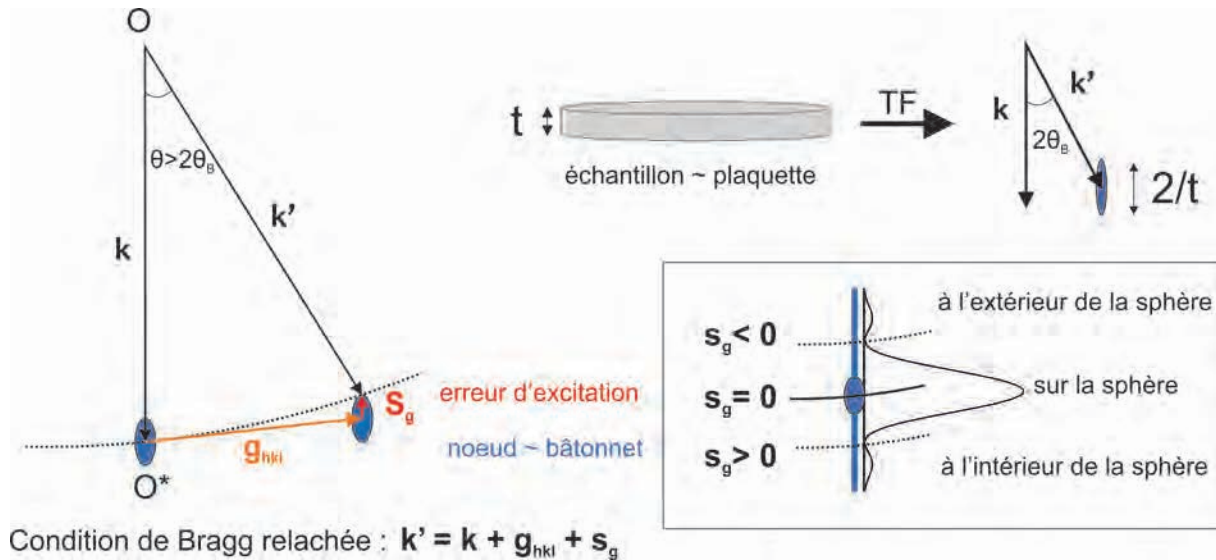


FIGURE 1.3 – Schéma montrant le relâchement de la condition de Bragg avec les effets de forme finie de l'échantillon en diffraction des électrons.

1.1.4 Cas des échantillons polycristallins

Lors de la diffraction sur poudre, un rayonnement monochromatique est envoyé sur un échantillon polycristallin dont la dimension des cristallites peut varier de 1 à quelques dizaines de microns. De cette façon, la partie irradiée de l'échantillon contient un très grand nombre de cristallites que l'on suppose orientées aléatoirement par rapport au rayonnement incident. Il existera donc toujours un certain nombre de cristallites qui présenteront, par rapport au faisceau incident, une famille de plans $\{hkl\}$ satisfaisant la condition de Bragg. En passant de la diffraction d'un monocristal à la diffraction d'un échantillon polycristallin, les faisceaux ne sont plus diffractés par un seul plan mais un ensemble de plans qui forment un cône de révolution ayant pour axe de rotation la direction du rayonnement incident et 2θ comme valeur de demi angle au sommet. Le diffractogramme poudre enregistré correspond à la section des cônes de diffraction. Un diffractomètre de poudre peut présenter différentes configurations. En configuration Bragg-Brentano (réflexion), l'échantillon est plan et il est placé au centre du goniomètre et en configuration Debye-Scherrer (transmission), l'échantillon est introduit dans un capillaire (de Lindemann), lui-même placé au centre du goniomètre.

Dans le cadre de nos analyses structurales, en complément de la diffraction des électrons, nous avons utilisés la diffraction des rayons X et des neutrons sur poudre (DRXP et DNP).

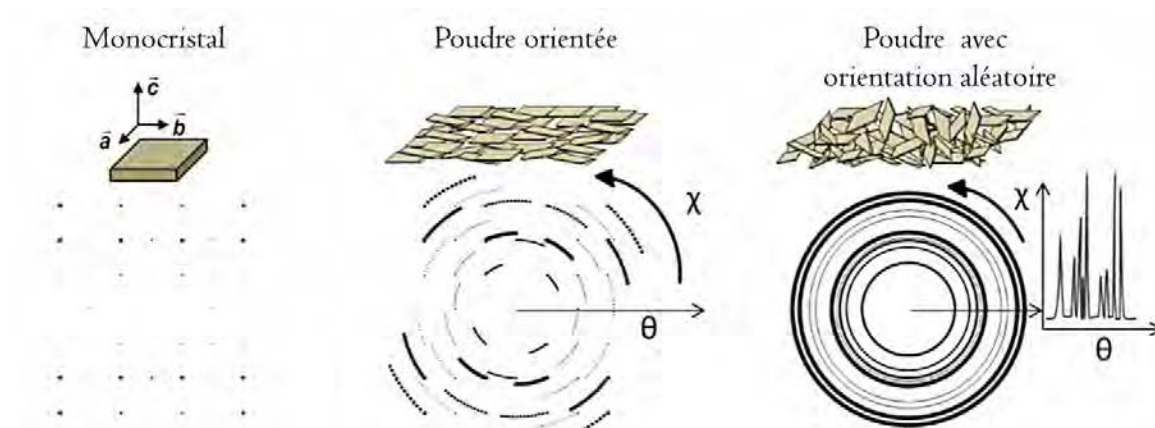


FIGURE 1.4 – Diagramme de diffraction obtenus à partir d'un monocristal, d'un échantillon polycristallin texturé et d'un échantillon composé de cristallites orientées aléatoirement.

En ce qui concerne la DRXP, les échantillons poudre ont d'abord été analysés avec un diffractomètre 2-cercles Philips X'Pert MPD Pro en géométrie Bragg-Brentano Θ - Θ . La source et le détecteur tournent chacun d'un angle Θ et l'échantillon, placé au milieu de la chambre, tourne sur lui-même. Il fonctionne avec la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5443 \text{ \AA}$). Ce diffractomètre est essentiellement dédié à l'analyse qualitative de routine des échantillons et à l'identification des produits de synthèse.

Le diffractomètre D8 Advance Vario-1 Bruker permet d'enregistrer des diagrammes avec une meilleure résolution que le précédent. Il a été utilisé pour acquérir des diagrammes de diffractions RX plus précis sur les composés qui suscitaient un intérêt particulier pendant cette thèse et dont la structure devait être affinée par la méthode de Rietveld. Ce diffractomètre peut enregistrer les données en mode réflexion sur les échantillons plans ou en mode transmission avec une platine capillaire à l'aide d'un Goniomètre vertical Θ - 2Θ . Il est équipé d'un tube RX à anticathode de cuivre, d'un détecteur LynxEye et d'un monochromateur avant en germanium de type Johansson aligné selon le plan (111) qui permet d'éliminer la raie $K\alpha_2$ ($\lambda(\text{Cu } K\alpha_1) = 1,5406 \text{ \AA}$). La résolution de l'appareil est améliorée par l'utilisation de différentes fentes telles que des fentes de Soller avant et arrière avec une ouverture $2,5^\circ$ et une fente d'anti-divergence avec une faible ouverture de $0,6 \text{ mm}$ (environ $0,3^\circ$), ainsi que des fentes anti-diffusion avant et arrière. Le montage est schématisé sur la Figure 1.5.

Concernant la DNP, deux montages ont été utilisés :

— 3T2 est un diffractomètre neutron haute résolution avec 2 axes dédié à la dif-

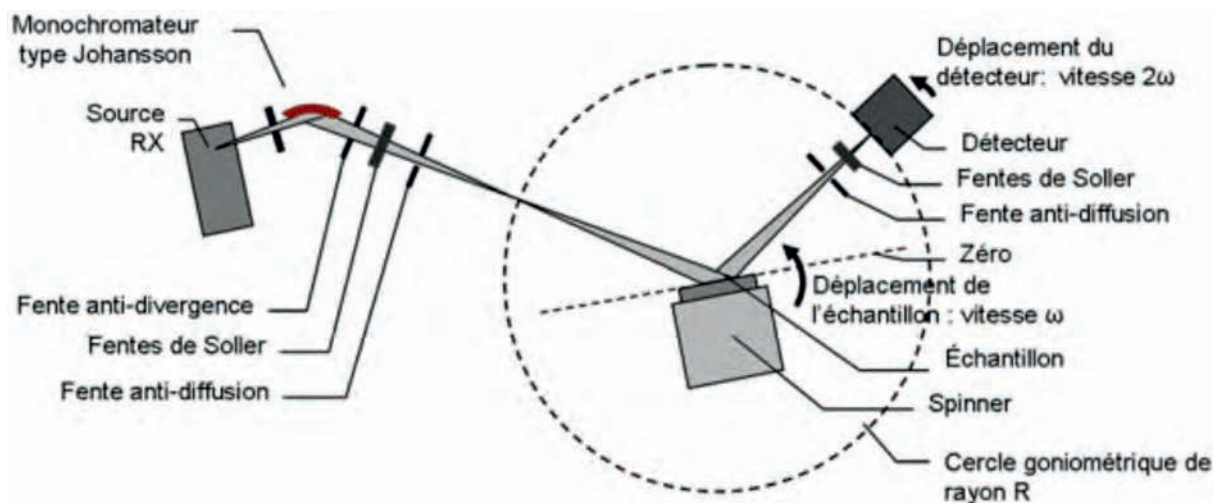


FIGURE 1.5 – Schéma de principe du diffractomètre D8 Bruker vario-1

fraction sur poudre (Réacteur Orphée, laboratoire Léon Brillouin à Saclay). Il est équipé d'un monochromateur au germanium focalisé verticalement selon le plan de diffraction (335). Les données diffractées sont récoltées à partir d'un banc de 50 détecteurs espacés de $2,4^\circ$ et couvrant une plage angulaire de 5 à $122^\circ 2\Theta$ avec un pas de $0,05^\circ$ (Figure 1.6b). Pour la mesure, les poudres d'échantillons sont placées dans un cylindre en vanadium. Les composés étudiés pendant cette thèse et présentés dans le Chapitre 2 ont été mesurés avec une longueur d'onde $\lambda = 1,225\text{\AA}$ à température ambiante sur la gamme angulaire maximum disponible et sur des échantillons d'environ 8 g de poudre.

- D1B est un spectromètre neutrons deux-axes adapté aux expériences nécessitant un haut flux de neutrons. Il est utilisé en particulier pour l'étude des structures magnétiques puisqu'il a une haute résolution spatiale à bas angles (Institut Laue-Langevin, Grenoble, France). Deux longueurs d'ondes sont accessibles : $\lambda = 2,52\text{\AA}$ (haut flux) en utilisant trois monochromateurs de graphite pyroliques (002), et $\lambda = 1,28\text{\AA}$ en utilisant un monochromateur germanium focalisé verticalement suivant le plan (311) permettant d'obtenir une longueur d'onde de $\lambda = 1,225\text{\AA}$. Les données sont collectées grâce à des détecteurs $^3\text{He} / \text{CF}_4$ sensibles à la position, composés d'un système de multi-électrodes avec 1280 cellules de 100 mm de hauteur et une séparation de $0,1^\circ$, couvrant au total 128° en allant de $0,8$ à $128,8^\circ$ en 2Θ .

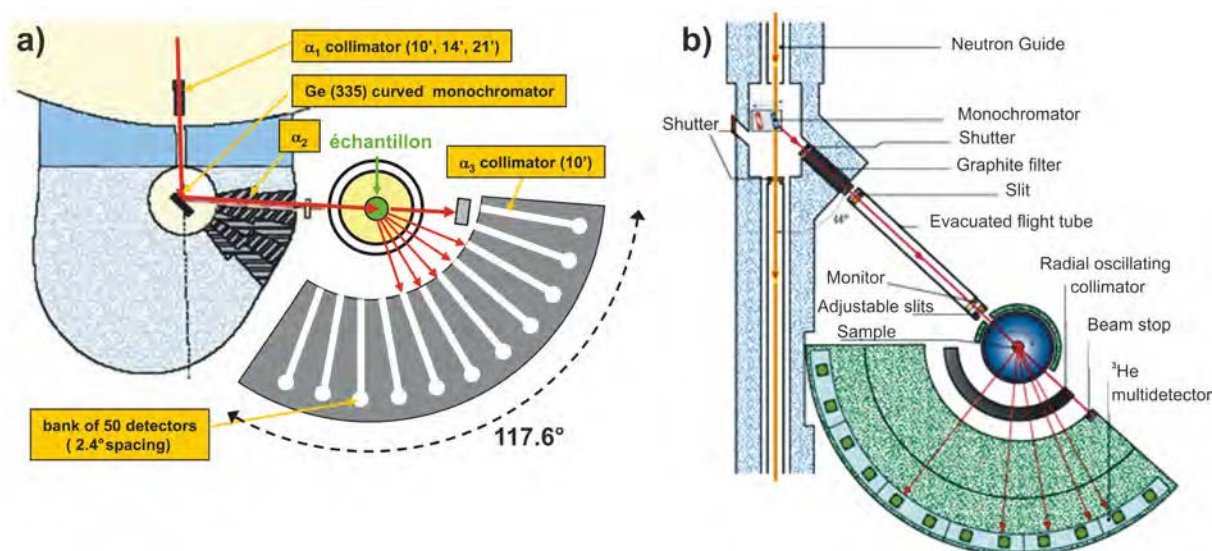


FIGURE 1.6 – Représentation schématique des diffractomètres poudre a) 3T2 et, b) D1B (CEA).

1.2 Cas des structures modulées incommensurables

1.2.1 Définition générale des structures a périodiques

Nous venons de voir que la définition d'un cristal fait appel à sa périodicité tridimensionnelle et à l'existence d'un ordre à grande distance. Dans le cas des structures a périodiques, il y a perte de la périodicité en 3 dimensions dans l'espace réel et dans l'espace réciproque mais, conservation d'un ordre à grande distance. Ce sont les exemples des phases modulées, des cristaux composites ou encore des quasi-cristaux. Une structure modulée peut être décrite à partir d'une structure de base de période Λ modifiée par une perturbation, elle aussi périodique (de période λ). La perturbation peut affecter la position et/ou l'occupation des atomes de la structure de base. Dans l'espace réciproque, l'existence d'une phase modulée se traduit par l'impossibilité d'indexer toutes les réflexions à l'aide d'une combinaison linéaire des vecteurs de bases de la forme $\mathbf{s}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$. Seule une partie des réflexions suit cette description et sont appelées réflexions fondamentales. Le reste des réflexions observées à des positions non rationnelles par rapport aux réflexions fondamentales sont appelées réflexions satellites. Pour être indexées, elles nécessitent l'utilisation de n vecteurs \mathbf{q} ($1 \leq n \leq 3$) tel que $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \beta\mathbf{b}^* + \gamma\mathbf{c}^*$. La position d'une réflexion (fondamentale ou satellite) peut s'écrire à l'aide de vecteurs de la

forme :

$$\mathbf{s} = \sum_{i=1}^n h_i \mathbf{a}_i^* \quad (1.10)$$

Dans le cas d'un cristal modulé avec une modulation simple $n = 4$, les vecteurs \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , \mathbf{a}_3^* , \mathbf{a}_4^* sont notés \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* , et \mathbf{q} . Les indices de Miller correspondant sont notés h ; k , l et m . Avec cette notation la position des réflexions de Bragg de n'importe quelle structure modulée peut être décrite à l'aide du vecteur de diffusion \mathbf{s} de la forme suivante :

$$\mathbf{s} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + \sum_{i=1}^3 m_i \mathbf{q}_i \quad (1.11)$$

La Figure 1.7 montre un exemple d'indexation des réflexions dans le cas d'une modulation à une dimension en utilisant la notation décrite précédemment.

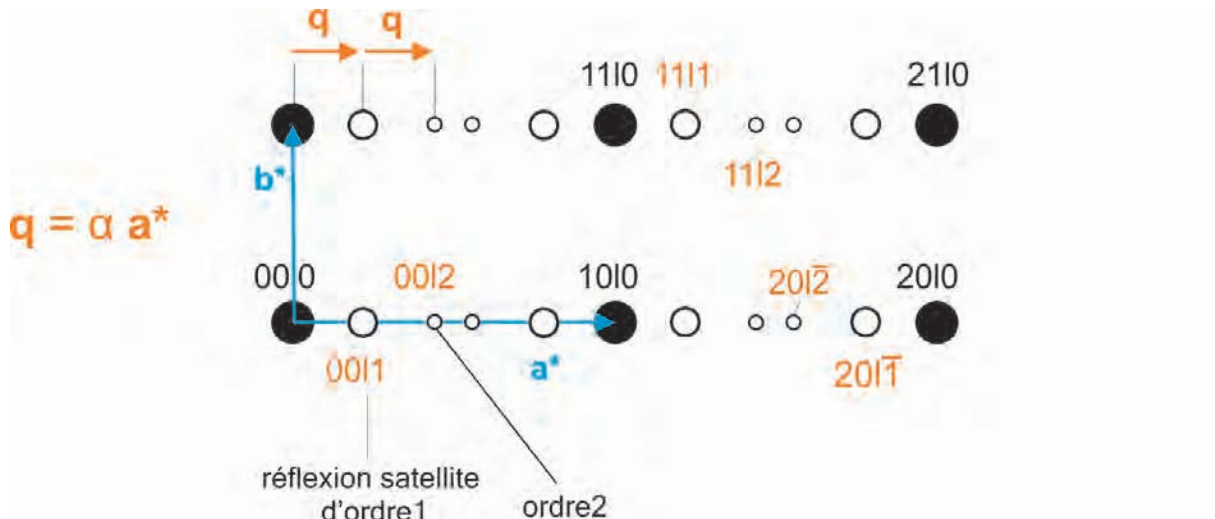


FIGURE 1.7 – Schématisation d'un réseau réciproque avec une modulation à une dimension définie par un vecteur de modulation tel que $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^*$.

Les phases modulées peuvent être classées en deux catégories selon le rapport entre la périodicité de la structure de base et celle de la modulation. Si le rapport λ/Λ est irrationnel on parlera de phases modulées incommensurables. Cela correspond à un vecteur \mathbf{q} dans l'espace réciproque dont au moins une des composantes est irrationnelle. Dans le cas contraire, si le rapport entre les deux périodicités est rationnel (composantes de \mathbf{q} toutes rationnelles) on parlera de phases modulées commensurables. Ces derniers cas sont généralement appelés des sur-structures et peuvent être considérés comme des phases

cristallines classiques.

Dans la suite de ce manuscrit, nous étudierons des phases modulées en (3+1) dimensions dont le vecteur \mathbf{s} sera de la forme :

$$\mathbf{s} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q} \quad (1.12)$$

Les réflexions fondamentales seront notées $hkl0$ et les réflexions satellites $hklm$ ($m \in \mathbb{Z}$).

1.2.2 Formalisme de superspace

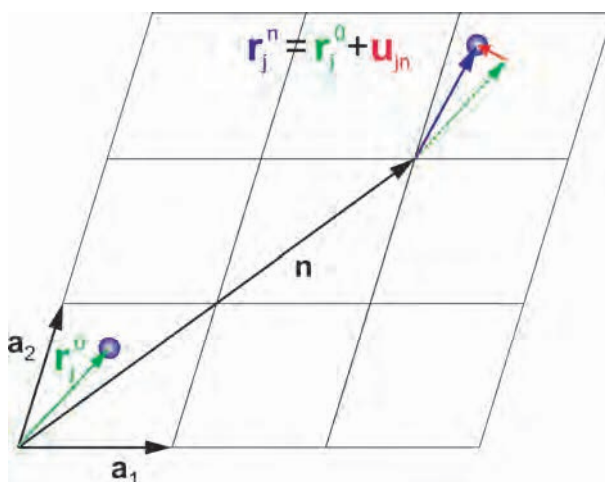


FIGURE 1.8 – Relation entre la position d'un atome j dans la maille moyenne et dans une maille n

Pour décrire un cristal présentant une modulation il faut faire appel à des groupes d'espace d'ordres supérieurs à (3+n) dimensions (ou groupe de superspace) pour lesquels les dimensions supérieures à 3 correspondent à des dimensions non physiques dites internes. Ce formalisme a été développé par De Wolff, Janner et Janssen [48–50]. Dans cette approche le réseau direct et le réseau réciproque sont considérés dans un nouvel espace de dimensions supérieures (3+n)d ($1 \leq n \leq 3$) où la structure du super cristal est de nouveau périodique. Une coordonnée interne \bar{x}_4 intervient dans les fonctions périodiques pour décrire les déplacements ou les occupations modulées. Elle s'assimile à la phase des fonctions périodiques représentant les déplacements notés $\mathbf{u}_{j,n}$ par rapport aux positions moyennes dans le cas d'une modulation displacive (Figure 1.8 et 1.9 b) ou, aux variations de population par rapport aux occupations moyennes dans le cas d'une modulation de l'occupation (Figure 1.10). La construction du super réseau est expliquée brièvement sur

la Figure 1.9 a. Nous considérons le cas d'une phase en (3+1) dimensions ; l'espace réciproque R^{3*} est représenté par un axe horizontal. Dans un premier temps, une direction représentée par le vecteur \mathbf{e}_4^* , orthogonale à R^{3*} est introduite. Les droites de directions $\mathbf{e}_4^* + \mathbf{q}$ passant par les réflexions principales sont tracées et les réflexions satellites sont projetées sur celles-ci. Cette géométrie permet de séparer les périodicités de la structure moyenne et celle de la perturbation. Grâce à ce nouvel espace de dimension supérieure, on retrouve la périodicité nécessaire à l'étude de la structure.

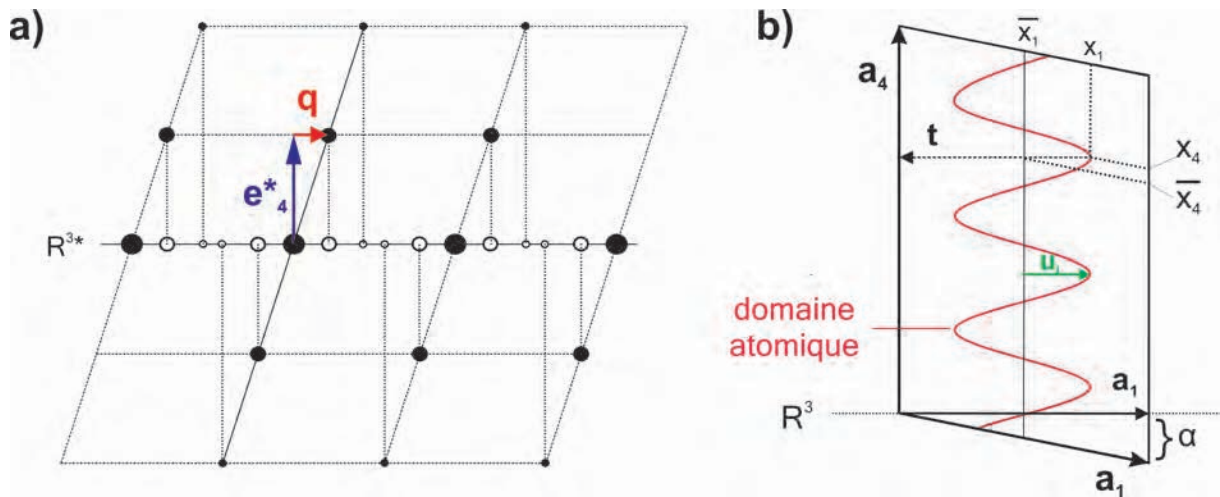


FIGURE 1.9 – a) Reconstruction d'un réseau réciproque périodique à (3+1) dimensions. b) Représentation de la super-maille en (3+1)d. Dans cet exemple, le domaine atomique est affecté par une modulation displacive, sa position moyenne est définie par \bar{x}_1 et le vecteur de déplacement \mathbf{u}_j . Ici, le vecteur de modulation vérifie $\mathbf{q} = \alpha \mathbf{a}^*$.

A partir de ce superspace réciproque périodique à (3+1) dimensions et des relations de normalisation : $\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^* = 1$ si $i = j$, et $\mathbf{a}_i^* \cdot \mathbf{a}_j^* = 0$ si $i \neq j$, le réseau direct est obtenu avec pour vecteur de base $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3, \mathbf{a}_4)$ exprimé suivant les équations vectorielles où α, β, γ sont les composantes selon $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ et \mathbf{c}^* du vecteur de modulation \mathbf{q} .

$$\mathbf{a}_1 = \mathbf{a} - \alpha \mathbf{e}_4 \quad (1.13)$$

$$\mathbf{a}_2 = \mathbf{b} - \beta \mathbf{e}_4 \quad (1.14)$$

$$\mathbf{a}_3 = \mathbf{c} - \gamma \mathbf{e}_4 \quad (1.15)$$

$$\mathbf{a}_4 = \mathbf{e}_4 \quad (1.16)$$

La position d'un atome j affecté par une modulation displacive évolue d'une maille à l'autre. La position moyenne de cette atome j est invariante dans la structure de base et

peut être décrite par un vecteur \mathbf{r}_j^0 ($\mathbf{x}_j^0, \mathbf{y}_j^0, \mathbf{z}_j^0$) (Figure 1.8). Si on se place dans une maille repérée par le vecteur \mathbf{n} , la position moyenne est donnée par le vecteur $\mathbf{r}_{j,n}^0 = \mathbf{n} + \mathbf{r}_j^0$. Dans la structure modulée, la position réelle de l'atome j est donnée à l'aide du vecteur :

$$\mathbf{r}_{j,n} = \mathbf{r}_{j,n}^0 + \mathbf{u}_{j,n} = \mathbf{n} + \mathbf{r}_j^0 + \mathbf{u}_{j,n} \quad (1.17)$$

Où $\mathbf{u}_{j,n}$ représente le déplacement par rapport à la position moyenne ($\mathbf{r}_{j,n}^0$) pour la maille n . Ce déplacement peut être modélisé par un développement en série de Fourier d'ordre l (souvent associé à l'ordre des réflexions satellites observées).

$$u_{j,n} = \sum_l \mathbf{U}_{j,l} \sin[2\pi l \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{j,n}^0 + \psi_{j,l}] = \sum_l \sum_{i=1}^3 \mathbf{U}_{j,l,i} \sin[2\pi l \bar{x}_{j,4} + \psi_{j,l,i}] \mathbf{a}_i \quad (1.18)$$

$$\text{ou } u_{j,n} = \sum_l \mathbf{A}_{j,l} \cos[2\pi l \bar{x}_{j,4}] + \sum_l \mathbf{B}_{j,l} \sin[2\pi l \bar{x}_{j,4}] \quad (1.19)$$

Avec :

$$n = \sum_{i=1}^3 n_i \mathbf{a}_i, \quad \mathbf{r}_j^0 = \sum_{i=1}^3 x_{j,i}^0 \mathbf{a}_i, \quad \mathbf{r}_{j,n}^0 = \sum_{i=1}^3 (n_i + x_{j,i}^0) \mathbf{a}_i, \quad \text{et } \bar{x}_{j,4} = \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{j,n}^0,$$

$i = 1, 2, 3$ pour les coordonnées x, y et z ,

l : l'ordre de l'harmonique,

$U_{j,l,i}$ et $\psi_{j,l}$: l'amplitude et la phase de la modulation pour l'harmonique l et l'atome j lorsque celle-ci est exprimée à l'aide d'une somme de fonctions sinusoïdales.

$A_{j,l}$ et $B_{j,l}$ sont les amplitudes de la modulation pour un atome j lorsque celle-ci est exprimée à l'aide d'une somme de fonctions cosinusoïdales ou sinusoïdales.

Le facteur de structure correspondant à un cristal qui présente une modulation displacive doit prendre en compte l'ensemble des mailles et non plus seulement la maille élémentaire. Il s'écrit alors sur la base de l'équation 1.22 :

$$F_{hklm}(\mathbf{s}) = \sum_{nj} f_j(\mathbf{s}) \exp(i2\pi \mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{n,j}) \quad (1.20)$$

De la même façon, dans le cas d'une modulation affectant l'occupation des sites, l'occupation notée $P_{j,n}$ de l'atome j dans la maille n peut s'exprimer de la façon suivante :

$$P_{j,n} = P_0 \sum_l \mathbf{A}_{j,l} \cos[2\pi l \bar{x}_{j,4}] + \sum_l \mathbf{B}_{j,l} \sin[2\pi l \bar{x}_{j,4}] \quad (1.21)$$

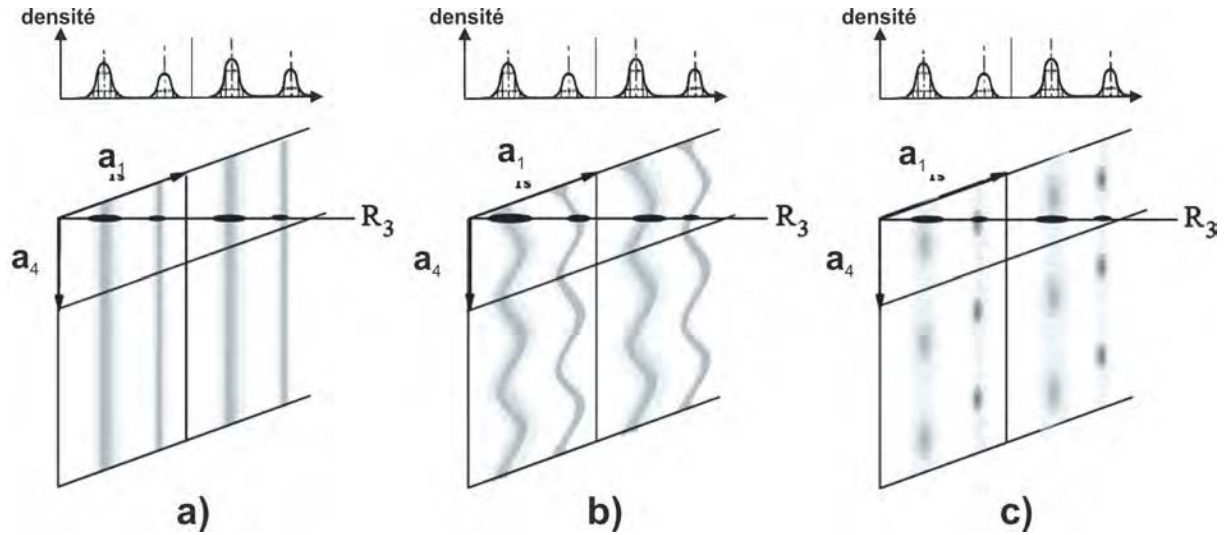


FIGURE 1.10 – Représentation de la densité des structures dans R_3 dans les cas a) d'un cristal non modulé, b) d'un cristal avec un modulation displacive et, c) d'un cristal avec une modulation de l'occupation. Le haut de la figure représente une section transversale de la densité (Schéma tiré de Wolff (1974) [48]).

Et le facteur de structure correspondant :

$$F_{hklm}(\mathbf{s}) = \sum_{nj} \exp(i2\pi\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{n,j}) \int_0^1 f_j(\mathbf{s}) \cdot \exp(i2\pi m s) \cdot ds \quad (1.22)$$

avec $f_j(\mathbf{s})$ une fonction continue et périodique de l'espace (3+1)d représentant la distribution de l'atome j sur son site.

Les expressions de déplacement et d'occupation données en exemple utilisaient des fonctions de type sinusoïdales. Il arrive que d'autres fonctions mathématiques soient nécessaires pour les modéliser. Par exemple, les déplacements atomiques peuvent être décrits par des fonctions en dents de scie ou zigzag. L'occupation des sites, quant à elle, peut être décrite par une fonction créneau. Ces trois fonctions en dents de scie, zigzag et créneaux sont définies selon la 4^{ème} dimension x_4 par leur domaine d'existence Δ , leur pente (pour les fonction dents de scie et zigzag) et leur centrage x_4^0 (Figure 1.11).

1.2.3 Le cristal réel

A partir de la description du super cristal avec l'approche en (3+1) dimensions il est nécessaire de revenir à la structure réelle du cristal pour décrire la position des atomes. Le cristal réel correspond à une section perpendiculaire du super-cristal par l'espace physique

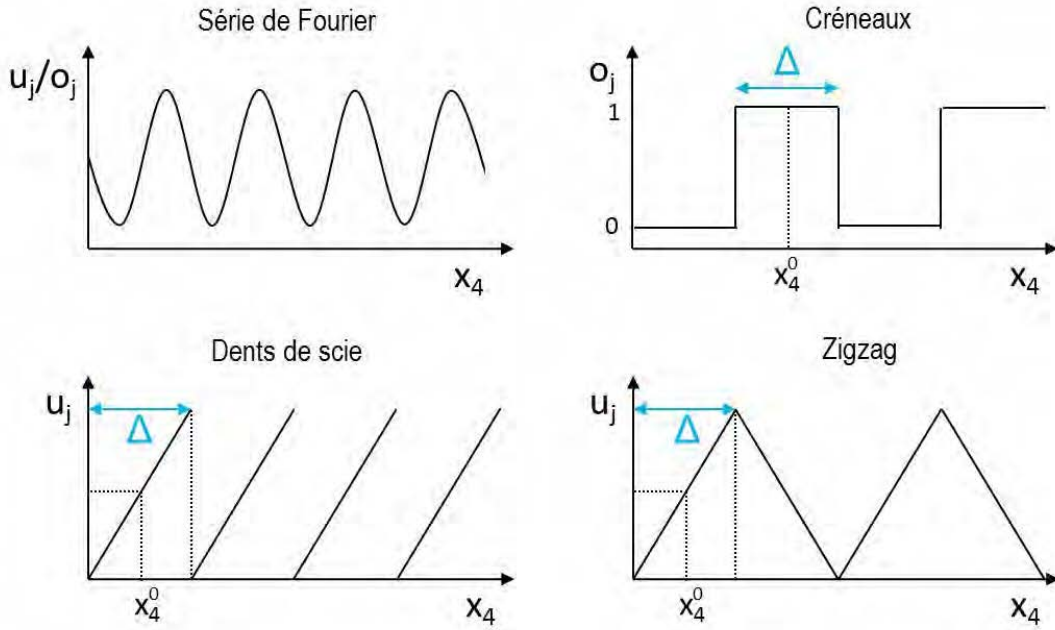


FIGURE 1.11 – Exemples de fonctions mathématiques permettant de modéliser le déplacement (u_j) et l'occupation (o_j) des atomes dans la super-maille.

à t sections constantes. t représentant la projection de la dimension x_4 du super espace dans l'espace réel tel que :

$$t = x_{4,j} - \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j^0 \quad (1.23)$$

avec $x_{4,j}$ la coordonnées de l'atome j dans la dimension du super-espace, \mathbf{q} le vecteur de modulation et, \mathbf{r}_j^0 le vecteur qui définit la position de l'atome j dans la structure moyenne.

Les positions atomiques pour le cristal réel peuvent être lues sur l'axe t représentant l'espace physique ou la super-maille. Chaque position atomique physique se trouve sur le domaine atomique considéré, espacée de la composante α du vecteur de modulation \mathbf{q} selon la direction \mathbf{a}_4 (Figure 1.12).

1.2.4 Symétrie et groupe de super-espace

Dans le superspace, la notion de symétrie et de groupe d'espace peut être généralisée. Ces généralisations sont indispensables si l'on souhaite décrire le super-cristal. Une opération de symétrie notée s dans le super-espace transforme sans déformation un objet en lui-même. L'expression générale d'un opérateur de symétrie s à (3+1) dimensions est

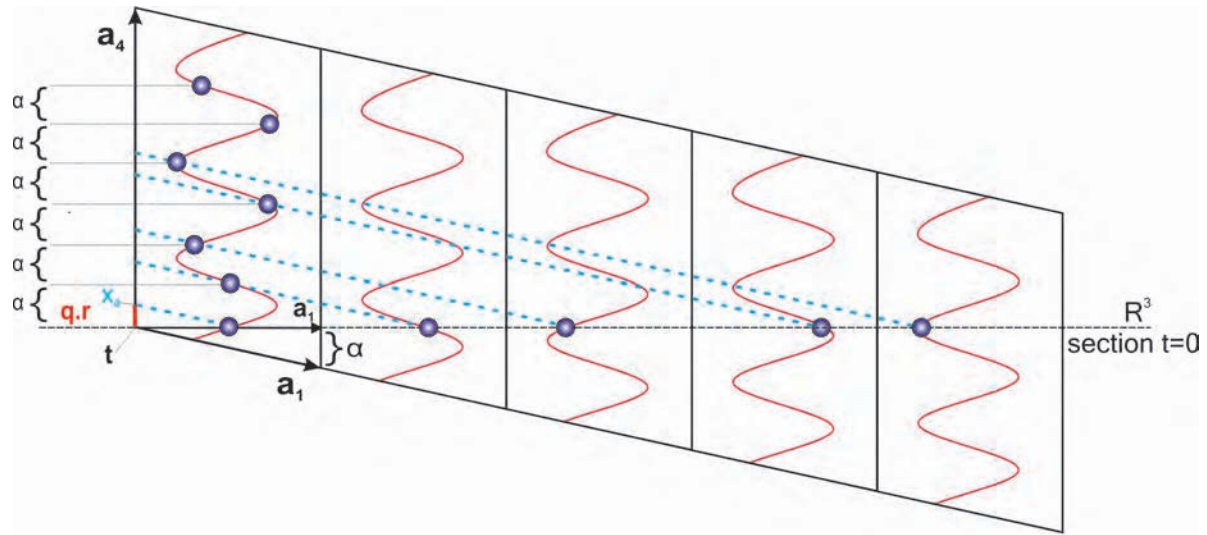


FIGURE 1.12 – Représentation de n super mailles à $(3+1)$ dimensions du réseau direct et visualisation d'une section $t = 0$ de l'espace physique réel.

défini suivant la matrice suivante :

$$s = \underbrace{\begin{pmatrix} \Gamma_{\mathbf{E}} & \mathbf{0} \\ \Gamma_{\mathbf{M}} & \epsilon \end{pmatrix}}_{\text{rotationnelle}} + \underbrace{\begin{pmatrix} \tau_{\mathbf{E}} \\ \tau_{\mathbf{I}} \end{pmatrix}}_{\text{translatoire}} \quad (1.24)$$

La première ligne (éléments rouges) est la partie dite externe ; elle correspond aux opérations de symétries qui agissent sur la structure moyenne. Elle est composée d'une matrice (3×3) notée $\Gamma_{\mathbf{E}}$ et d'une opération de translation $\tau_{\mathbf{E}}$. Elle transforme un atome (x, y, z) de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{13} \\ a_{21} & \dots & a_{23} \\ a_{31} & \dots & a_{33} \end{pmatrix}}_{\Gamma_{\mathbf{E}}} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \tau_{\mathbf{E}} \quad (1.25)$$

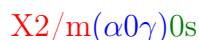
La deuxième ligne (éléments bleus) est appelée partie interne. Elle agit sur les phases des fonctions de modulation. La composante rotationnelle $\Gamma_{\mathbf{M}}$ est nulle dans le cas où le vecteur de modulation ne présente pas de composante rationnelle. La façon dont le vecteur

de modulation \mathbf{q} est transformé par l'opération de symétrie Γ_E est exprimée par la valeur de ϵ qui ne peut prendre que les valeurs ± 1 correspondant aux opérations d'identité et d'inversion. La composante de translation selon \mathbf{a}_4 notée τ_l est indépendante de l'origine. Si $\epsilon = 1$, les valeurs possibles pour τ_l sont les suivantes : $0, \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{3}, \pm \frac{1}{4}, \pm \frac{1}{6}$ (modulo un entier) symbolisées respectivement par $0, s, t, q$ et h . Si $\epsilon = -1$, alors il existe un autre choix d'origine pour lequel $\tau_l = 0$.

Le groupe de superespace est donc défini à partir de la classe de Bravais du cristal modulé et par les translations non primitives éventuelles qui lui sont associées. On retrouve donc dans l'ordre de notation :

- les centrages P, A, B, C, F, R ou X (où X correspond à un centrage agissant sur la 4^{eme} dimension) et les opérateurs de symétrie de la structure moyenne suivent la notation de Herman-Mauguin (en rouge dans l'exemple).
- les composantes du vecteur de modulation entre parenthèse (en bleu dans l'exemple)
- Les déplacements intrinsèques associées aux éléments de symétrie sur la 4^{eme} dimension et représentés par une valeur de τ par élément de symétrie (en vert).

Par exemple :



Pour les structures (3+1)d, il existe 755 groupes de superespaces référencés par H. T. Stokes [51]. La démarche à suivre pour déterminer le groupe de superespace associé à un cristal modulé est détaillé dans la littérature [50].

1.3 Résolution structurale à partir de données de diffraction

1.3.1 L'algorithme de charge-flipping

La seule information à laquelle nous avons accès à partir des clichés de diffraction est celle sur les intensités des réflexions, autrement dit sur le module du facteur de structure. Or, c'est la phase qui contient l'information la plus importante sur les positions atomiques et qui est donc indispensable à la résolution structurale (Figure 1.13). On peut noter qu'à partir d'image haute résolution, il est possible d'obtenir une information sur les phases pouvant être utilisées à des fins de résolution structurale [52]. Au cours de ce travail de

thèse, nous n'avons utilisé que les intensités et nous avons dû utiliser une méthode pour retrouver les «phases perdues». Actuellement, il existe différentes méthodes qui permettent de résoudre le «problème de la phase» en cristallographie. Nous pouvons citer les exemples des méthodes directes, de la méthode de Patterson, ou du recuit simulé. Au cours de ce travail de thèse, c'est l'algorithme itératif dit de «charge flipping» qui a été utilisé. Développé dans les années 2000 [53, 54], cette approche est incluse dans le programme SUPERFLIP de résolution structurale [55]. Le principe est basé sur le fait que dans la maille, le potentiel électrostatique (ou la densité électronique dans le cas de données RX) n'est pas distribué aléatoirement. Les zones de forts potentiels correspondent aux atomes et sont entourées de zones de potentiels plus faibles mais jamais négatifs. C'est une méthode de résolution structurale *ab initio*, c'est à dire que l'algorithme ne nécessite aucune connaissance préalable du type chimique des atomes, de la composition, ni même de la symétrie du cristal.

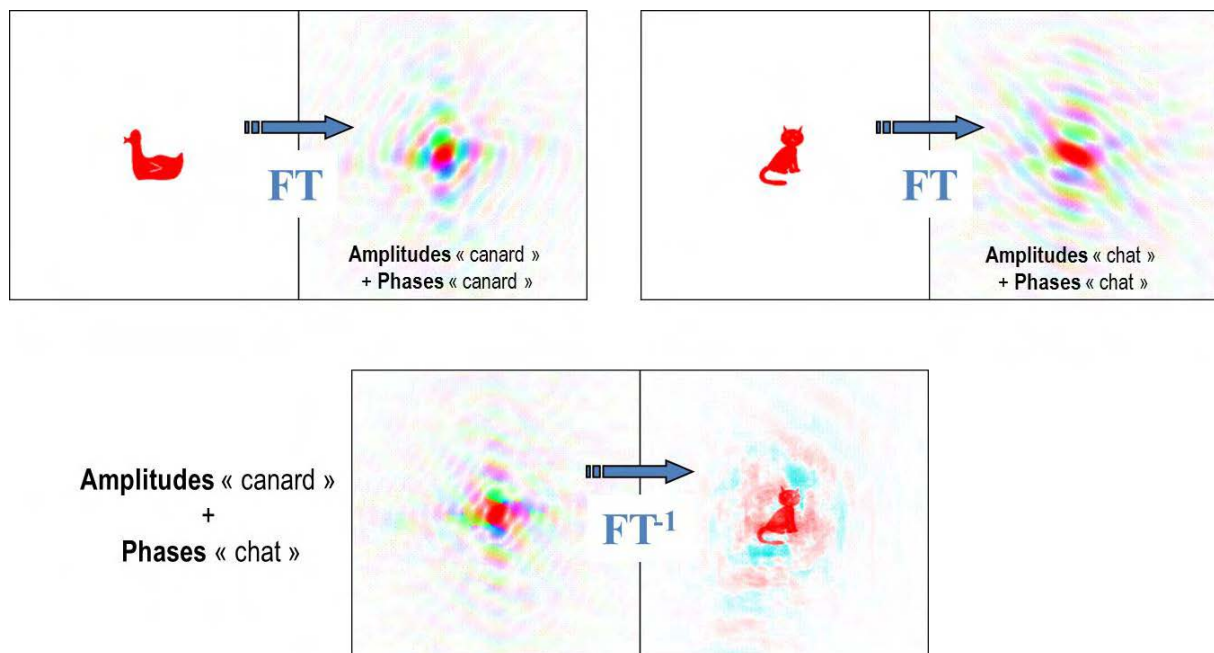


FIGURE 1.13 – A partir de la transformée de Fourier d'une image (le canard ou le chat) les informations sur les amplitudes et les phases sont extraites. En combinant les phases relatives au chat avec les amplitudes du canard, c'est majoritairement un chat qui est obtenu par une transformée de Fourier inverse. source <http://www.ysbl.york.ac.uk/~cowtan/fourier/magic.html>

Le fonctionnement de l'algorithme est résumé sur la Figure 1.14. Ce dernier est initialisé en affectant aléatoirement une phase $\Phi_{(hkl)}$ à chaque amplitude des facteurs de structure observés $|F_{(hkl)}|$. A partir de ces facteurs de structure, la carte de potentiels

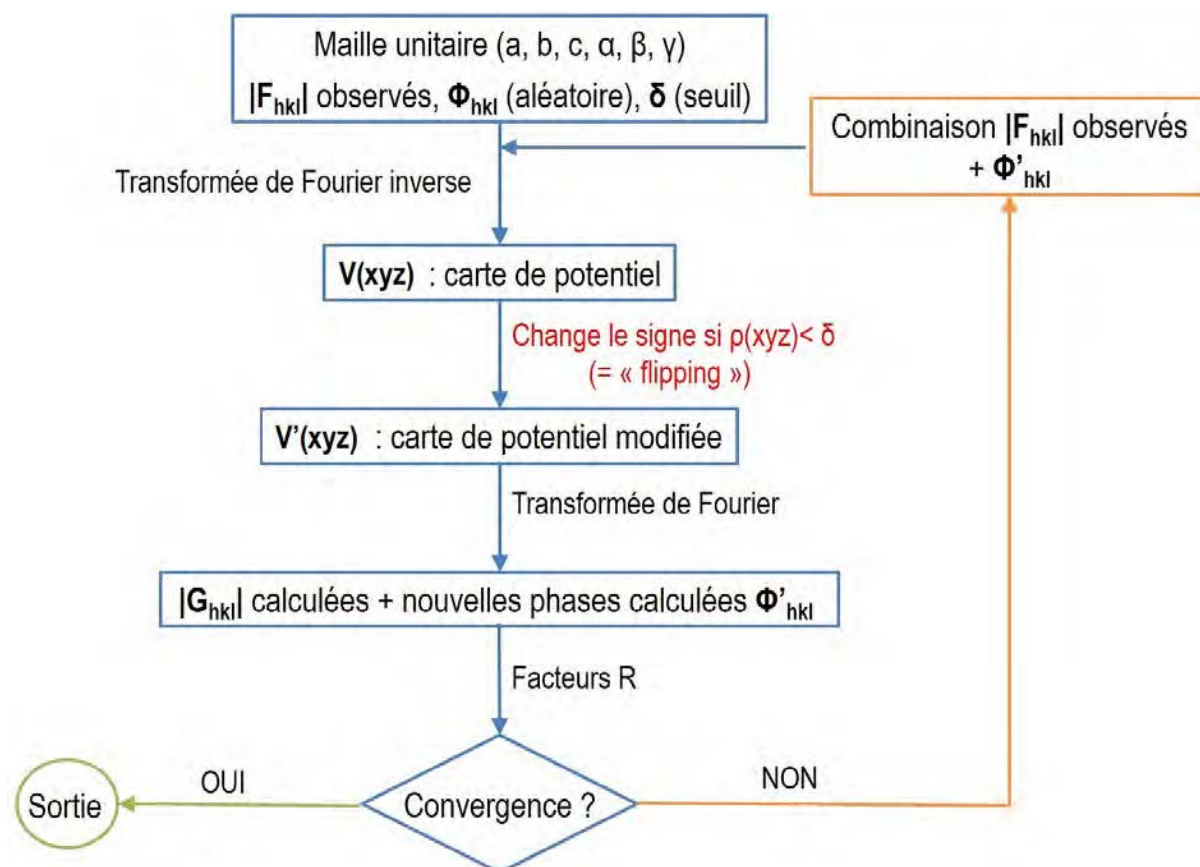


FIGURE 1.14 – Schéma de principe de l'algorithme de charge flipping

électrostatiques $V_{(xyz)}$ est calculée par une transformée de Fourier inverse. Un seuil δ est fixé à une valeur très faible et positive. L'algorithme sépare ensuite les potentiels en fonction de leur valeur. Le signe des potentiels dont les valeurs sont supérieures au seuil δ est conservé, le signe de ceux qui obtiennent des valeurs inférieures au seuil (potentiel très faiblement positifs ou négatifs) est inversé. C'est l'étape dite de «flipping». Une nouvelle carte de potentiel modifiée $V'_{(xyz)}$ est donc obtenue. Elle contient une très grande majorité de potentiel positif. Le nouveau facteur de structure temporaire $G_{(hkl)}$ est calculé (modules $|G_{(hkl)}|$ et les phases $\Phi'_{(hkl)}$) à partir de la carte de potentiel modifié. Les facteurs d'accord permettent de comparer les amplitudes calculées $|G_{(hkl)}|$ aux amplitudes observées $|F_{(hkl)}|$. Le cycle suivant combine les amplitudes observées aux phases calculées par le cycle précédent. Ces cycles sont répétés jusqu'à convergence ou lorsque le nombre de cycles prédéfinis est atteint. Le résultat de l'algorithme est une carte de potentiel finale de symétrie $P1$ qui est ensuite interprétée en terme de positions atomiques. La symétrie doit être déduite de la carte de potentiel. Notons également que le programme SUPERFLIP permet l'analyse des phases modulées incommensurables.

Cet algorithme donne des résultats stables et fonctionne même si les données sont de «faible qualité». En effet, si on associe à toutes les fortes intensités d'un jeu de données une valeur de 1 et de 0 pour les intensités faibles, un modèle structural convenable peut être atteint. Cependant, la procédure nécessite une bonne complétude des données et la portion minimale du réseau réciproque nécessaire pour avoir une information complète dépend de la symétrie du cristal.

Simultanément à cette procédure, les éléments de symétrie sont testés et un facteur d'accord leurs sont associés. Ce résultat peut être utilisé comme une aide pour la détermination des éléments de symétrie potentiellement présents dans le cristal en combinant ces informations avec celles extraites, par exemple, des sections reconstruites du réseau réciproque.

1.3.2 La diffraction électronique : c'est dynamique !

Les intensités diffractées peuvent être exploitées en considérant l'approximation cinématique classiquement utilisée par les programmes de résolution structurale. Cette approximation n'est plus valable dans les deux cas suivant :

- en diffraction des rayons X sur de très larges cristaux parfaits (cristaux monochromateurs)
- dans tous les cas de diffraction électronique quelque soit le cristal.

La principale conséquence de la forte interaction des électrons avec le potentiel électrostatique du cristal est l'apparition de phénomènes de diffraction multiple. Sur la Figure 1.15, si un faisceau incident de vecteur d'onde \mathbf{k} satisfait la condition de Bragg pour une famille de plan $\{hkl\}$ avec un angle Θ , le faisceau est alors diffracté avec le même angle Θ par ces plans. Ce faisceau diffracté \mathbf{k}' peut lui aussi satisfaire une nouvelle fois la condition de Bragg et être diffracté de nouveau. Ce processus peut avoir lieu une ou plusieurs fois en fonction de l'épaisseur du cristal étudié.

L'effet principal de la diffraction multiple sur l'allure d'un cliché de diffraction est la distribution uniforme des intensités des taches de diffraction car à chaque réflexion est associée, non plus un seul, mais plusieurs événements de diffraction. A partir d'un cliché tel que celui présenté en exemple sur la Figure 1.16 a, l'information est de mauvaise qualité puisque les intensités des réflexions sont moyennées sur tout le diagramme. Dans ce cas, la relation de proportionnalité entre les intensités observées et le carré du module du fac-

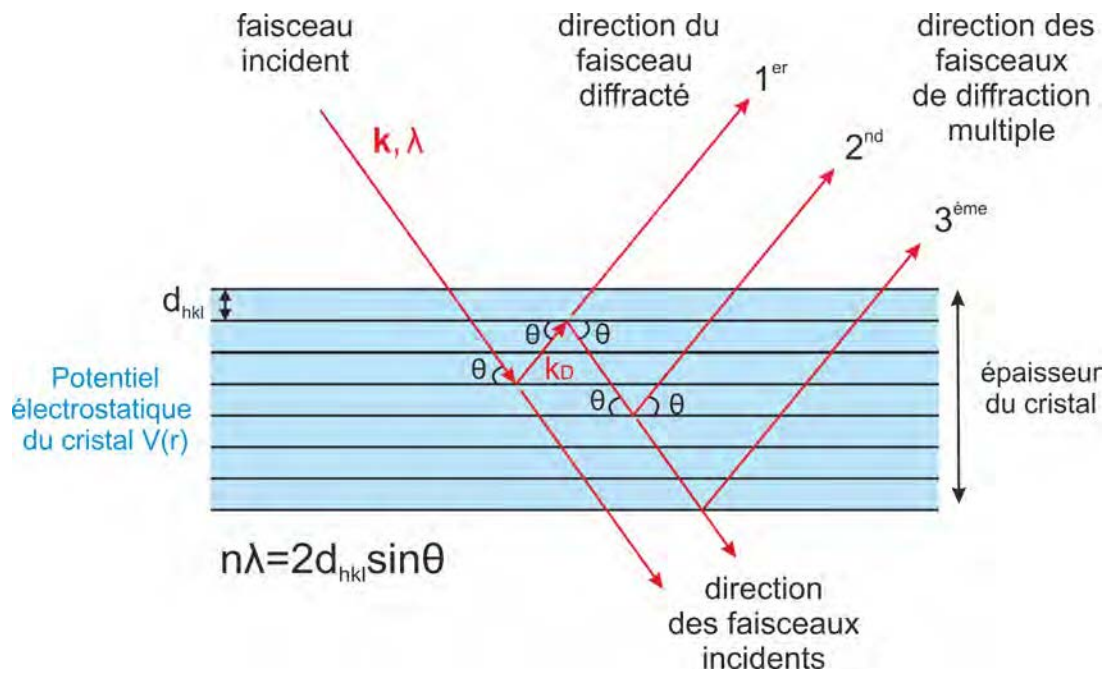


FIGURE 1.15 – Exemple de diffraction multiple illustré dans un cas d’une famille de plans $\{hkl\}$ satisfaisant la condition de Bragg pour un angle Θ .

teur de structure n’est pas vérifiée. De plus, les intensités observées sur un diagramme de diffraction sont extrêmement sensibles à d’autres facteurs tels que l’orientation ou l’épaisseur du cristal. Une faible désorientation peut être à l’origine d’une variation importante d’intensité. De la même façon, l’épaisseur joue un rôle important dans les phénomènes d’absorption qui influent également sur la valeur des intensités observées. Une autre conséquence de la diffraction multiple est la présence de réflexions normalement interdites par la symétrie du cristal. Il est alors difficile de déterminer certains éléments de symétrie.

Une conséquence directe de ces effets est une modification importante de l’allure du profil des réflexions. En conditions cinématiques, le maximum d’intensité correspond à la position exacte de la réflexion sur la sphère d’Ewald ($S_g = 0$) (Figure 1.17). Dans le cas dynamique le profil est plus complexe et, suivant l’épaisseur du cristal, la position pour laquelle S_g est égal à 0 ne correspond pas nécessairement à un maximum d’intensité. Beaucoup d’intensité et donc d’information se situe hors condition de Bragg. Sur un diagramme de diffraction en axe de zone orienté les intensités que l’on souhaite analysées sont faussées et on doit s’attendre à n’intégrer qu’une petite part du profil d’intensité de la réflexion qui ne correspondra pas forcément à son maximum d’intensité. Depuis de nombreuses années, différentes stratégies ont été utilisées pour limiter au mieux les

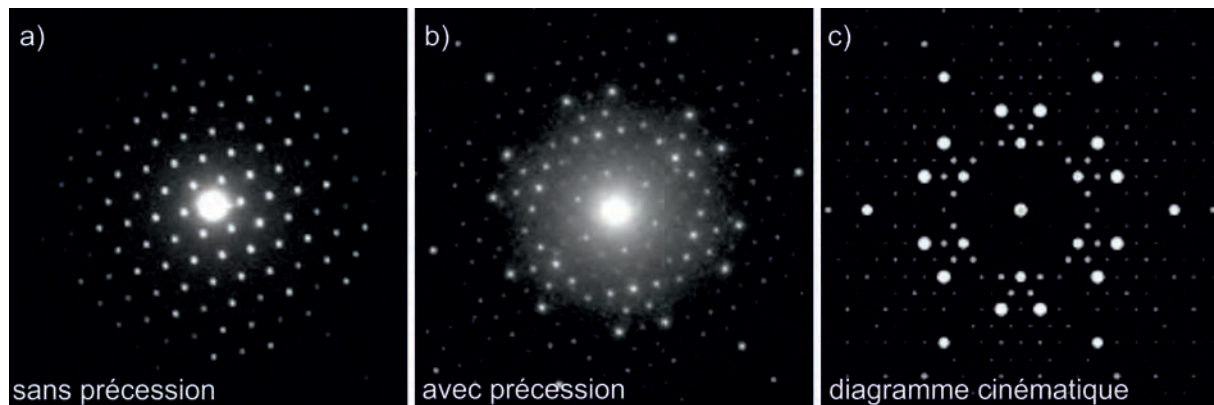


FIGURE 1.16 – Diagrammes de diffraction de la direction [111] de l’uvarovite (a) en sélection d’aire sans précession, (b) diagramme PED avec un angle de précession $\phi = 3^\circ$. (c) Diagramme cinématique calculé [56].

effets dynamiques et tendre vers des conditions cinématiques dans le but de réaliser une analyse non plus seulement qualitative des données de diffraction électroniques, mais aussi quantitative. La première méthode qui semble la plus évidente est de travailler sur des cristaux très fins pour limiter les possibilités de double diffraction. Le choix d’un cristal fin n’est cependant pas suffisant pour considérer que les conditions sont cinématiques. D’autres approches complémentaires sont basées sur le principe d’éviter l’acquisition sur des axes de zone denses, où la probabilité que les événements de diffraction multiple se produisent est la plus forte. Ce sont les principes des techniques de précession des électrons (PED) [12, 13], de la technique par rotation des électrons (RED) [21], ou de la diffraction en mode tomographie (EDT) [19, 20, 57].

Dans le cadre de cette thèse les effets dynamiques ont été diminués en combinant la technique de diffraction par précession des électrons et une acquisition en mode tomographie (PEDT).

1.4 Précession des Électrons en Mode Tomographie (PEDT)

1.4.1 La précessions des électrons

C’est en 1994 à Bristol que R. Vincent et P. Midgley ont mis au point la technique de précession des électrons (PED) offrant ainsi de nouveaux espoirs pour l’analyse quan-

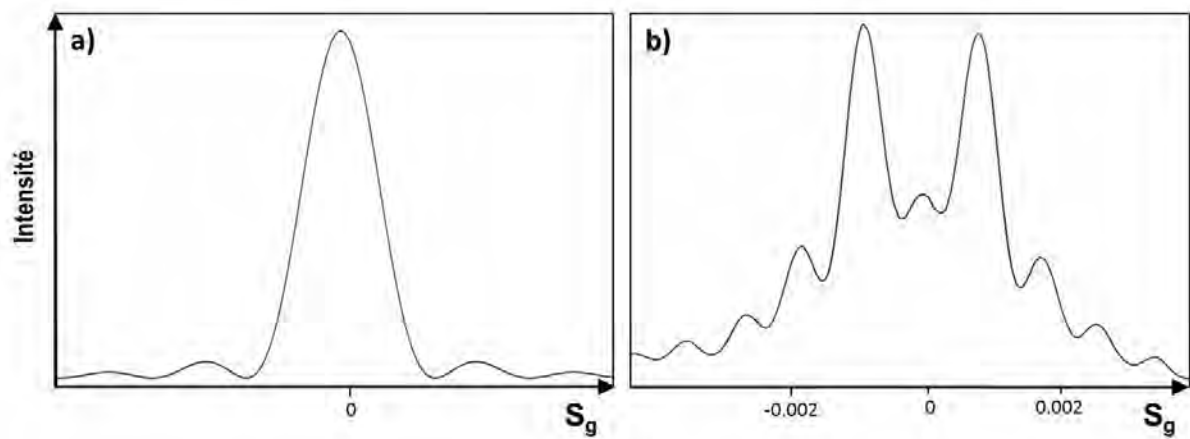


FIGURE 1.17 – «Rocking curves» $I = f(S_g)$ schématisées dans le cas de diffraction en conditions a) cinématique et b) dynamique.

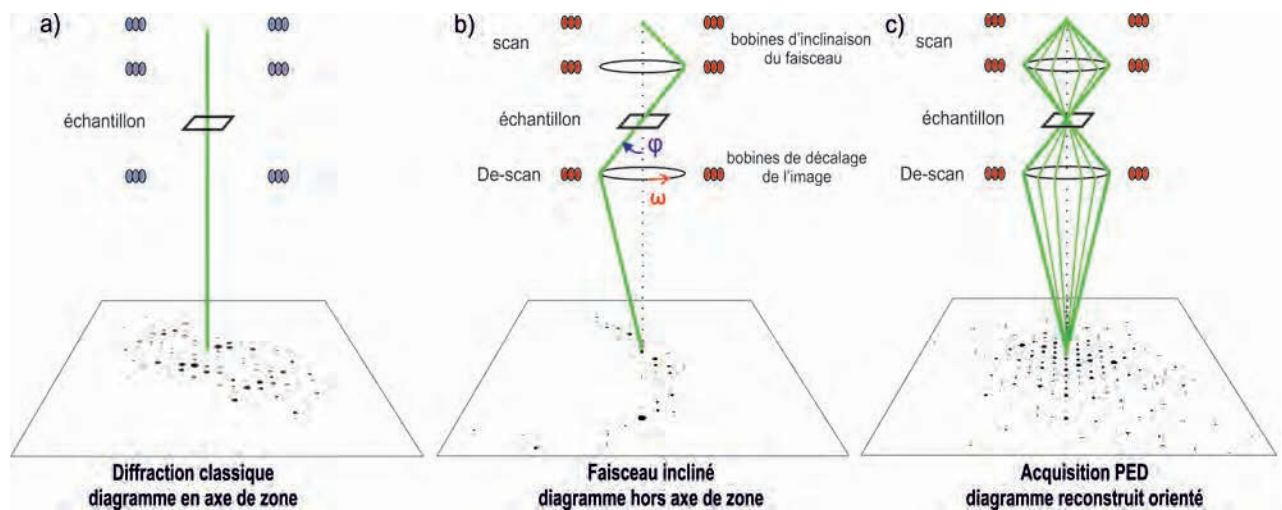


FIGURE 1.18 – a) Diagramme de diffraction en axe de zone dense enregistré sans précession avec un faisceau parallèle à l'axe optique du microscope. b) Cliché hors axe de zone correspondant lorsque le faisceau est incliné d'un angle ϕ . c) Diagramme quasi cinématique reconstruit avec une acquisition PED [Schéma d'après C.S. Own PHD thesis, Northwestern University, 2005].

titative des données de diffraction électronique. Son principe est relativement simple : il s'agit d'utiliser les déflectrices du microscope de façon à incliner et faire tourner le faisceau d'électrons autour de l'axe optique du microscope (SCAN) (Figures 1.18 et 1.19) [12, 13]. Le faisceau incident en mouvement forme un cône de demi-angle ϕ appelé angle de précession (typiquement choisi entre 1 et 3°). Pour chacune des configurations (pour chaque angle ω) du faisceau incliné, un diagramme hors axe de zone est formé en incluant uniquement les réflexions qui sont proches de la sphère d'Ewald elle aussi inclinée. Lorsque

le faisceau est ensuite précessé autour de l'axe optique, le diagramme résultant est reconstruit en sommant de façon continue les différentes contributions (Figures 1.19 b et 1.18 c). Pendant le mouvement de précession, le diagramme de diffraction évolue de façon continue en suivant le cône (SCAN). Pour pouvoir observer un diagramme de points fixes les faisceaux diffractés doivent subir le De-SCAN.

Les avantages de cette technique sont :

- la diminution des effets dynamiques : cette approche permet notamment de diminuer la présence de réflexions normalement interdites par la symétrie du cristal et souvent présentes sans précession. Les éléments de symétrie peuvent donc être déterminés avec plus de fiabilité.
- l'intégration du profil d'intensité des réflexions (Figure 1.19 c) : en utilisant la précession, les réflexions ne sont pas seulement coupées par la sphère d'Ewald pendant l'acquisition mais balayées (intégrées) sur toute une zone de l'espace réciproque (zone bleue sur la Figure 1.19 c). Ainsi, pour une réflexion donnée l'intensité observée sur le diagramme reconstruit rendra mieux compte de l'intensité réelle.
- l'augmentation de la résolution. Par exemple pour un angle de précession de 3° les réflexions les plus éloignées du faisceau transmis correspondent à une distance de $0,25 \text{ \AA}$ mais il suffit d'un angle assez faible pour augmenter considérablement le nombre de réflexions à grand angle et donc la résolution.
- la diminution de la sensibilité des intensités diffractées aux variations locales d'épaisseur, aux effets de désorientation, et à la courbure de la sphère d'Ewald.
- Application en axe de zone orienté : il est possible d'enregistrer les zones de Laue d'ordre supérieur (HOLZ) ce qui donne des informations en 3 dimensions partielles à partir d'un seul cliché. Dans certain cas les informations contenues dans la FOLZ sont importantes pour la détermination des éléments de symétrie (miroir avec glissement, centrage, etc) [58]. En revanche, si l'angle de précession utilisé est trop élevé il peut y avoir superposition entre les zones de Laue d'ordre 0 et d'ordre 1 (ZOLZ et FOLZ). Cette situation n'est pas souhaitée car dans ce cas, les intensités mesurées sont faussées.

Les expériences de précession sont possibles grâce au module de précession Digistar de Nanomegas équipant les microscope JEOL JEM 2010 et Tecnai FEI G2 (Figure 1.20).

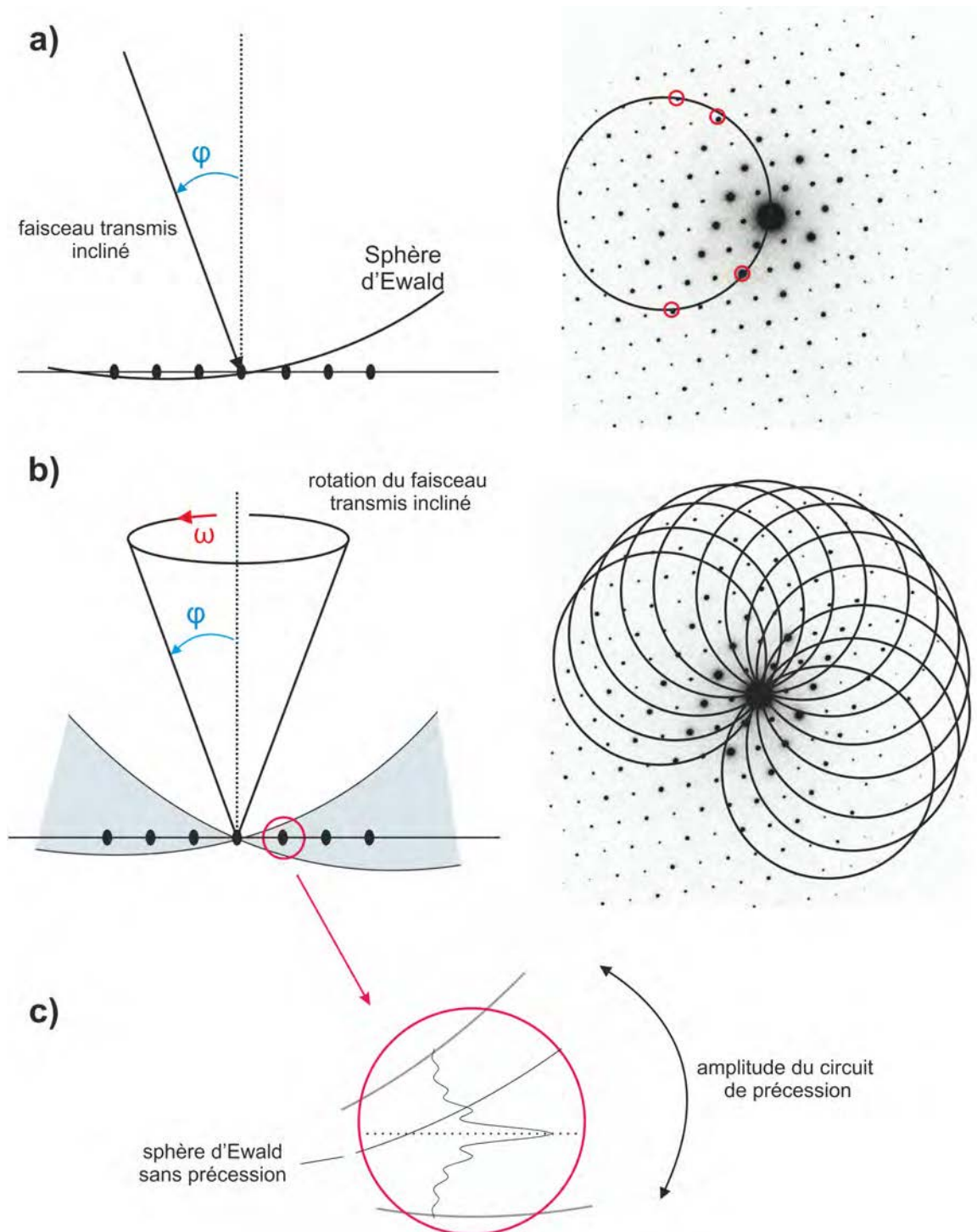


FIGURE 1.19 – Schéma de principe de la précession des électrons. a) Le faisceau d'électrons est incliné d'un angle ϕ par rapport à l'axe optique. Pour un angle ω donné de rotation autour de l'axe optique, le diagramme hors axe de zone n'est constitué que des réflexions (en rouges) qui coupent la sphère d'Ewald dans cette configuration. b) Le faisceau incliné suit une rotation autour de l'axe optique et le diagramme résultant correspond à la somme continue de toutes les contributions suivant ω . La zone indiquée en bleu montre l'amplitude du mouvement de précession qui permet de mieux couvrir l'ensemble du profil d'intensité des réflexions. c) Agrandissement du profil d'intensité d'une réflexion couverte par le mouvement de précession.



FIGURE 1.20 – Module de précession DIGISTAR de Nanomegas.

1.4.2 Le mode Tomographie

Une acquisition en mode tomographie (EDT = Electron Diffraction Tomography) suit le principe du cristal tournant en diffraction des rayons X sur monocristal en effectuant la collecte séquentielle d'une série de clichés de diffraction sur un cristal non aligné sur la plus grande gamme angulaire possible. L'inclinaison du cristal est faite par une rotation du goniomètre (tilt x du microscope) avec un pas constant (Δx). Cette technique proposée en 2007 par le groupe de U. Kolb [19, 20] offre deux avantages : le premier est de diminuer les effets dynamiques en enregistrant des clichés hors axes de zone denses et le second est d'acquérir un maximum de clichés pour améliorer la complétude du jeu de données. En fonction de la gamme angulaire accessible avec le microscope, il est possible de reconstruire une bonne partie du réseau réciproque en 3 dimensions. La partie non enregistrée est appelée le «cône manquant» (Figure 1.21).

Entre chaque acquisition, et après chaque nouvelle rotation, il est nécessaire de corriger la dérive du cristal. Cette étape peut se faire manuellement ou de façon automatique lorsque c'est possible par une procédure en mode image qui permet de reconnaître le mouvement du cristal et de le corriger [19, 20]. En moyenne, un jeu de données contient une centaine de clichés (pour une rotation de environ $\pm 50^\circ$ par pas de 1°) et le temps nécessaire à l'acquisition est très variable en fonction du degré d'automatisation de la procédure (15-90 min). Les avancées les plus récentes (Ultrafast Tomography) [59] concernent l'automatisation de l'acquisition pour adapter la technique aux composés sensibles sous le faisceau d'électrons (composés organiques, MOFs, minéraux hydratés, etc...) qui ne peuvent pas résister suffisamment longtemps pour une collecte manuelle [59].

En combinant la technique de diffraction par précession des électrons avec une acqui-

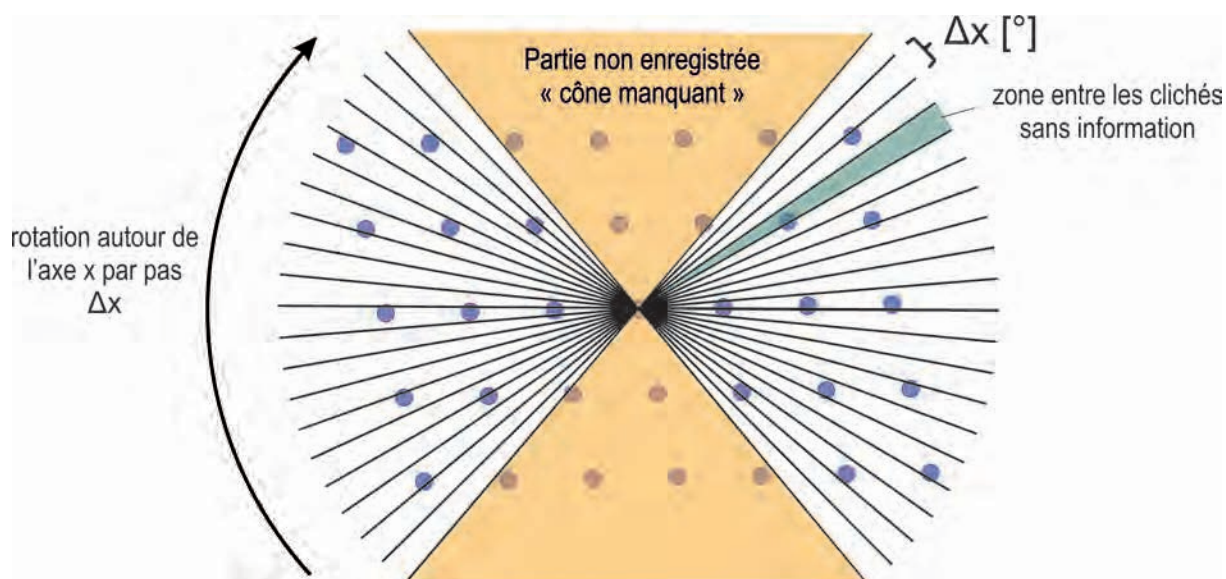


FIGURE 1.21 – Schéma du principe de l'acquisition de données de diffraction électronique avec le mode tomographie (EDT).

sition en mode tomographie (PEDT), le réseau réciproque est reconstruit de façon plus complète puisque les réflexions sont balayées entre les clichés par le mouvement du cône de précession en plus de la série de clichés sur toute une gamme angulaire (Figure 1.22). Les zones d'informations manquantes situées entre les pas de l'acquisition sont ainsi comblées. L'angle de précession doit donc être choisi de façon à permettre un bon recouvrement entre les clichés. Les conditions quasi-cinématiques atteintes par cette procédure ont permis la détermination de structures dans différents domaines de la cristallographie : en chimie inorganique et en pharmacologie [25–28], dans l'étude de matériaux mésoporeux [29, 30], d'organo-métalliques [60], de phases modulées [31, 32], de films minces [61] ou plus généralement de nouveaux matériaux [44, 62–65].

1.4.3 Acquisition des données PEDT

Pendant cette thèse, les acquisitions PEDT ont été réalisées sur trois microscopes différents pour lesquels la procédure est plus ou moins automatisée.

- Procédure automatisée sur le Philips CM120 ($U_{\text{accélération}}=120\text{kV}$, LaB_6) équipé d'un module de précession Digistar de Nanomegas et d'une caméra CCD latérale Olympus Veleta (14 bit) placée en position latérale. L'inclinaison du porte-objet est automatisée et la plage angulaire accessible est de $\pm 55^\circ$. La position du cristal a été vérifiée tous les deux degrés pendant l'acquisition et modifiée si besoin pour

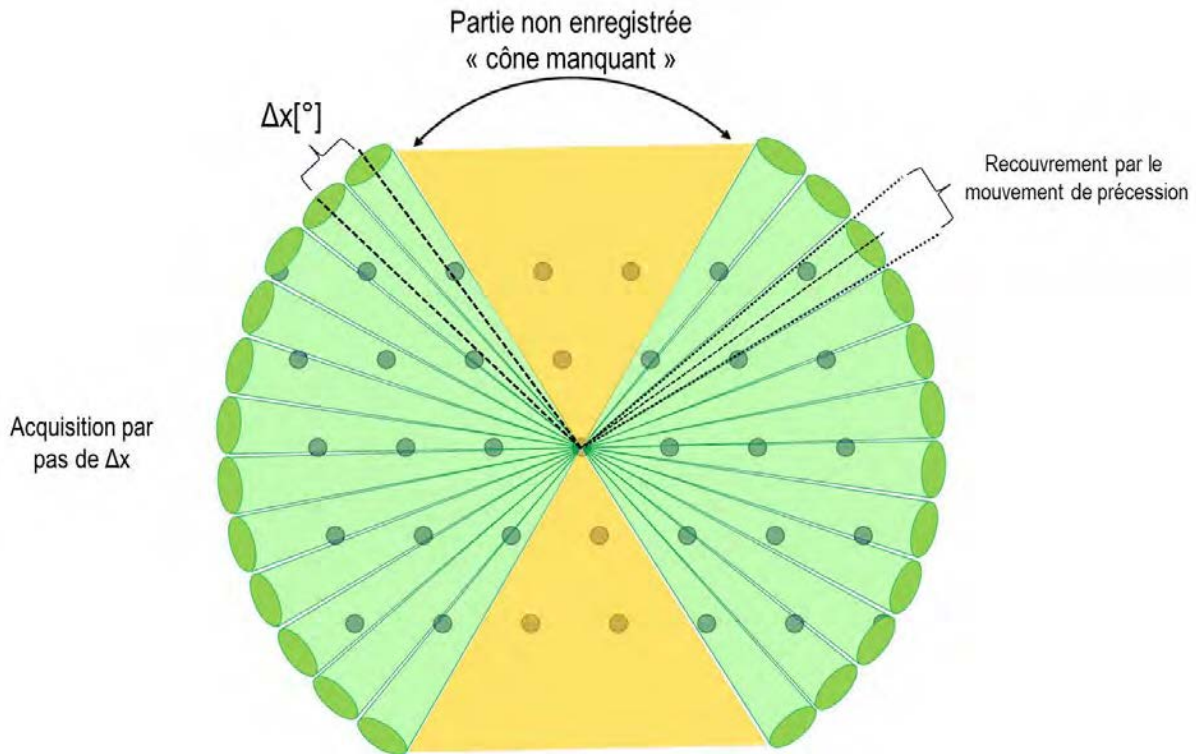


FIGURE 1.22 – Schéma du principe de l'acquisition de données PEDT

garder le cristal dans le faisceau (Institut de Physique, Prague). Le temps nécessaire pour une acquisition complète sur un cristal est d'environ 25 minutes.

- Procédure semi-automatique sur le JEOL JEM 2010 ($U_{\text{accélération}} = 200 \text{ kV}$, LaB_6) équipé d'un module de précession Digistar de Nanomegas et d'une caméra CCD Gatan ORIUS 200D (16 bit) placée en position latérale. L'inclinaison du porte-objet est automatisée avec une plage angulaire de $\pm 55^\circ$. La position du cristal est ajustée manuellement à chaque rotation du goniomètre pour le ramener dans la zone sélectionnée (CRISMAT, Caen). La durée nécessaire à l'acquisition d'une centaine de clichés est entre 40-60 minutes pour les échantillons de poudre et d'environ 90 minutes sur un échantillon de film mince.
- Procédure manuelle sur le FEI Tecnai G2 30 ($U_{\text{accélération}} = 300 \text{ kV}$, LaB_6) équipé d'un module de précession Digistar de Nanomegas et d'une caméra CCD ORIUS Ultrascan (16 bit) de Gatan placée sous l'écran (CRISMAT, Caen). La pièce polaire étant adaptée à l'imagerie, la gamme angulaire accessible est de $\pm 30^\circ$. La procédure d'acquisition est entièrement manuelle.

Dans chaque cas, les données ont été recueillies sur la plus grande plage angulaire accessible pour avoir l'information en trois dimensions du réseau réciproque la plus complète possible. Dans les cas des acquisitions sur les préparations de films minces, la procédure est entièrement manuelle car la correction de la dérive demande davantage de temps et de soins en raison du manque de repère visuel.

1.4.4 Un œil sur la technique RED = Rotation Electron Diffraction

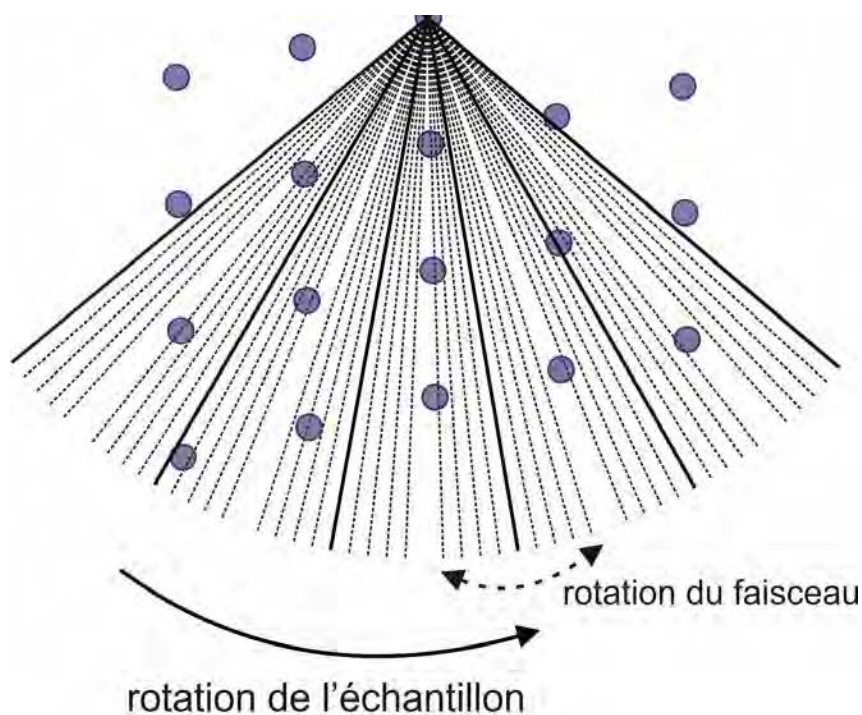


FIGURE 1.23 – Schéma de principe de la technique de diffraction par rotation des électrons.

Une autre méthode d'acquisition visant à collecter le plus de réflexions possible existe. Elle a été mise au point en 2010 par Zhang. et al., [21] à Stockholm. Pendant la collecte des données, le faisceau d'électrons est incliné par rapport au cristal immobile à l'aide des bobines électromagnétiques du microscope (Figure 1.23). Les pas d'inclinaison du faisceau pouvant être inférieurs à $0,005^\circ$ sur une gamme angulaire de $\pm 3^\circ$ ou $\pm 5^\circ$ en fonction du microscope. Pour collecter des données en 3 dimensions, la méthode RED combine l'inclinaison du faisceau avec une rotation du goniomètre. De la même façon que pour une acquisition PEDT, le cristal n'est pas aligné pour l'acquisition. Dans un premier temps, une série de clichés est enregistrée sur la gamme d'inclinaison du faisceau

permise avec un pas constant (choisi par l'utilisateur). Le cristal est fixe pendant cette étape. Il est ensuite incliné par une rotation du goniomètre et une nouvelle série est collectée. La procédure est répétée jusqu'à la rotation limite du goniomètre. Le nombre de clichés du jeu de données peut aller de plusieurs centaines à quelques milliers et dépend des pas choisis pour la rotation du faisceau et du goniomètre. Le réseau réciproque peut être reconstruit et les intensités intégrées à partir d'un logiciel spécifique. Cette méthode permet également de diminuer les effets dynamiques en restant hors axe de zone dense et la rotation du faisceau permet de façon concomitante d'avoir une information plus complète entre les différents pas du goniomètre en couvrant l'ensemble du profil d'une réflexion sur son erreur d'excitation.

Cette technique récente, alternative à la PEDT, a permis de déterminer les structures de nanotubes ou de nanotiges [22, 23], de composés organiques [24], de matériaux mésoporeux [66] ou encore de composés approximants de quasi-cristaux [67].

1.5 Résolution structurale à partir des données PEDT

1.5.1 Extraction des données

L'analyse des données PEDT est similaire à celle utilisée en diffraction des rayons X sur monocristal. Dans un premier temps, le logiciel PETS [68] identifie les réflexions sur l'ensemble des clichés dont l'intensité est supérieure à un seuil de détection en $I/\sigma(I)$ et qui sont comprises dans une limite de résolution fixée : typiquement $d^{min}(\text{résolution}) = 0,7 \text{ \AA}$ (correspondant à une longueur du vecteur de diffraction maximum de $g(\text{intégration}) = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$) (Figure 1.24). Le logiciel PETS reconstruit alors le réseau réciproque en 3 dimensions et crée deux fichiers qui permettront de le visualiser dans le logiciel JANA2006. Le premier correspond au réseau réciproque reconstruit à partir des réflexions observées (fichier «*.xyz») (Figure 1.25 a) et le second, à celui complété par additions vectorielles pour combler les zones sans information du cône manquant (fichier «*.clust»). Ce second fichier est une aide pour l'indexation du réseau (Figure 1.25 b). L'analyse de ces données permet de déterminer les paramètres de mailles ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) et de les affiner. Une matrice d'orientation est ainsi obtenue et permet de reconnaître l'orientation du cristal dans le repère du microscope. A noter que les paramètres de maille obtenus avec les données de diffraction électronique peuvent être très imprécis, notamment les valeurs des angles (un

écart de 1° est courant sur nos microscopes). Les déformations venant de la caméra, les aberrations du système d'optiques de la colonne du microscope, et l'erreur sur l'angle d'inclinaison du goniomètre peuvent fausser les valeurs des paramètres, même si la longueur de caméra qui permet de relier la distance sur le cliché à celle du réseau réciproque est bien calibrée.

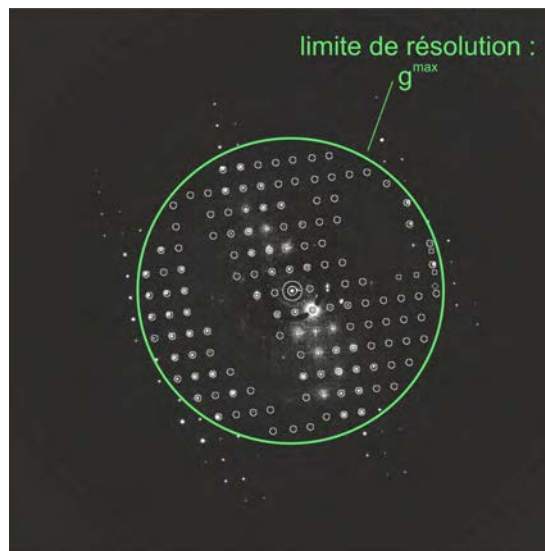


FIGURE 1.24 – Cliché de diffraction d'un jeu de données PEDT pendant l'intégration des intensités dans le logiciel PETS. La limite de résolution g^{max} pour la collecte et l'intégration des réflexions est représentée en vert. Les boîtes d'intégration sont représentées par des cercles.

Les réflexions présentes dans chaque cliché du jeu de données sont intégrées par le logiciel PETS à partir des paramètres de maille et de la matrice d'orientation définis précédemment. Dans le cas d'une intégration pour la résolution structurale (qui considère l'approximation cinématique), le résultat est une liste de réflexions hkl (ou $hklm$) associées à une intensité I_{hkl} et à une incertitude $\sigma(I_{hkl})$ directement exploitable dans des logiciels de résolution structurale. D'autre part, les sections du réseau réciproque peuvent être générées à partir du jeu de données ce qui donne les informations nécessaires à la détermination du groupe d'espace ou de superespace du cristal.

Cependant, l'utilisation de la PEDT ne permet pas d'éliminer totalement les phénomènes de double diffraction, notamment pour les faibles angles de précession ($\phi \leq 2^\circ$). De ce fait, certaines réflexions interdites par la symétrie peuvent être encore présentes mais avec des intensités faibles. La Figure 1.26 montre l'exemple des sections obtenues pour un composé de groupe d'espace $Pnma$. Sur le plan $(0kl)^*$, la condition $k+l = 2n$ induite par

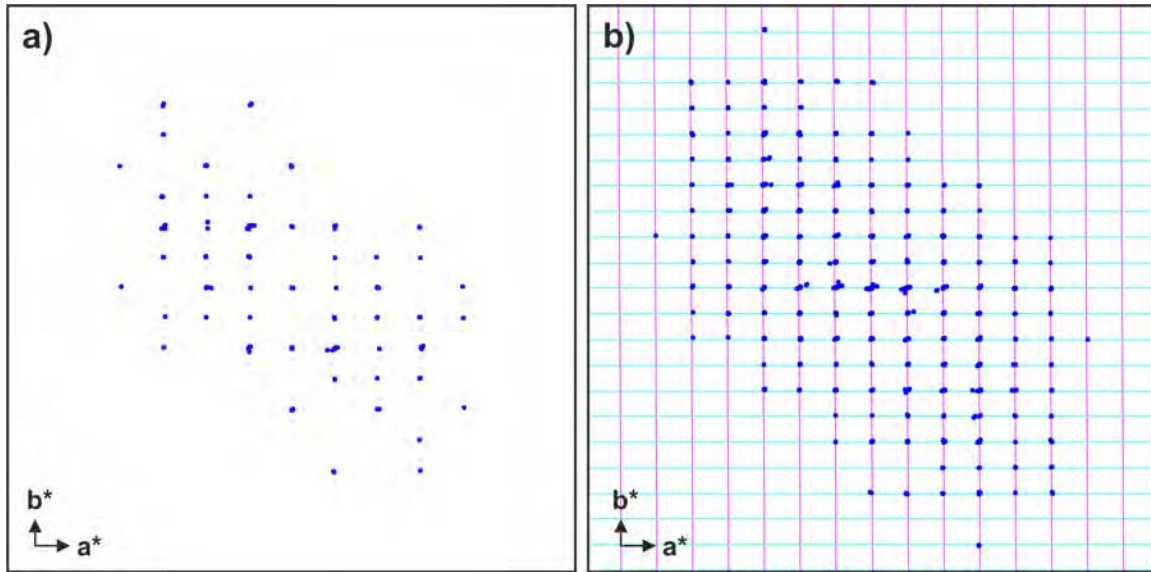


FIGURE 1.25 – a) Exemple d’une projection (001) du réseau réciproque reconstruit en 3 dimensions à partir des réflexions collectées pour lesquelles le $I/\sigma(I)$ est supérieur au seuil autorisé. b) Réseau réciproque complété par addition vectorielle pour aider à l’indexation.

la présence du miroir n perpendiculaire à la direction \mathbf{a} n’est pas totalement respectée. De la même façon pour le miroir a avec glissement, de faibles réflexions $h = 2n + 1$ normalement interdites sont présentes sur le plan $(hk0)^*$. En regardant les sections supérieures $(h1l)^*$ et $(1kl)^*$, aucune condition n’est visible. Dans le cas des données de diffraction électroniques (classique ou PEDT) le fait que certaines réflexions soient très faibles sur les plans de bases et intenses sur la section supérieure peut être le signe d’une possible condition d’extinction.

1.5.2 Détermination d’un modèle structural

Nous avons vu précédemment que grâce à l’utilisation de la PEDT, les effets dynamiques sont réduits, et dans un premier temps, nous supposons que les intensités mesurées restent proportionnelles aux carrés des modules des facteurs de structure ($I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$). Le facteur de structure est un nombre complexe que l’on peut écrire :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp[i\Phi] \quad (1.26)$$

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j(hkl) \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1.27)$$

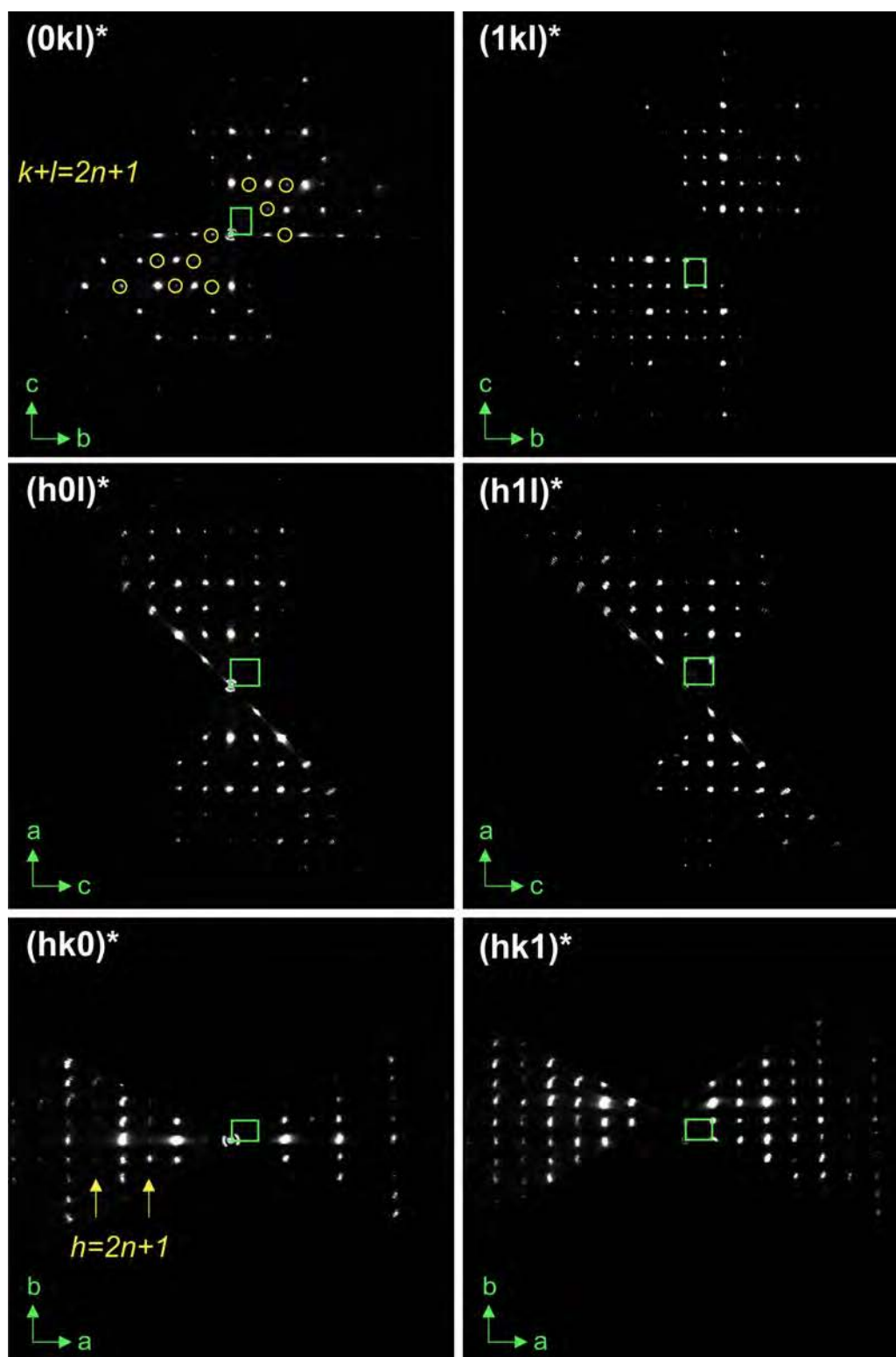


FIGURE 1.26 – Sections du réseau réciproque obtenues pour un cristal de CaTiO_3 de groupe d'espace $Pnma$ et reconstruites à partir des données PEDT ($1,3^\circ$) (logiciel PETS). Les réflexions normalement interdites par la symétrie sont indiquées ou entourées en jaune.

Où Φ est appelée la phase du facteur de structure et $f_j(hkl)$ est le pouvoir de diffusion

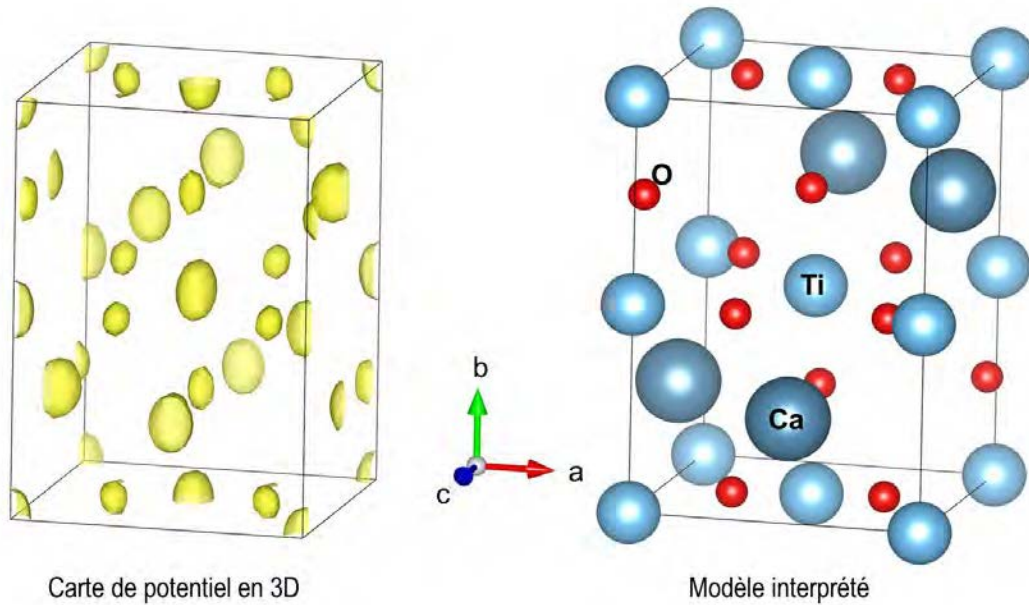


FIGURE 1.27 – Exemple de résultat de charge flipping (SUPERFLIP) pour un cristal de CaTiO_3 représentant la carte de potentiel en trois dimensions, et l'interprétation correspondante de cette solution en terme de positions atomiques.

atomique de l'atome j . La solution pour le modèle structural est représentée dans le cas de données de diffraction électronique par le potentiel électrostatique du cristal. Il peut être décrit comme une carte en trois dimensions dans l'espace direct qui donne l'information sur les positions atomiques dans la maille élémentaire. Ce potentiel est calculé à partir de la transformée de Fourier inverse du facteur de structure :

$$V_{xyz} = \frac{\lambda}{\sigma V} \left[\sum_{hkl} |F_{hkl}| \exp(-i\phi) \right] \quad (1.28)$$

$$V_{xyz} = \frac{\lambda}{\sigma V} \left[\sum_{hkl} |F_{hkl}| \exp(-i\phi_{hkl}) \exp(-2i\pi(hx + ky + lz)) \right] \quad (1.29)$$

$$V_{xyz} = \frac{\lambda}{\sigma V} \left[\sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos(2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}) \right] \quad (1.30)$$

Où V_{xyz} est le potentiel électrostatique du cristal, V le volume de la maille élémentaire, h, k, l les indices de Miller et x, y, z , les coordonnées dans l'espace direct des atomes. σ est une constante d'interaction égale à $2\pi me\lambda/h^2$. Avec h , la constante de Planck, m et e la masse et la charge de l'électron, et λ la longueur d'onde.

Pendant ce travail de thèse, c'est l'algorithme de charge flipping décrit précédemment

qui a été utilisé pour déterminer la structure des composés étudiés à partir des données PEDT. Le résultat du calcul se présente sous deux formes. Une carte de potentiel électrostatique en 3 dimensions, et une solution structurale qui découle de l'interprétation de la carte de potentiel en terme de positions atomiques par le logiciel SUPERFLIP (Figure 1.27).

1.5.3 Affinement structural (données monocristal)

Une fois le modèle structural obtenu, son «affinement» à partir des données PEDT ou plus généralement de diffraction sur monocristal est basé sur la méthode des moindres carrés. L'algorithme utilisé est celui de Gauss Newton qui permet de modéliser une fonction non linéaire en cherchant le minimum pour la somme des carrés de la différence entre les paramètres observés et calculés. Tous les affinements dits «cinématiques» et «dynamiques» ont été effectués dans le programme JANA2006 [69] ainsi que le programme Dyngo associé à JANA2006 et spécifique à l'affinement dynamique [46]. Avec cette procédure, le modèle le plus probable est celui qui minimise le plus la fonction de coût notée S (Équations 3.2 et 3.2). Si on décrit les amplitudes A comme une fonction de paramètres notés p , l'affinement par la méthode des moindres carrés se résume donc à annuler la dérivée de cette fonction(1.32).

$$S = \sum_{n=1}^N w_n [A_{n,obs} - A_{n,calc}]^2 = \min \quad (1.31)$$

$$\frac{\partial S}{\partial p} = 0 \quad (1.32)$$

avec :

- p : les paramètres à affiner
- N : le nombre de paramètres,
- $A_{i,obs}$: Amplitudes expérimentales des réflexions,
- $A_{i,calc}$: Amplitudes calculées à partir du modèle,
- w_i : la pondération associée à chaque terme de la somme avec $w_i = \frac{1}{\sigma_i}$ l'écart type sur l'amplitude $A_{i,obs}$.

Cette procédure permet d'affiner des fonctions non linéaires comme celle qui décrit une expérience de diffraction en utilisant des variations linéaires de nombreux paramètres

comme le facteur de structure, la longueur d'onde du rayonnement, le facteur d'échelle, la forme du cristal, etc.. La structure est finalement résolue par de faibles changements des paramètres p_i et se fait par petites étapes δp_i . Le processus commence par trouver la bonne direction pour l'affinement, suivit d'une étape de linéarisation du modèle autour de la solution qui semble suffisamment proche du minimum global et l'opération est renouvelée jusqu'à convergence du calcul.

$$I_h^{calc}(p_0 + \Delta p) = I_h^{calc}(p_0) + \sum_{i=1}^P \left(\frac{\partial I_h^{calc}}{\partial p_i} \right)_{p_0} \quad (1.33)$$

Des restrictions et/ou des contraintes peuvent être appliquées pendant la procédure . Les restrictions sont définies comme des conditions imposées sur le modèle dont la souplesse peut être contrôlée. Ce type de restrictions s'appliquent typiquement aux distances inter atomiques fixées autour d'une valeur connue, à un angle entre trois atomes pour s'approcher de la valeur attendue, etc.. Elles sont prises en compte dans le calcul de la fonction de coût S comme un terme additionnel (Équation 1.34) :

$$S' = S + \sum w_j [q_j^{modele}(p) - q_j^{restrictions}(p)]^2 \quad (1.34)$$

- S est la fonction de coût originale,
- $q_j^{modele}(p)$ sont les paramètres du modèle avec les restrictions,
- $q_j^{restrictions}(p)$ sont les paramètres du modèle attendu si les restrictions sont respectées.

Contrairement aux restrictions, les contraintes sont des conditions strictes imposées au modèle. Elles sont définies par des expressions mathématiques exactes et les paramètres impliqués ne sont plus inclus dans le calcul.

La qualité de l'affinement est estimée à l'aide des facteurs d'accord (ou de confiance) sur les amplitudes suivants :

- Le facteur de confiance noté R_1 non pondéré sur les amplitudes observées et calculées pour chaque réflexion h_i .

$$R_1 = \frac{\sum_h ||A_h^{obs}| - |A_h^{calc}||}{\sum_h |A_h^{obs}|} \quad (1.35)$$

- Le facteur d'accord pondéré sur les amplitudes wR_1 est proportionnel au carré de

la fonction de coût.

$$wR_1 = \sqrt{\frac{\sum_h w_h |A_h^{obs}| - |A_h^{calc}|^2}{\sum_h w_h |A_h^{obs}|^2}} = \sqrt{\frac{S}{\sum_h w_h |A_h^{obs}|^2}} \quad (1.36)$$

Avec $w_h = \sigma^{-2}(I_h^{obs})$

Ces facteurs doivent diminuer si l'affinement structural va dans la bonne direction. Cependant, si avec des données issues de la diffraction des rayons X, les valeurs de R sont souhaitées inférieures à 5% , dans le cas de données de diffraction électronique et avec l'approximation cinématique, elles se situent autour de 20-30% voire davantage.

- Le Goodness of Fit ou *GoF* : cette valeur indique si l'erreur sur les données est distribuée normalement. Cette fonction tend vers 1 pour un modèle idéal (Équation 1.37).

$$GoF = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} [|A_h^{obs}| - |A_h^{calc}|]^2}{n_{obs} - n_{par}}} = \sqrt{\frac{S}{n_{obs} - n_{par}}} \quad (1.37)$$

1.5.4 Méthode dite de Rietveld (poudre)

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement structural basée sur l'exploitation du profil global du diagramme de diffraction des rayons X ou des neutrons sur poudre [70,71]. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle structural donné, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Pour construire le diffractogramme, on calcule l'intensité du *ième* point en sommant les contributions autour de la réflexion de Bragg avec le fond continu tel que :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\Phi=1}^N S_{\Phi} \sum_{k=1}^k M_{\Phi k} Lp_{\Phi k} |F_{hkl}|^2 P S F_{\Phi k} \quad (1.38)$$

Avec :

- y_{bi} : intensité du fond continu
- S_{Φ} : facteur d'échelle de la phase Φ
- $M_{\Phi k}$: multiplicité de la $k^{\text{ème}}$ réflexion de la phase Φ
- $Lp_{\Phi k}$: facteur de Lorentz-Polarisation

- $|F_{hkl}|$: module du facteur de structure
- $P_{\Phi k}$: effet de l'orientation préférentielle sur la $k^{\text{ième}}$ réflexion de la phase Φ
- $\text{PSF}_{\Phi k}$: fonction de profil de la $k^{\text{ième}}$ réflexion de la phase Φ
- si $\Phi = 1$: une seule phase, si $\Phi > 1$: plusieurs phases.

Les paramètres de profil sont simultanément affinés avec les paramètres de la structure. Pour simuler ce profil on utilisera une fonction mathématique comme, par exemple, une fonction de type Pseudo-Voigt (mélange d'une Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne) en prenant en compte les éventuels effets d'asymétrie des pics aux bas angles. Une fonction polynomiale est utilisée pour modéliser le bruit de fond et le décalage du zéro du diffractogramme sera également affiné. Le phénomène d'orientation préférentielle des cristallites ainsi que les effets de l'élargissement anisotrope des réflexions peuvent être également pris en compte lors des affinements. Pour les paramètres structuraux, le facteur d'échelle sera affiné, ainsi que les positions des atomes, leurs paramètres de déplacement atomique isotropes ou anisotropes et le cas échéant le taux d'occupation.

La convergence des affinements est suivie par méthode des moindres carrés avec la minimisation d'une fonction de coût représentant la somme des écarts entre les valeurs des points observés $y_{i,obs}$ et celles des points calculés $y_{i,cal}$ tel que :

$$S = \sum_{i=1}^n w_i [y_{i,obs} - y_{i,cal}] \quad (1.39)$$

Avec : w_i , un facteur de pondération généralement pris comme $w_i = 1/\sigma_i$; et σ_i l'écart type sur la mesure de $y_{i,obs}$

Les affinements structuraux par méthode de Rietveld ont été effectués à l'aide du logiciel JANA2006. La pertinence des affinements structuraux est vérifiée par les facteurs d'accord suivant :

- Le facteur de Bragg

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{k,obs} - I_{k,cal}|}{\sum_k I_{k,obs}} \quad (1.40)$$

$I_{k,obs}$, $I_{k,cal}$: intensité intégrée mesurée et calculée pour la réflexion k

- Les facteurs de structure observés :

$$R_{obs} = \frac{\sum_k |F_{k,obs} - F_{k,cal}|}{\sum_k F_{k,obs}} \quad \text{et,} \quad wR_{obs} = \frac{\sum_k w_k |F_{k,obs} - F_{k,cal}|}{\sum_k w_k F_{k,obs}} \quad (1.41)$$

Des facteurs spécifiques à la méthode Rietveld rendent également compte de l'accord entre le profil observé et le profil calculé sur l'ensemble du diagramme (pics de Bragg et fond continu).

- Le facteur de profil R_{exp}

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad (1.42)$$

Avec N le nombre de points du diffractogramme, P le nombre de paramètres affinés et C, le nombre de contraintes appliquées.

- Le facteur de profil R_p et le facteur de profil pondéré wR_p

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ic}|}{\sum_k y_i} \quad \text{et,} \quad wR_p = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ic}|^2}{\sum_k w_i y_i^2}} \quad (1.43)$$

Avec y_i et y_{ic} les intensités observée et calculée à 2Θ ; y_{if} l'intensité du fond continu à 2Θ et w_i le poids attribué à chaque intensité y_i .

- On définit également un critère statistique :

$$GoF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \left(\text{ou } \chi^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 \right) \quad (1.44)$$

Pour un affinement Rietveld à partir de données poudre, lorsque le facteur de Bragg est inférieur à 10%, on peut considérer que le modèle structural proposé est vraisemblable sous réserve que toutes les distances inter-atomiques et les paramètres de déplacement atomique soient cohérents. La bonne concordance entre les diagrammes observés et calculés, donnée par les facteurs R_p et wR_p sont également des indicateurs à considérer.

1.5.5 Limites de l'approximation cinématique en diffraction électronique

Lorsque des données de diffraction des rayons X ou des neutrons sur monocristal sont réalisées, elles sont utilisées à la fois pour déterminer un modèle et l'affiner par la méthode des moindres carrés en considérant que la théorie cinématique est valide. De la même façon, les données PEDT acquises sur un monocristal peuvent à priori, être utilisées à la fois pour déterminer la structure d'un composé et pour l'affiner. Nous avons vu précédemment que grâce à l'utilisation de méthodes visant à diminuer les effets dynamiques (PEDT) il est possible de déterminer le modèle structural de très nombreux composés. Cependant, lorsqu'il s'agit d'affiner le modèle, les facteurs d'accord restent très élevés ($\sim 20-35\%$ voire plus) et il semble difficile d'accorder du crédit au modèle obtenu. Pourtant, l'affinement cinématique est parfois le seul accessible dans les cas où il n'est pas possible de combiner le modèle structural à d'autres types de données (rayon X et/ou neutrons). Dans le Chapitre 3, nous verrons que l'affinement cinématique à partir des données PEDT peut parfois conduire à de très bons résultats en terme de paramètres de positions atomiques.

De façon générale, l'affinement cinématique constitue une première étape vers la validation d'un modèle structural. C'est une procédure rapide mais dont les limites suivantes sont à considérer :

- La symétrie est faiblement définie, les R internes obtenus en diffraction des rayons X ou des neutrons ne sont pas atteignables en diffraction électronique et la distinction entre les différentes classes de Laue est moins aisée.
- Des extinctions systématiques peuvent être présentes et sont quelques fois assez intenses ce qui rend le choix du groupe d'espace incertain.
- L'affinement est assez insensible au numéro atomique et à l'occupation. Donc il est difficile de déterminer l'espèce atomique et donc d'affiner avec confiance les occupations atomiques.
- Les valeurs des facteurs d'accord sont élevées. Il est impossible, à partir de ces seules valeurs d'estimer la qualité de la structure obtenue et d'autres méthodes doivent être utilisées en parallèle pour valider le résultat. Les fortes valeurs s'expliquent par le fait que **les intensités observées en PEDT sont finalement assez éloignées des intensités cinématiques malgré l'utilisation de la PEDT.**

ÉTUDE DE NOUVELLES STRUCTURES DÉRIVÉES DES PHASES D'AURIVILLIUS

LE second chapitre présente une étude structurale de nouveaux composés dérivés des phases d'Aurivillius. Dans ce travail, nous explorerons la possibilité de synthétiser un très grand nombre de phases possédant une structure originale dite en escalier, à partir du composé $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. L'analyse structurale de ces nouvelles phases par la technique PEDT permettra d'illustrer la puissance de cet outil en termes de résolution structurale de composés complexes. L'étude des propriétés diélectriques de certains de ces composés montre un comportement de type ferroélectrique relaxeur inhabituel et permettra de discuter des relations structure propriétés dans cette nouvelle famille de matériaux.

2.1 Propriétés des matériaux diélectriques

2.1.1 Propriétés électriques et symétrie cristalline

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charge électrique susceptible de se déplacer de façon macroscopique et ne peut donc pas conduire le courant électrique. Au niveau atomique, lorsque l'on soumet ce matériau à un champ électrique extérieur, on peut engendrer des déplacements de charges de petites amplitudes et ainsi créer des dipôles. C'est ce que l'on appelle la polarisabilité des atomes qui est une caractéristique propre à chaque atome. Dans le cas de composés où des dipôles existent spontanément, l'application d'un champ électrique peut avoir comme effet d'aligner les dipôles dans le même sens. En pratique, ce n'est pas la polarisabilité qui est directement mesurée, on préfère utiliser une grandeur observable macroscopiquement, la polarisation, qui vaut la somme de tous les moments dipolaires électriques du matériau par unité de volume. Cette polarisation peut avoir plusieurs origines physiques :

- la polarisation électronique, toujours présente, est due au déplacement et à la déformation de chaque nuage électronique,
- la polarisation atomique ou ionique due aux déplacements des atomes ou des ions dans la structure.
- la polarisation d'orientation existe lorsque des dipôles déjà présents sont tous alignés entre eux sous l'effet d'un champ électrique extérieur suffisant.

Pour un matériau non ferroélectrique, la polarisation est proportionnelle au champ électrique qui l'a créée (ce cas est dit linéaire) et peut s'exprimer :

$$\vec{P}_\omega = \epsilon_0 \chi_\omega \vec{E}_\omega \quad (2.1)$$

Avec : \vec{P}_ω est la polarisation électrique du matériau à une pulsation ω , ϵ_0 est la permittivité du vide, χ_ω est la susceptibilité électrique ou diélectrique, et \vec{E}_ω est le champ électrique de l'onde incidente à une pulsation ω .

La valeur de la susceptibilité diélectrique est obtenue à partir de la constante diélectrique (ou permittivité relative) ϵ_r définie par :

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon_0 E_\omega + P_\omega}{\varepsilon_0 E_\omega} = 1 + \chi_\omega \quad (2.2)$$

Avec E_ω le champ électrique et, P_ω la polarisation

Les propriétés physiques sont étroitement liées à la symétrie des cristaux. C'est en particulier le cas des propriétés élastiques, électriques (conductivité, permittivité), optiques (linéaires ou non) ou piézoélectriques. Dans cette étude, nous nous intéresseront plus particulièrement aux matériaux susceptibles de présenter des propriétés ferroélectriques. Ces propriétés ne peuvent concerner que les cristaux dont la symétrie ne possède pas de centre d'inversion (21 groupes ponctuels sur les 32) et pour lesquels une polarisation peut se développer sous l'influence d'une contrainte mécanique par effet piézoélectrique direct (20 groupes ponctuels parmi les 21) (Figure 2.1). Ils seront désigner sous le terme de cristaux piézoélectriques [72]. Parmi les cristaux piézoélectriques, ceux qui présentent une polarisation variant avec la température, appelés pyroélectriques sont caractérisés par la présence d'un axe unique qui entraîne la séparation des barycentres des charges positives et négatives et donc l'existence d'une polarisation spontanée (PS) le long de cet axe (10 groupes ponctuels sur les 20). Enfin, parmi les cristaux pyroélectriques, les cristaux appelés ferroélectriques seront ceux dont la polarisation spontanée peut changer de sens ou se réorienter sous l'action d'un champ électrique extérieur suffisamment élevé et la conserver lorsque le champ électrique est coupé (1 groupe ponctuel sur les 10). Ce phénomène a été découvert dans un cristal de sel de Seignette (ou sel de La Rochelle) $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ [73].

La mesure de cycles de polarisation permet de mettre en évidence les différents états de mise en ordre électronique dans les matériaux. De cette façon, il est possible de suivre la variation de la polarisation (\vec{P}) en fonction du champ électrique (\vec{E}) appliqué (Figure 2.2 a). Dans les cas de composés possédant un ordre électrique (ferroélectrique, ferriélectrique ou anti-ferroélectrique), la courbe de polarisation traduit la croissance et le retournement des domaines qui s'orientent suivant le sens du champ électrique jusqu'à atteindre une polarisation maximale de saturation (P_S).

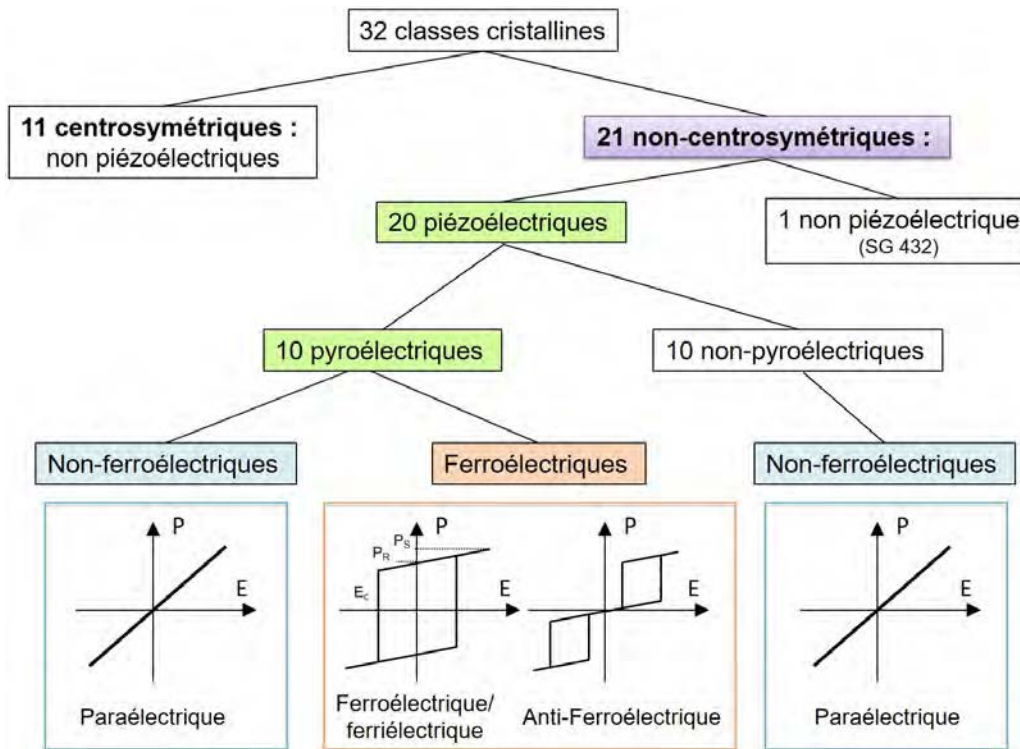


FIGURE 2.1 – Classes cristallines et propriétés électriques

2.1.2 Les ferroélectriques

En l'absence de toute contrainte extérieure (champ électrique, contrainte mécanique), un cristal ferroélectrique peut présenter ou non une polarisation spontanée. Le cristal s'organise en domaines au sein desquels la polarisation a une direction et un sens définis. Ces domaines ferroélectriques sont séparés les uns des autres par des parois de domaines dont les orientations relatives de la polarisation de part et d'autre de la paroi dépendent de la symétrie du cristal. Contrairement aux diélectriques paraélectriques, la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué n'est pas linéaire mais elle suit généralement une courbe sigmoïde pour atteindre un état de saturation. A l'annulation du champ électrique appliqué, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente P_R . La valeur du champ électrique qui permet d'annuler la polarisation est le champ coercitif E_C . En faisant varier l'intensité et le sens du champ électrique appliqué, la polarisation décrit un cycle d'hystérésis, signature du comportement ferroélectrique (Figure 2.2 a).

La ferroélectricité n'existe que dans une gamme de température donnée. La borne inférieure de ce domaine est de 0 K, la borne supérieure, appelée température de transition ou température de Curie T_C est celle pour laquelle se produit une transition de

phase cristallographique qui fait passer la structure du composé d'une classe polaire à une symétrie de classe non polaire dans son état dit paraélectrique (PE). Lorsque la température tend vers T_C , les grandeurs physiques de nature diélectriques (permittivité, polarisation,...), élastiques (module d'élasticité, déformation spontanée,...) optiques (indice de réfraction, biréfringence,...) ou thermique (chaleur spécifique) vont présenter un comportement anormal et leur détermination en fonction de la température pourra permettre de mieux caractériser la transition ferroélectrique paraélectrique (transition FE-PE). Pour les températures supérieures à T_C , le comportement est voisin de celui d'un diélectrique linéaire. Ce diélectrique paraélectrique est dans la phase cristalline de plus haute symétrie dite «prototype» de celle présente à basse température. Les applications de ces matériaux ferroélectriques font généralement appel à leurs propriétés remarquables tant diélectriques, piezoélectriques, pyroélectriques qu'électro-optiques. Ils sont utilisés sous forme d'échantillons céramiques massifs (capacitances, transducteurs, accéléromètres, ...) ou de films minces (guide d'ondes, mémoires non-volatiles, ...) dans de nombreux dispositifs et senseurs.

2.1.3 Les ferroélectriques dits «relaxeurs»

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer les ferroélectriques «classiques» des ferroélectriques dits «relaxeurs». La relaxation signifie le retour à l'équilibre d'un système de façon monotone après une certaine excitation. Dans le cas d'une relaxation diélectrique, on peut examiner la réponse de la polarisation en fonction du champ électrique extérieur (souvent faible) [74]. A haute température, ces composés relaxeurs existent dans des phases non-polaires paraélectriques tout à fait similaires à celles des ferroélectriques classiques. Lorsqu'ils sont refroidis, ils se transforment en un état dans lequel des régions polaires de taille nanométriques apparaissent avec une distribution aléatoire des directions des moments dipolaires. La température correspondant au début de la transformation est appelée température de Burns (T_B) [75]. A une température proche de T_B , les nano domaines polaires (NDP) sont mobiles et leurs comportements sont aléatoires. Lors du refroidissement, leur dynamique ralentit énormément et à une température basse notée T_f (température de gel) les NDP deviennent «quasiment statiques» (comportement similaires à ceux des verres de spin). Le composé relaxeur le plus étudié est un oxyde de structure perovskite ABO_3 à base de plomb avec deux types de

cations B $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) [76, 77].

Les propriétés des relaxeurs diffèrent de celles des composés ferroélectriques [78] par :

- un comportement non ergodique qui dépend du temps et de l'histoire thermique.
- un pic large de permittivité en fonction de la température avec une dispersion caractéristique en fréquence. On ne parlera plus de température de Curie mais plutôt de température maximale de permittivité diélectrique T_m . Les valeurs du pic de susceptibilité sont du même ordre de grandeur que les pics à T_C mais, contrairement aux ferroélectriques classiques, il est fortement diffus et sa température maximale $T_m (>T_f)$ se déplace avec la fréquence. C'est pour cette raison que ces composés sont également appelés « ferroélectriques avec une transition de phase diffuse » [77] (Figure 2.2 c).
- un cycle d'hystérésis « étroit » (très faibles P_R et E_C). Cette caractéristique s'explique par le fait que pour des champs électriques suffisamment élevés, les nanodomains des composés relaxeurs peuvent s'orienter suivant le champ menant à une forte polarisation à saturation, cependant, lorsque ce champ est coupé, les domaines reprennent leurs orientations aléatoires à la limite de temps long (Figure 2.2 a).
- Les polarisations de saturation et rémanente d'un FE diminuent avec la température croissante et disparaissent à la température de Curie (T_C). La transition de phase implique l'absence de domaines polaires au-dessus de T_C . En revanche, pour les relaxeurs, la « polarisation » décroît doucement et au-delà de T_m , elle conserve des valeurs finies à des températures assez élevées (Figure 2.2 b).
- La dépendance en température des composés ferroélectriques classiques suit une loi de Curie-Weiss au-dessus de T_C (état PE). Les composés relaxeurs présentent quant à eux une forte déviation de cette loi pour des températures supérieures à T_m et ils obéissent davantage à une loi modifiée de Curie-Weiss. Une réponse linéaire en $1/T$ (comportement paraélectrique) peut être obtenue pour des températures très élevées. La déviation par rapport à la loi de Curie-Weiss est définie par $\Delta T = T_B - T_m$ où T_B (température de Burns) est la température au-dessus de laquelle les matériaux suivent de nouveau la loi de Curie-Weiss, souvent considérée comme étant la température de départ de la formation des nano domaines polaires [75].
- Le pic permittivité diélectrique observé n'est pas le signe d'une transition struc-

turale à T_m [79]. Il est une manifestation du fait qu'à l'échelle du temps, ou de la fréquence de mesure, les dipôles paraissent statiques en dessous de T_m d'où la dépendance en fréquence.

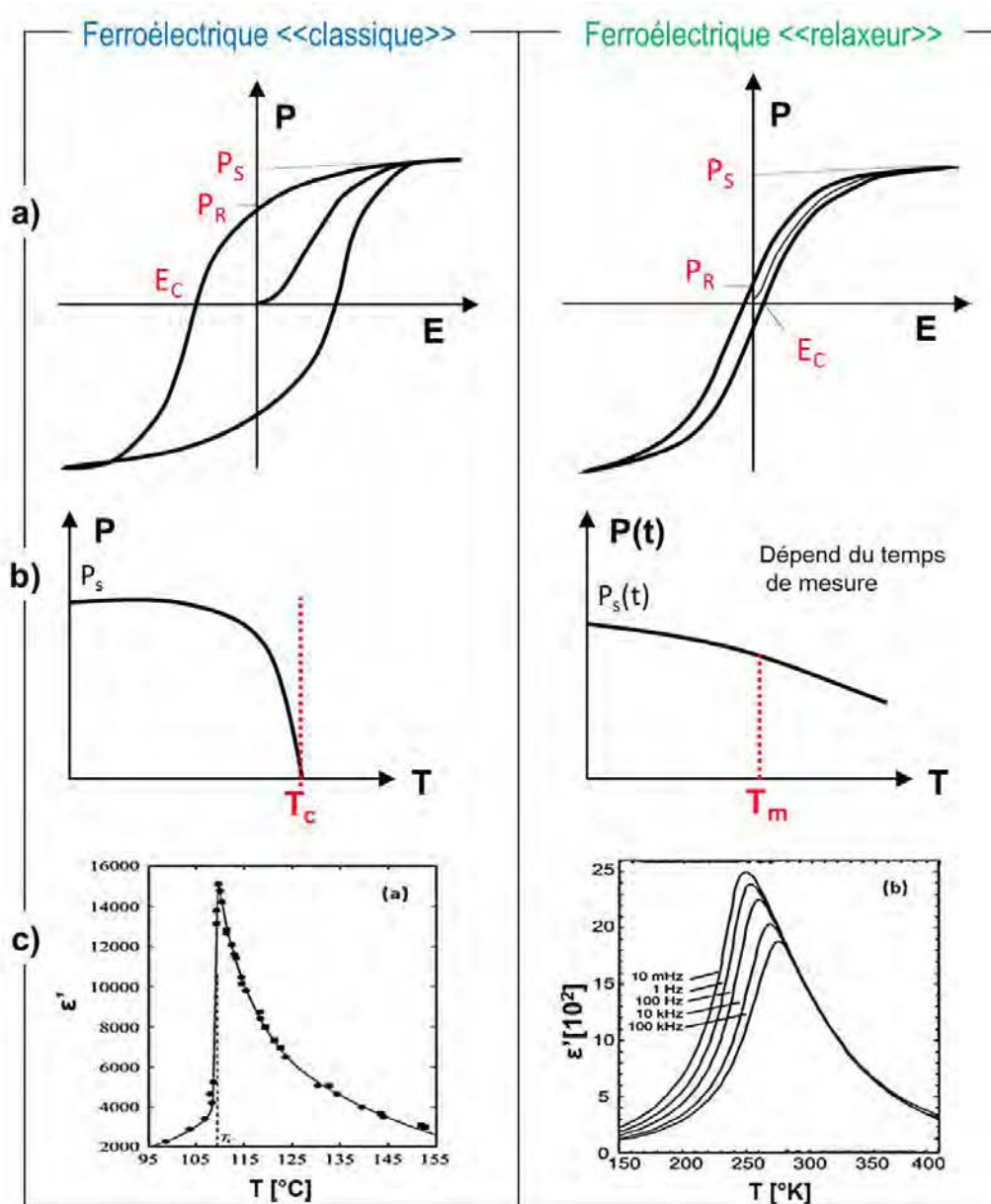


FIGURE 2.2 – Comparaison du comportement des matériaux ferroélectriques «classiques» versus ferroélectriques «relaxeurs» : a) forme du cycle de polarisation en fonction du champ électrique, b) polarisation en fonction de la température, c) transition abrupte pour le composé BaTiO₃ ferroélectrique [80], transition diffuse avec une dispersion en fréquence exemple de : PMN (Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃) [77].

Les différents modèles proposés pour interpréter le comportement diélectrique sont difficiles à confirmer par le manque de données structurales microscopiques et l'identifica-

tion de la nature de la réponse diélectrique dans les systèmes relaxeurs reste actuellement un champ d'investigation. Néanmoins, les théories actuelles s'accordent sur le fait que la présence de relaxation diélectrique nécessite un certain désordre ou inhomogénéité au sein de ces composés. Ces modèles physiques actuels font intervenir :

- des fluctuations de composition associées à une transition de phase diffuse [81]. Ce modèle a été étendu en reliant le comportement relaxeur à l'activation thermique de clusters paraélectriques [82].
- une analogie avec le comportement des verres de spins qui découle d'interactions coopératives entre les clusters paramagnétiques [83].
- l'influence sur la formation et la dynamique des domaines polaires, de l'existence de champs électriques aléatoires issus des NDP [84]. Ce phénomène proviendrait de la présence de défauts chimiques à l'échelle nanométrique.

2.2 Contexte de l'étude

2.2.1 Les phases d'Aurivillius

Connues depuis 1949 [37–39], les phases d'Aurivillius forment une famille d'oxydes complexes dont la formulation générale peut être exprimée de la forme $[Bi_2O_2]^{2+}[A_{p-1}B_pO_{3p+1}]^{2-}$ dans lesquels :

- **A** est un cation pouvant occuper un site cuboctaédrique de coordinence 12. Il peut être monovalent, divalent ou trivalent ($A = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}$, etc..).
- **B** est un métal de transition généralement de configuration électronique d^0 qui occupe un site en coordinence 6 octaédrique. Ces cations peuvent être trivalents, tétravalents pentavalents ou hexavalents ($Ti^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, W^{6+}$, etc..).

Ces phases sont caractérisées par une structure en couche décrite par l'alternance de feuillets $[Bi_2O_2]^{2+}$ de type fluorine, séparant des blocs perovskite $[A_{p-1}B_pO_{3p+1}]^{2-}$ le long de la direction d'empilement. L'intercroissance des unités perovskite et fluorine est possible grâce à l'existence de plans d'oxygène semblables dans les deux structures et appelés «plans anioniques de coïncidence». Le nombre d'octaèdres BO_6 intercalés entre les feuillets $[Bi_2O_2]^{2+}$ est noté p . Les composés d'Aurivillius les plus courants sont des intercroissances simples présentant des blocs perovskite d'épaisseur p constante, avec p

pair (Figure 2.3a) [85, 86] ou p impair (Figure 2.3b) ($1 \leq p \leq 8$) [87, 88]. Il existe aussi des composés d'intercroissances dits «mixtes» qui présentent une alternance de blocs perovskite d'épaisseur p et $p + 1$ séparés par des couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (Figure 2.3 c) [88].

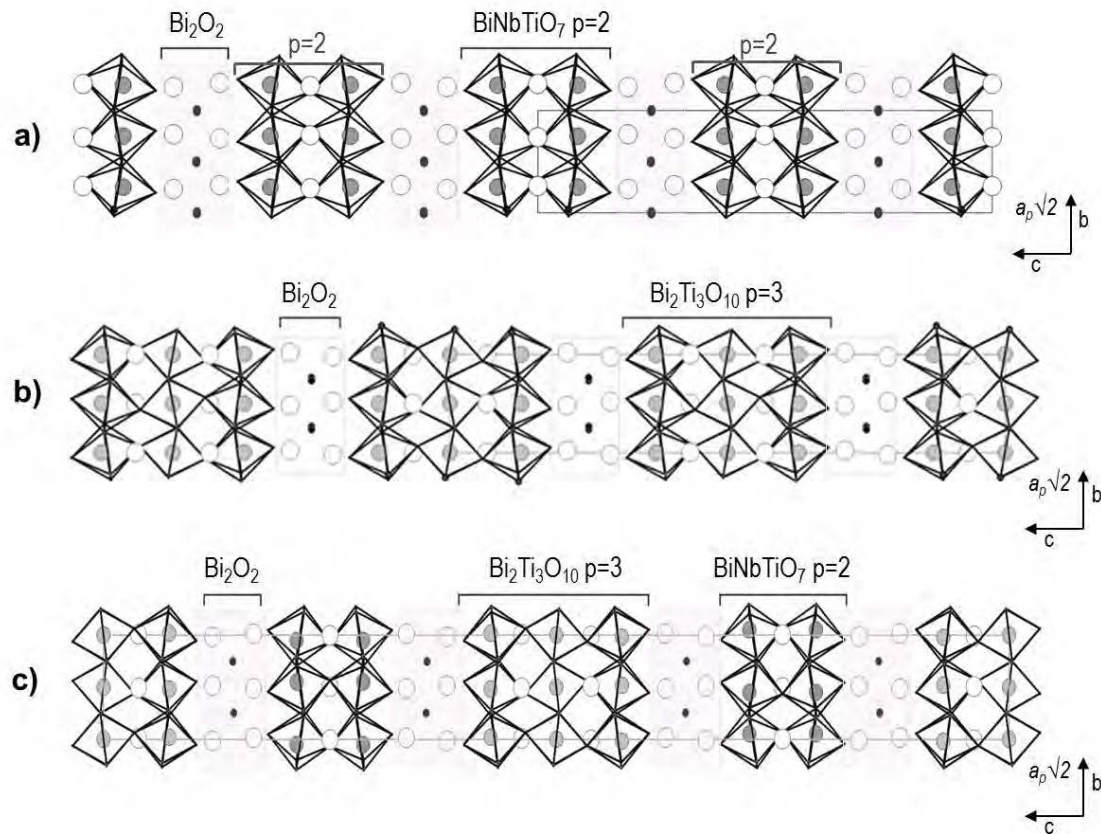


FIGURE 2.3 – Exemple de trois composés type Aurivillius représentés en projection dans le plan (100). a) $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$: intercroissance simple à bloc perovskite d'épaisseur $p = 2$ pair. b) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: intercroissance simple à couches d'épaisseur impaire $p = 3$. c) $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$: composé d'intercroissance à couches mixtes $p = 2$ et $p = 3$ («2+3»).

Comme beaucoup de composés à base d'octaédres oxygénés constitués d'éléments de configuration d^0 , les phases d'Aurivillius présentent des propriétés diélectriques intéressantes, en particulier ferroélectrique (FE). Connue depuis la fin des années 50, cette caractéristique avait été prédite dès 1951 par Smolenski et al., [89]. Les propriétés électriques de ces matériaux ont été particulièrement étudiées par Subbarao [41, 42] et Newnham [90]. Contrairement aux perovskites telles que $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ou $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3$, où la création d'un dipôle est généré principalement par le déplacement du cation B, les propriétés FE des phases d'Aurivillius semblent peu influencées [91, 92]. En effet, au début des années 90, Withers [93] a avancé l'hypothèse du rôle prépondérant du déplacement des cations de type A le long de l'axe a , situé dans le plan des blocs perovskite. Les ions Bi^{3+} des feuillets

fluorine ne semblent pas être à l'origine du caractère ferroélectrique de ces composés mais ils jouent cependant un rôle moteur dans l'amplitude de la polarisation. En effet, ces ions possèdent une paire électronique libre qui génère à la fois des effets électrostatiques et stériques non négligeables et qui joue un rôle via la force des liaisons Bi-O reliant les feuillets à l'oxygène apical des octaèdres BO_6 imposant une déformation plus ou moins grande au réseau d'octaèdres. De ce fait, l'ion Bi^{3+} a une influence indirecte sur l'apparition de la polarisation.

Les propriétés ferroélectriques et diélectriques sont ainsi fortement liées à la structure de ces phases (voir Section 2.1). L'apparition d'une polarisation spontanée provient de plusieurs mécanismes displacifs au sein de la structure [40,94]. Dans le domaine ferroélectrique, les déformations structurales observées dans les phases d'Aurivillius sont :

- une rotation des octaèdres BO_6 autour de l'axe c d'empilement des couches,
- une rotation des octaèdres BO_6 autour de l'axe a et,
- un déplacement des cations le long de l'axe polaire a .

Généralement, les phases d'Aurivillius sont ferroélectriques et orthorhombiques à température ambiante, et deviennent paraélectriques et quadratiques à haute température (absence de polarisation rémanente) (Figure 2.4). Les paramètres de mailles caractéristiques de ces phases dans le domaine ferroélectrique sont, pour les termes simples, $a \approx b \approx 5,4\text{\AA}$ et $c/2 \approx 4,13(p+1)\text{\AA}$.

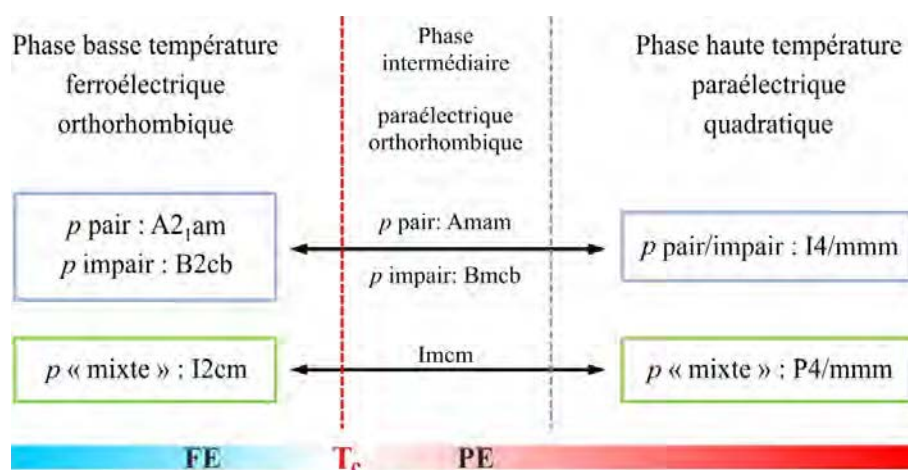


FIGURE 2.4 – Modifications attendues de la symétrie des phases d'Aurivillius au cours de la transition FE-PE et jusqu'à la phase prototype haute température. L'existence d'une phase intermédiaire n'est pas systématique [95–97].

D'un point de vue structural, la stabilité des blocs perovskite présents dans les phases

d'Aurivillius peut être estimée par un facteur géométrique empirique, dépendant des rayons ioniques des éléments présents. Ce facteur noté t est aussi appelé facteur de tolérance ou critère de Goldschmidt [98].

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (2.3)$$

Avec R_A , R_B et, R_O , les rayons ioniques des cations A, B et de l'oxygène des composés de formule $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+} [\text{A}_{p-1}\text{B}_p\text{O}_{3p+1}]^{2-}$. Le facteur t vaut 1 lorsque l'empilement des perovskite est optimal et conserve une symétrie cubique non déformée. Pour t compris entre 0,95 et 1, le volume des cavités cuboactédriques devient trop important par rapport à la taille des cations A. La diminution des distances A-O nécessaire à la stabilité de la phase s'opère principalement par rotation des octaèdres BO_6 [99]. Pour t compris entre 1 et 1,04, il y a globalement conservation de la symétrie cubique des pérovskites. Au delà des valeurs comprises entre 0,95 et 1,04, il n'existe pas d'empilement perovskite stable compatible avec les phases d'Aurivillius. De façon générale, les composés présentant de fortes distorsions (valeur de $t < 1$) ont des transitions FE-PE «classiques» à haute température, tandis que les transitions observées pour les composés pour lesquels t est proche de 1 s'effectuent à des températures plus proches de l'ambiante avec parfois, l'apparition d'un comportement de type relaxeur. C'est le cas, en particulier des phases contenant du baryum dans les sites de type A.

2.2.2 Synthèse de nouvelles phases d'Aurivillius

La possibilité de former des phases d'Aurivillius de diverses compositions est due majoritairement à la présence des blocs perovskite puisque les sites cationiques des couches $[\text{M}_2\text{O}_2]^{2+}$ sont quasiment exclusivement occupés par les cations Bi^{3+} qui forment les couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et dont la possibilité de substitution est limitée. En partant de la formule générale $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+} [\text{A}_{p-1}\text{B}_p\text{O}_{3p+1}]^{2-}$, les phases d'Aurivillius avec de faibles valeurs de p sont stabilisées avec des cations B à valence élevée tels que W^{6+} ou Nb^{5+} . A partir de l'examen du bilan de charges de la formule générale, on constate que la synthèse de composés avec des valeurs de p élevées, c'est à dire, avec une grande épaisseur du bloc perovskite, peut être favorisée par l'introduction de cations dont l'état de valence est in-

férieur sur le site B. Cette stratégie a été utilisée dès les années 70 [100] avec l'étude du système $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 où plusieurs membres de haut p ont été stabilisés. Ce système a récemment attiré un regain d'intérêt du fait que ces composés ont montré des propriétés ferroélectrique (FE) et antiferromagnétique (AFM) à température ambiante [101]. Plusieurs groupes ont réussi à synthétiser des composés de la série $\text{Bi}_{p+1}(\text{Fe}_{p-3}\text{Ti}_3)\text{O}_{3p+3}$ jusqu'à des membres de $p = 8$ par réactions solide-solide [102], mécanosynthèse [103] ou voies sol-gel [104]. Ces phases à hautes valeurs de p sont de fait, difficiles à stabiliser sous forme de composés monophasés [105–108] et cette approche atteint vite ses limites en ce qui concerne la synthèse de nouveaux matériaux. De même, les intercroissances mixtes connues dans les phases d'Aurivillius sont toujours constituées de l'alternance de blocs d'épaisseur p et $p+1$, par exemple : $|p=1|p=2|p=1|p=2|$ ou $|p=2|p=3|p=2|p=3|$, mais il est difficile de stabiliser des composés mixtes possédant des blocs de même parité successifs sur une longue période. Les empilements de types pair-pair-impair ou impair-impair-pair existent mais ils ne sont retrouvés que très localement, et ce type d'empilement s'apparente davantage à une anomalie. De ce fait, il est difficile de former des composés nouveaux, dont les compositions s'écartent de celles déjà connues et présentant un empilement original. En effet, les termes simples sont très stables et les synthèses s'écartant de leur composition mènent plutôt à un mélange de phases contenant le terme simple le plus proche.

Le cas de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$

Dans l'optique de synthétiser de nouvelles phases dérivées des phases d'Aurivillius, les composés d'intercroissance $\text{Bi}_5\text{B}_3\text{O}_{15}$ (avec $\text{B} = \text{Nb}$ ou Ta) $p = 1 + 2$, présentent des particularités intéressantes puisque les termes simples $[\text{Bi}_3(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_9]^{+1}$ ($p=2$) et, $[\text{Bi}_2(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_6]^{-1}$ ($p=1$) n'existent pas. Dans le cas du composé $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, une étude structurale par microscopie électronique en transmission datant de 1989 [109] a identifiée la coexistence de deux phases pour la composition $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. Les phases majoritaire (dénommée type IV), et minoritaire (IV^*) semblaient être formées par un empilement inhabituel ne correspondant pas à une intercroissance classique : la phase majoritaire présentant des couches de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ cisailées et non cisailées (Figure 2.5 b), et la phase minoritaire, uniquement des couches cisailées (Figure 2.5 c). Faisant suite à ces travaux, Ling et al. [110], ont identifié $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (phase majoritaire) comme étant une phase

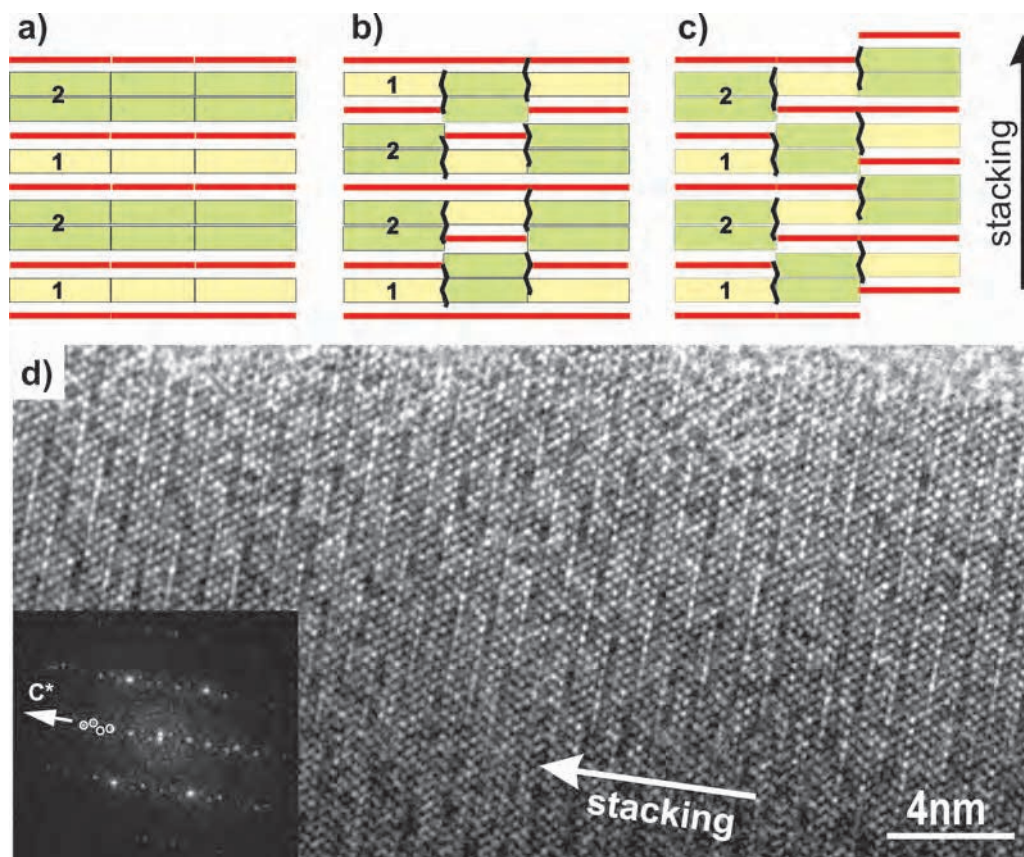


FIGURE 2.5 – a) Schéma représentant une phase d'Aurivillius d'inter-croissance avec une alternance de blocs perovskite d'épaisseurs $p=2$ et $p=1$, séparés par des couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ (ligne rouge). En suivant la direction d'empilement, une séquence uniforme $|p=1|p=2|p=1|p=2|$ est obtenue. b) Cas du composé $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (type IV) dont la séquence d'empilement $|p=1|p=2|p=2|p=1|$ n'est pas uniforme et présente un cisaillement périodique qui induit la coexistence de couches continues et discontinues. c) Phase minoritaire de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ notée IV^* , où la séquence d'empilement est la même que en a), mais avec un cisaillement périodique qui rend les couches discontinues. d) Image haute résolution montrant le cisaillement suivant la direction d'empilement pour un composé de formulation $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3+\delta}\text{O}_{15}$. Sur la transformée de Fourier, l'axe c^* est la direction associée dans l'espace réel à l'empilement dans les phases d'Aurivillius conventionnelles.

modulée incommensurable sur la base d'une étude en diffraction électronique. Ces résultats étaient en contradiction avec ceux obtenus par diffraction des neutrons et diffraction des rayons X sur poudre [111]. Ces techniques n'ont permis de mettre en évidence ni la nature incommensurable de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$, ni d'élucider la structure de ce composé et ces recherches ont conduit à considérer $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ comme une intercroissance mixte classique «1+2».

Récemment, en utilisant la PEDT, la structure de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ a pu être déterminée, levant ainsi l'ambiguïté (Figure 2.6) [32] en confirmant la nature aperiodique de la phase. Tout en possédant les blocs structuraux caractéristiques des phases d'Auri-

villius, ce composé présente une structure différente de ses analogues de composition $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{15}$ et $\text{Bi}_5\text{TiNbWO}_{15}$ [112] qui possèdent une séquence d'empilement conventionnelle $|p = 1|p = 2|$. Différentes études ont montré que le type IV de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ est la variation structurale la plus stable et la plus répandue [109, 110, 113]. Le type IV* n'apparaît que pour des synthèses impliquant une faible variation de la stœchiométrie. L'image obtenue au laboratoire sur le bord d'un échantillon de composition nominale $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3+\delta}\text{O}_{15}$ l'illustre (Figure 2.5 d).

La capacité du $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ à s'accommoder d'écarts à la stœchiométrie de façon aussi inédite nous a donné l'idée de l'utiliser comme base pour créer de nouvelles phases. La première partie de ce chapitre concernera l'étude structurale de nouvelles phases de composition $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15} + \text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba) où les composés $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ correspondent à des phases de termes simples $p = 2$ [114, 115]. La seconde partie, étudiera la possibilité d'étendre la famille structurale à d'autres compositions.

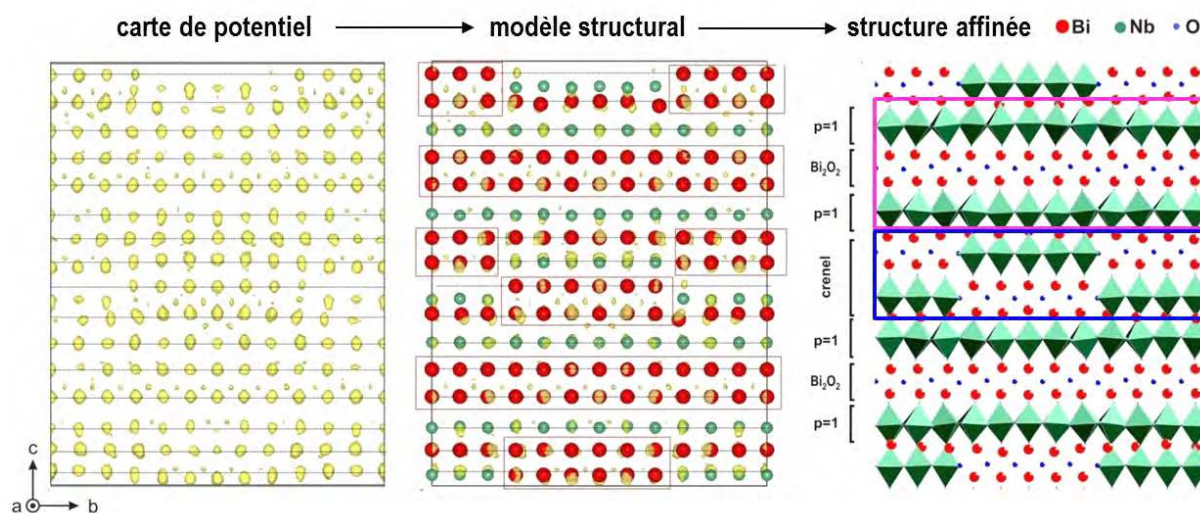


FIGURE 2.6 – Modèle structural de la phase majoritaire $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ tiré de l'étude de P. Boullay et al. [32]. Le groupe de super espace proposé est $X2\text{mb}(0b0)000$ avec les paramètres $a = 5,46781(7) \text{ \AA}$, $b = 5,47381(8) \text{ \AA}$, $c = 41,9005(5) \text{ \AA}$ et, $q = 0,17588(8)b^*$. La coexistence de couches continues (rose) et discontinues (bleu) est visible sur la projection (100) de la structure affinée.

2.3 Partie expérimentale

2.3.1 Synthèse

Les échantillons polycristallins étudiés dans ce chapitre ont été synthétisés par réaction en phase solide. Les précurseurs d'oxydes en poudre ont été pesés avec précision ($\pm 10^{-4}$ g) en quantités stœchiométriques, puis mélangés. Les préparations ont alors été compactées sous forme de pastilles (3 tonnes.cm^{-2}), placées sur une plaque de platine dans une barquette d'alumine et mises dans un four tubulaire programmable sous air pendant 24 heures. Après une étape intermédiaire de broyage et de pastillage, un second cycle thermique de 24 heures sous air a été nécessaire à l'obtention des phases cristallisées. Les détails expérimentaux des synthèses réalisées sont résumés dans le Tableau 2.1.

TABLEAU 2.1 – Détails expérimentaux des synthèses en phase solide. Dans chaque cas, la rampe de montée et de descente en température a été de 180°C/h .

Composition nominale	Précurseurs	T1 [$^\circ\text{C}$]	T2 [$^\circ\text{C}$]
ABi ₇ Nb ₅ O ₂₄			
A= Ca	CaCO ₃ , Bi ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	1000	1075
A= Sr	SrCO ₃ , Bi ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅		1050
A= Pb	PbO, Bi ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅		1025
A= Ba	BaCO ₃ , Bi ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅		1025
Composés au tungstène	WO ₃ , Bi ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅	800	1000

2.3.2 Acquisition des données pour la caractérisation structurale

Les caractérisations structurales des composés présentés dans ce chapitre ont été principalement effectuées par diffraction des rayons X et des neutrons et par des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) sur des échantillons pulvérulents.

- La première analyse qualitative des phases a été réalisée par diffraction des rayons X sur poudre (PANalytical X'Pert Pro MPD). En vue d'un affinement structural par la méthode de Rietveld, une série de diagrammes a été enregistrée pendant 15 heures avec un diffractomètre Brunker D8 Advance sur une gamme allant de 5° à 130° (2θ) et un pas de $0,05^\circ$. Dans chaque cas, la poudre a été tamisée sur une plaque de verre dépoli.

- Les études MET, incluant les analyses EDS (spectroscopie par dispersion d'énergie) et les acquisitions par précession des électrons en mode tomographie (PEDT) ont été réalisées sur le microscope JEOL 2010 (opérant à $U_{acc} = 200\text{kV}$ avec une cathode au LaB_6). Malgré la fragilité des composés sous le faisceau d'électrons, des images haute résolution (HREM) ont pu être obtenues pour les composés $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ avec le microscope Tecnai G2 30 de FEI ($U_{acc} = 300\text{ kV}$, LaB_6), et $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ sur le JEOL ARM ($U_{acc} = 200\text{ kV}$, LaB_6). Les rapports cationiques ont systématiquement été vérifiés grâce à des analyses EDS couplées aux MET. Les données PEDT ont été enregistrées à température ambiante sur différents cristaux des composés $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) et ceux des systèmes $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}\text{-BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ et $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}\text{-Bi}_2\text{WO}_3$ (Section 2.5). La procédure d'acquisition est celle décrite au Chapitre 1. Dans l'optique d'étudier une possible transition ferroélectrique-paraélectrique (FE-PE), des données PEDT ont également été collectées à 400°C en utilisant un porte échantillon chauffant (Gatan) sur les échantillons $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$. Pour tous les jeux de données, l'angle de précession est fixé à $\phi = 1,2^\circ$ et un pas de rotation du goniomètre d'environ 1° . Les détails expérimentaux des acquisitions PEDT sont résumés dans le Tableau 2.2 et 2.3. Les intensités ont été extraites des clichés en utilisant le programme PETS [68] et indexées avec JANA2006 [116] en suivant la procédure décrite au Chapitre 1. Les jeux de données enregistrés sur différents cristaux d'un composé ont parfois été combinés pour augmenter la complétude.
- Des diagrammes DNP ont été enregistrés sur 3 des composés de la série $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$. Pour $A = \text{Sr}$ et Ba , le diffractomètre haute résolution 3T 2-axes (Laboratoire Léon Brillouin, réacteur Orphée, Saclay) a été utilisé avec une longueur d'onde de $1,227\text{ \AA}$ sur une gamme angulaire allant de $4,50^\circ$ à $121,20^\circ$ (2Θ) et un pas de $0,05^\circ$ (2Θ). Pour $A = \text{Pb}$, le diagramme DNP a été obtenu sur le diffractomètre D1B (Institut Laue-Langevin, Grenoble, France) à deux longueurs d'ondes de $1,28\text{ \AA}$ et $2,52\text{ \AA}$ avec une gamme angulaire de 128° (2Θ) et un pas de mesure de $0,2^\circ$ (2Θ). Pour les acquisitions, environ 8 g de poudre ont été placés dans un cylindre en vanadium ($\emptyset = 8\text{mm}$). Les trois diagrammes ont été enregistrés à température ambiante.

TABLEAU 2.2 – Détails expérimentaux des acquisitions PEDT. La complétude est évaluée dans le groupe de super espace $X2_1/a(\alpha 0\gamma)00$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ en considérant une résolution de $0,7 \sin\theta/\lambda$. Les réflexions collectées et indépendantes sont considérées comme observées lorsque $I > 3\sigma(I)$.

	ABi ₇ Nb ₅ O ₂₄ (A = Ca, Sr, Pb, ba)			
	CaBi ₇ Nb ₅ O ₂₄	SrBi ₇ Nb ₅ O ₂₄	PbBi ₇ Nb ₅ O ₂₄	BaBi ₇ Nb ₅ O ₂₄
Température [°C]	RT	400	RT	RT
Gamme angulaire [°]	93	89+48	85	116+69+82
Complétude [%]	73	86,2	93,2	99,5
N.refl.Obs/all (collec.)	3095 / 6814	1865 / 12357	1187 / 7132	9246 / 21773
N _{obs} all (ind.)	2965	998	823	2467
redondance	1.379	3,15	1,78	4,55
a [Å]	5,468(2)	5,466(5)	5,478(2)	5,508(2)
b [Å]	5,469(2)	5,523(5)	5,445(5)	5,498(3)
c [Å]	5,107(2)	5,177(6)	5,134(4)	5,210(3)
Angle β [°]	91,15(3)	90,71(7)	90,57(4)	90,84(4)
α de q = α a * + γ c *	-0,0237(3)	-0,0264(11)	-0,0288(6)	-0,0314(18)
γ de q = α a * + γ c *	0,2253(3)	0,2289(8)	0,2316(6)	0,2358(21)

	Bi ₅ Nb ₃ O ₁₅ -BaBi ₂ Nb ₂ O ₉			
	1 : BaBi ₃₀ Nb ₁₉ O ₉₄	2 : BaBi ₁₇ Nb ₁₁ O ₅₄	4 : Ba ₂ Bi ₁₉ Nb ₁₃ O ₅₇	7 : Ba ₂ Bi ₉ Nb ₇ O ₃₃ 8 : Ba ₃ Bi ₁₁ Nb ₉ O ₄₂
Température [°C]	RT	RT	RT	RT
Gamme angulaire [°]	82,1 + 93,63	94,6+97,1	104	69,6+83,4
Complétude [%]	95,9	92,7	85,0	89,2
N.refl.Obs/all	4663/13128	5210/14608	3372/7432	3288/13133
N _{obs} all (ind.)	1587	1612	1509	-1323
redondance	3,539	4,135	2,615	3,079
a [Å]	5,4958(6)	5,4867(78)	5,4583(42)	5,5376(18)
b [Å]	5,4957(26)	5,4924(66)	5,5283(21)	5,4244(12)
c [Å]	5,2289(29)	5,2304(81)	5,2776(18)	5,1856(9)
Angle β [°]	91,13(4)	90,72(12)	90,61(4)	90,61(3)
α de q = α a * + γ c *	-0,0440(6)	-0,0417(12)	-0,0319(6)	-0,0244(6)
γ de q = α a * + γ c *	0,2432(8)	0,2416(12)	0,2352(6)	0,2259(10)

TABLEAU 2.3 – Détails expérimentaux des acquisitions PEDT pour les composés du système $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}\text{Bi}_2\text{WO}_6$. La complétude est évaluée dans le groupe de super espace $X2_1/a(\alpha 0\gamma)00$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ en considérant une résolution de $0,7 \sin\theta/\lambda$. Les réflexions collectées et indépendantes sont considérées comme observées lorsque $I > 3\sigma(I)$.

	$\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23}$	$\text{Bi}_7\text{Nb}_3\text{WO}_{21}$
Température [°C]	RT	RT
Gamme angulaire [°]	92,3	83,8+97,9+52,7
Complétude [%]	93,8+ 90,4	98,8
N.refl.Obs/all	2062/11788	5538/14903
N_{obs} all (ind.)	806	2017
redondance	3,789	3,282
\mathbf{a} [Å]	5,319(13)	5,436(5)
\mathbf{b} [Å]	5,350(10)	5,451(12)
\mathbf{c} [Å]	5,419(15)	5,306(5)
Angle β [°]	90,26(30)	90,96(7)
α de $\mathbf{q}=\alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$	-0,0401(15)	-0,0449(11)
γ de $\mathbf{q}=\alpha \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$	0,2939(6)	0,2722(11)

2.3.3 Mesures diélectriques

Principe de la mesure

La grandeur qui caractérise un matériau diélectrique est sa constante diélectrique. La détermination de cette constante nécessite la mesure de la capacité (C_p). Dans un cas idéal, si on place un composé diélectrique entre deux électrodes métalliques, planes et parallèles entre elles, ce dernier peut être considéré comme un condensateur. Lorsque l'on applique une tension entre les deux plaques métalliques, ces dernières vont générer une distribution de charge au niveau de l'interface entre les plaques et le matériau. La valeur de la capacité du condensateur (C_p) est donnée par :

$$C_p = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S}{e} \quad (2.4)$$

Où S est la surface de la plaque, e l'épaisseur du matériau comprise entre les deux plaques, ϵ_0 est la permittivité du vide et ϵ_r la constante diélectrique relative.

Notons que la formule 2.4 est valide uniquement si la surface des électrodes S est grande devant l'épaisseur e du matériau.

En pratique, il y a deux façons de mesurer une capacité : soit par une mesure de la

polarisation en fonction d'un champ électrique ($P(E)$), soit par mesure de l'impédance en fonction de la fréquence ($Z(f)$). Dans le cadre de ce travail, c'est l'impédance qui a été mesurée et dans ce cas, la mesure de la capacité ne correspond pas à la mesure seule d'un condensateur mais plutôt à la mesure d'un circuit équivalent comprenant un condensateur, une résistance de perte diélectrique (R_p) en parallèle du condensateur et, une seconde résistance de contact (R_c) placée en série. La résistance de perte diélectrique est due au fait que le matériau n'est pas totalement isolant et la résistance de contact est considérée comme faible. Le schéma représentant le circuit équivalent au système mesuré correspond au cas idéal où aucun autre artéfact n'intervient dans la mesure (Figure 2.7). La tension globale mesurée peut s'exprimer :

$$V = \left[R_c + \frac{R_p}{1 + jR_p C_p \omega} \right] I_{ex} \quad (2.5)$$

Avec R_p la résistance de perte diélectrique, R_c la résistance de contact, I_{ex} le courant du générateur et j l'unité imaginaire. Pour nos échantillons qui présentent une forte impédance (isolants), la résistance de contact R_c est considérée comme négligeable.

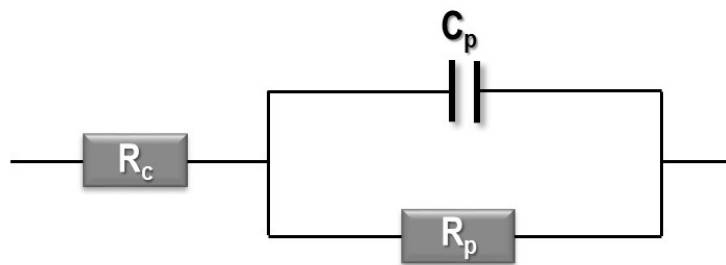


FIGURE 2.7 – Schéma du circuit électrique équivalent à la mesure de capacité réelle.

L'angle de perte δ est l'angle complémentaire du déphasage. Il décrit le déphasage entre le courant réel traversant le matériau et le courant qui traverse celui-ci en absence de perte diélectrique. Une tangente de perte «convenable» est comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} . Cela traduit que le matériau diélectrique peut stocker de l'énergie électrique à ses bornes avec très peu de perte diélectrique. Afin d'obtenir une valeur d'impédance purement capacitive, les mesures doivent être faites dans un régime haute fréquence vérifiant $1 \ll R_p C_p \omega$. Les mesures donnent accès directement aux valeurs du module de l'impédance et à celle de sa

phase. L'équation 2.4 peut donc être simplifiée telle que :

$$V = \left[\frac{1}{jR_p C_p \omega} \right] I_{ex} \quad (2.6)$$

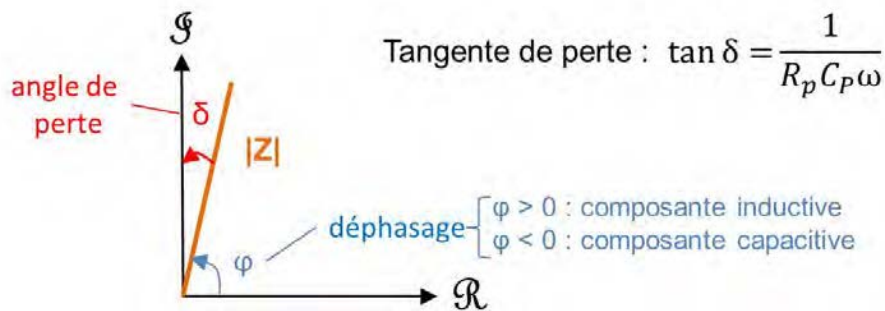


FIGURE 2.8 – Représentation du module d'impédance Z et de la tangente de perte δ

Préparation des échantillons

Avant chaque mesure, les composés en poudre étudiés ont été mis sous forme de pastilles densifiées (8 mm de diamètre)(mesure au pycnomètre : $d = 75,7 \%$ pour $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et, $d = 75,2 \%$ pour $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$). Pour cela, la poudre a été mélangée à un polymère (alcool polyvinylique) puis compactée avant d'appliquer un cycle thermique de 24h à 1000°C . Une mesure de diffraction des rayons X a été effectuée sur les pastilles après le recuit pour vérifier la présence de la phase. Des électrodes d'argent ont ensuite été réalisées sur chaque face par dépôt d'une laque nécessitant un recuit à 400°C pendant 3 heures. Afin de rester dans des conditions adéquates de mesure ($e \ll S$), environ 0,2 g de poudre a été utilisée pour chaque composé.

Dispositif expérimental

Les propriétés diélectriques des composés $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ont été mesurées en suivant l'impédance complexe en fonction de la température dans une gamme allant de 100 à 600°C en suivant une procédure de refroidissement-chauffage. Dans la limite de résolution, aucune hystérèse de température n'a été observée. Les mesures ont été effectuées pour une série de cinq fréquences $f = 2\pi\omega$ aux bornes du dispositif (8 kHz, 25 kHz, 80 kHz, 250 kHz, 800 kHz) et pour une tension d'excitation sinusoïdale suffisamment basse pour rester dans

un régime linéaire (~ 500 mV). Le montage expérimental se compose d'un amplificateur à détection synchrone (EG&G Model FRD1025) connecté à un potentiostat (EG&G Model 283) dans un mode potentiostatique. Les données présentées dans ce chapitre sont celles qui ne sont pas affectées par les pertes résistives qui interviennent à basse fréquence ou à haute température et qui sont responsables d'une augmentation caractéristique de la tangente des pertes ($\tan\delta$).

2.4 Etude de la série $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$)

2.4.1 Analyses préliminaires

La première analyse par DRXP effectuée sur les composés de la série $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$) permet de suspecter la formation d'une nouvelle série de phases (Figure 2.9). La comparaison des diagrammes DRXP de $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ avec les bases de données montre que les phases obtenues ne sont pas connues et, notamment, qu'il ne s'agit pas des deux phases parentes. Si les diagrammes DRXP présentent certaines similitudes avec $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ et $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ comme un pic à bas angle, et un pic intense entre 28° et 29° (2θ), dans le cas de $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ le pic de forte intensité est dédoublé. Ce dédoublement semble s'accroître avec le rayon ionique du cation A^{2+} . Cependant, à partir des diagrammes DRXP, il paraît difficile de d'obtenir davantage d'informations et en particulier, de déterminer des paramètres de mailles adaptés pour les composés de la série.

La raison est évidente lorsque les échantillons sont étudiés par diffraction des électrons en sélection d'aire (SAED). En effet, la présence de réflexions qui ne peuvent être décrites par un réseau tridimensionnel classique met en évidence la nature modulée incommensurable de ces composés (Figure 2.10). De la même façon qu'en DRXP, les diagrammes de diffraction électronique des composés $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ présentent certaines similarités avec ceux des composés parents. Sur l'exemple de $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ présenté sur la Figure 2.11, les réflexions les plus intenses des trois composés semblent posséder la même périodicité (Figure 2.11 a), avec l'existence d'une structure en couche. Les différences résident dans la présence de réflexions satellites dont les positions diffèrent de celles trouvées pour $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ (type IV), et qu'il n'est pas possible d'indexer à l'aide d'une maille orthorhombique comme pour ce dernier (voir in sert sur la Figure 2.11 b et c).

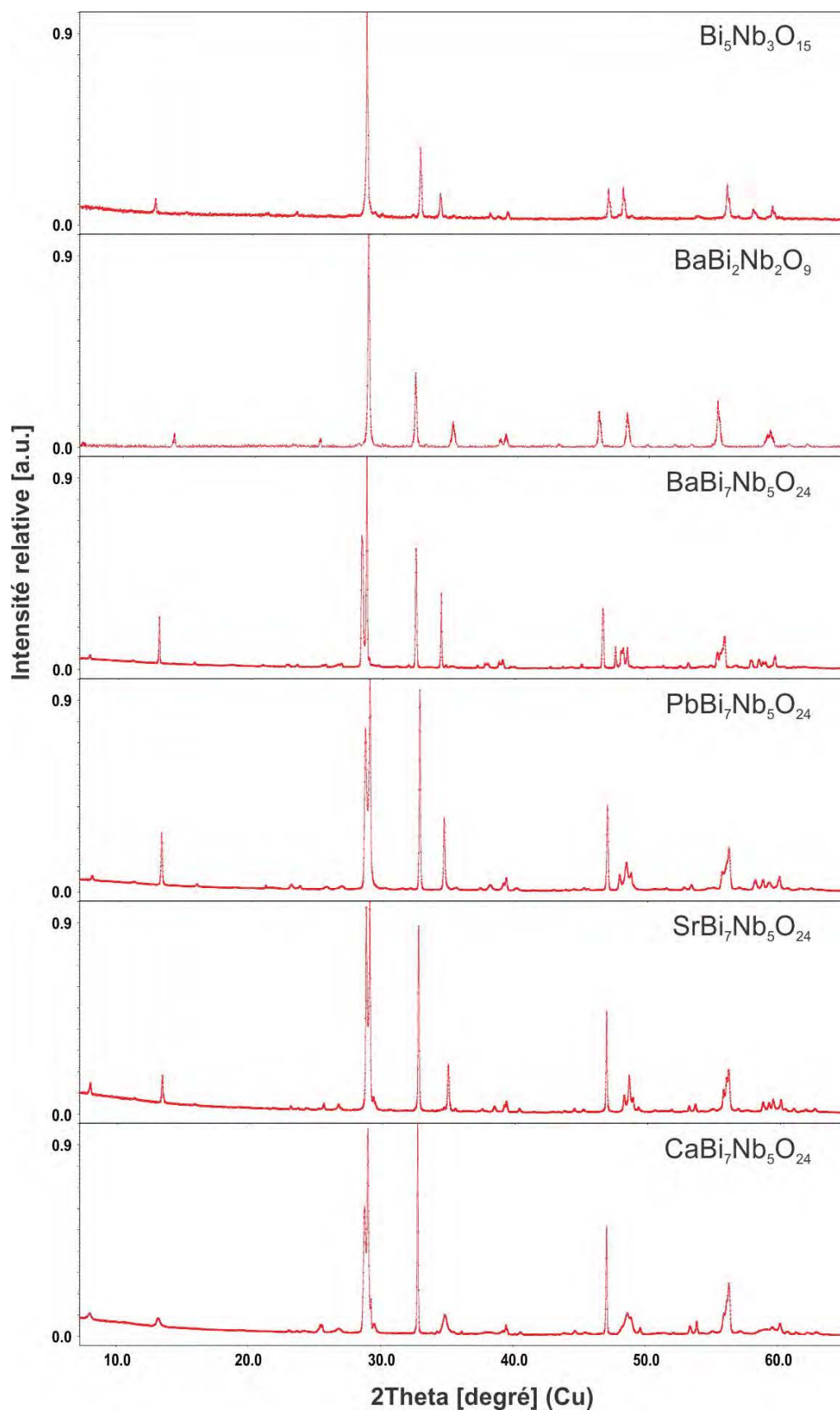


FIGURE 2.9 – Diagrammes DRXP pour la série de composés $ABi_7Nb_5O_{24}$ et deux composés parents $Bi_5Nb_3O_{15}$ et $ABi_2Nb_2O_9$ (ici $A = Ba$).

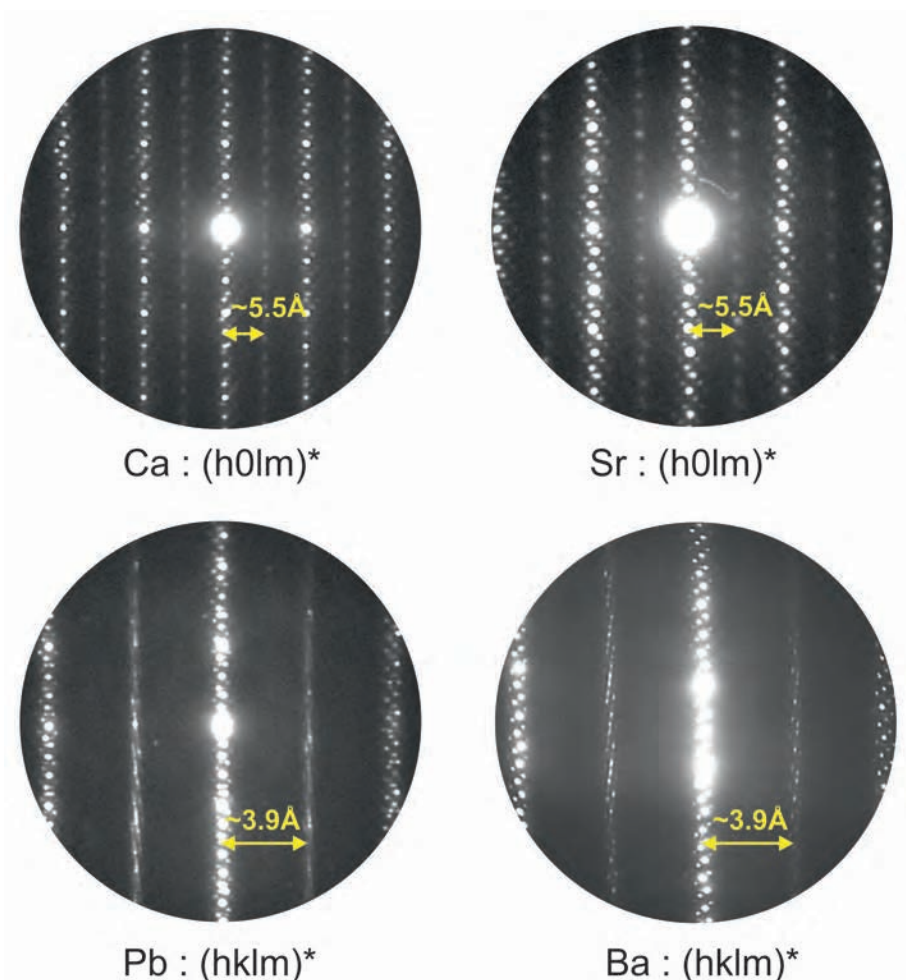


FIGURE 2.10 – Diagrammes de diffraction en sélection d'aire des plans $(h0lm)^*$ pour $\text{CaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et d'un même plan $(2k2m)^*$ pour $\text{PbBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ où la nature modulée incommensurable est également visible.

Une analyse en imagerie a été réalisée sur deux des composés malgré leur grande instabilité sous le faisceau. Deux images haute résolution ont pu être obtenues à partir du plan (010) des composés $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ainsi qu'une image HAADF du même plan pour $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ (Figure 2.12). Cette information supplémentaire met clairement en évidence la présence de couches discontinues. Le cisaillement des couches observable en imagerie est associée au dédoublement du pic de forte intensité sur les diagrammes DRXP.

Les analyse EDS montrent que les rapports cationiques correspondent à ceux attendus avec une erreur d'environ 5% sur Bi et Nb pour les composés au Ca, Sr, et Pb, et d'environ 6% pour les cations $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$. Dans le cas du composé au Ba, l'erreur relative sur le taux de baryum est bien supérieure à la composition attendue alors que les erreurs pour

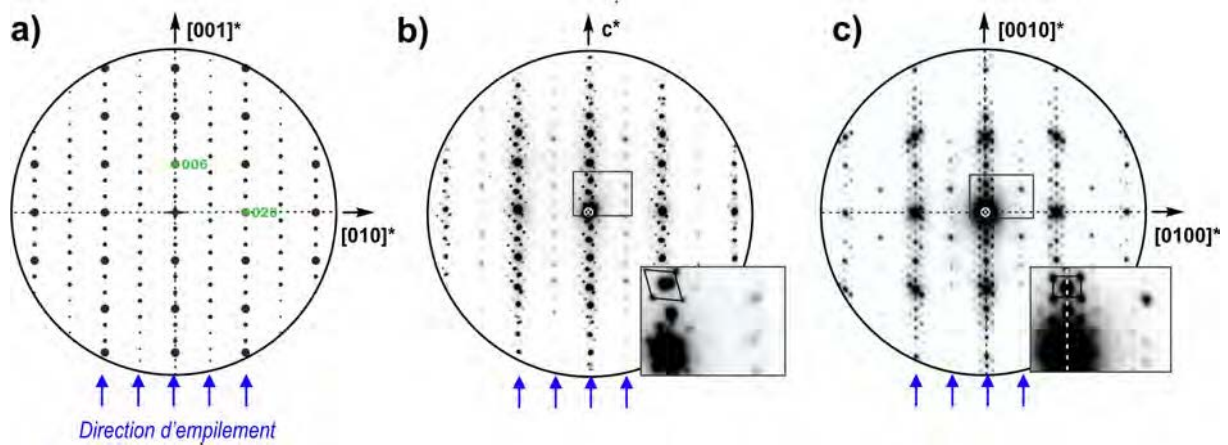


FIGURE 2.11 – a) Dessin schématique de l'axe de zone $[100]$ de $SrBi_2Nb_2O_9$, b) clichés du plan caractéristique de $SrBi_7Nb_5O_{24}$ (SAED), c) plan $(1000)^*$ de $Bi_5Nb_3O_{15}$ (PED). Par analogie avec a) et c) la direction c^* du diagramme b) devrait être associée dans l'espace réel à l'empilement des couches. A partir des agrandissements des zones encadrées sur les clichés, la position des réflexions satellites en b) diffère de celle observée pour la phase $Bi_5Nb_3O_{15}$.

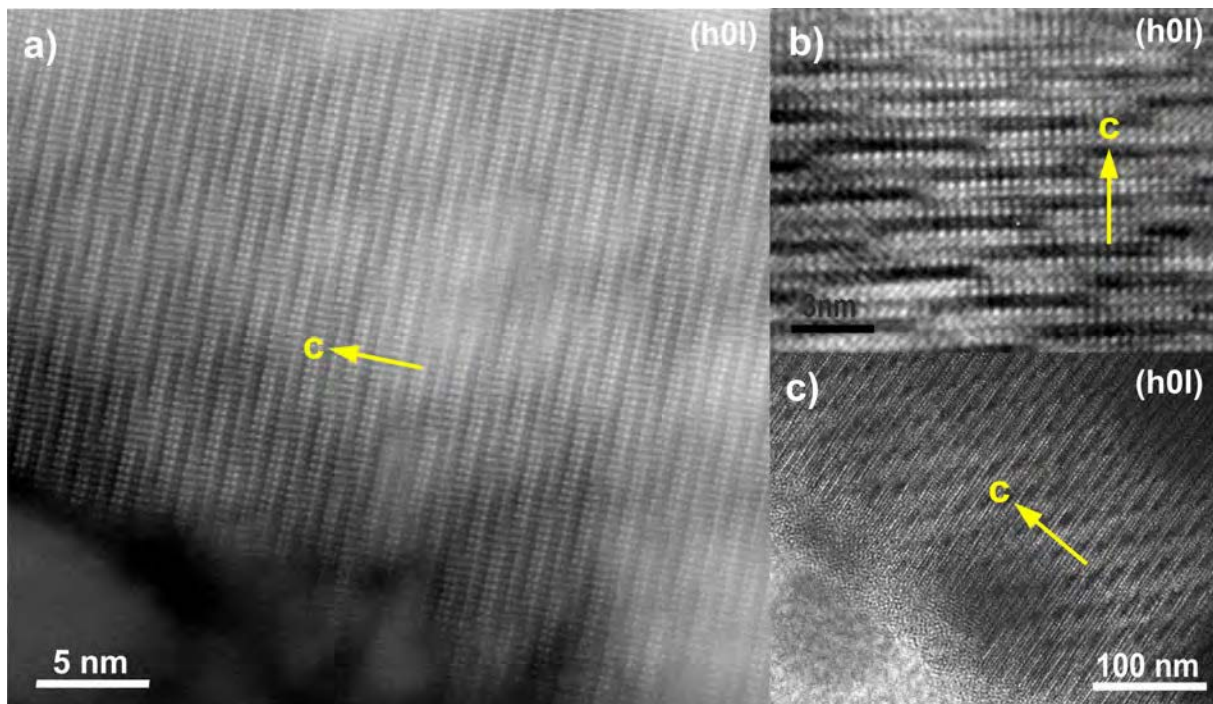


FIGURE 2.12 – Images a) HAADF et c) HREM du plan (010) de $BaBi_7Nb_5O_{24}$. b) Image HREM du plan (010) de $SrBi_7Nb_5O_{24}$. L'empilement des couches se fait suivant la direction c .

Bi et Nb restent raisonnables. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce chapitre.

2.4.2 Analyse structurale à partir des données PEDT

Dans le but d'avoir une meilleure vue de l'ensemble du réseau réciproque et d'obtenir des données adaptées pour la résolution structurale ab-initio, des acquisitions PEDT ont été réalisées sur des cristaux pour chaque composés $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba).

A partir du réseau réciproque reconstruit en 3 dimensions, les données ont été indexées en utilisant un réseau monoclinique avec les paramètres de maille $a \approx b \approx c \approx a_p\sqrt{2}$ (a_p fait référence au paramètre d'une perovskite cubique), $\beta \leq 90^\circ$, $\alpha \sim \gamma \sim 90^\circ$, et un vecteur de modulation avec deux composantes suivant \mathbf{a}^* et \mathbf{c}^* de la forme $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \gamma\mathbf{c}^*$ (Tableau 2.2). La maille moyenne montre quelques similarités avec les phases d'Aurivillius, tels que les paramètres $a \approx b \approx 5,4 \text{ \AA}$ et l'axe c correspondant à la direction d'empilement. Comme nous le voyons sur l'axe de zone $[0100]$ (Figure 2.13 c) et sur la maille unitaire reconstruite (Figure 2.13 d), la majorité des réflexions satellites est indexée en allant jusqu'à l'ordre $m \pm 8$. Sur l'ensemble de la série, les paramètres de maille et la composante α du vecteurs de modulation évoluent quasi linéairement avec la valeur du rayon ionique du cation A^{2+} tandis que la composante γ semble relativement constante sur l'ensemble de la série.

La détermination de la symétrie est majoritairement basée sur l'analyse des sections du réseau réciproque reconstruites (logiciel PETS) à partir des données PEDT. En regardant sur les plans $(h0lm)^*$ obtenus pour le composé $A = \text{Sr}$ (SAED : Figure 2.11 b) et $A = \text{Ba}$ (PEDT : Figure 2.14 a), la rangée de réflexions intenses $h = 2n$ suit la condition $h+l+m = 2n$. La rangée intermédiaire du plan $(h0lm)^*$ présente quelques réflexions de très faibles intensités. Sur la section élargie du plan $(h1lm)^*$ représentée sur la Figure 2.14 b, il apparait clairement que la condition de centrage $h + l + m = 2n$ n'est pas valide sur l'ensemble des réflexions $hklm$ puisque certaines réflexions de type $h + l + m = 2n + 1$ sont présentes comme c'est le cas pour les réflexions $210\bar{1}$ et 2101 . En examinant les sections $(0klm)^*$, et $(1klm)^*$ (Figure 2.14 c et d), nous pouvons remarquer l'existence d'une condition sur l'ensemble des $hklm$ tel que : $k + l + m = 2n$. L'analyse des plans $(hk0m)^*$ et $(hk1m)^*$ ne semble pas apporter de condition supplémentaire même si la différenciation des réflexions suivant l'axe \mathbf{a} n'est pas possible en raison de la présence de satellites trop rapprochés (Figure A.1). Les conditions observées nous conduisent à considérer un centrage

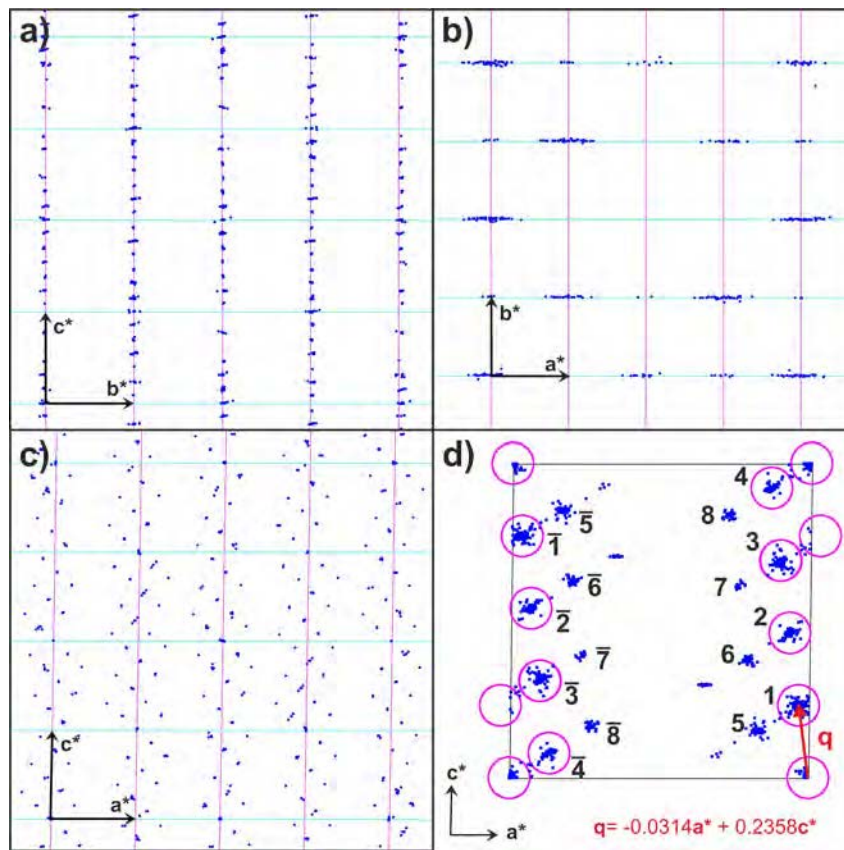


FIGURE 2.13 – Représentation des projections du réseau réciproque reconstruit en 3 dimensions pour $BaBi_7Nb_5O_{24}$ suivant : a) l'axe a^* , b) l'axe c^* et c) l'axe b^* . L'indexation du réseau est choisie dans une maille monoclinique. d) Projection $(010)^*$ de la maille unitaire où le vecteur de modulation \mathbf{q} est défini selon deux composantes suivant \mathbf{a}^* et \mathbf{c}^* et où les réflexions satellites sont présentes jusqu'à l'ordre 8.

du réseau de la forme $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Concernant les données acquises à 400°C pour $A = Sr$ et Ba , la différence la plus évidente est visible sur les plans $(h0lm)^*$ où les réflexions de la rangée $h = 2n + 1$ sont systématiquement absentes à haute température tandis qu'elles sont faibles mais présentes à température ambiante pour les composés $A = Ba$ (Figure 2.15), et Sr (Figure A.2). Cette observation nous laisse penser que au delà de la transition FE-PE, il y a l'apparition d'un miroir avec glissement a perpendiculaire à l'axe b entraînant la condition $h = 2n$ sur le plan $(h0lm)^*$. A ce stade, nous considérerons qu'il existe une transition structurale se traduisant avec une évolution d'un groupe centro-symétrique (CS) $X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$ vers un groupe non centro symétrique (NCS) $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ à température ambiante.

L'étape de résolution structurale a été effectuée sur tous les composés de la série $ABi_7Nb_5O_{24}$ (Tableau 2.2) mais elle sera illustrée en se basant sur l'analyse des données

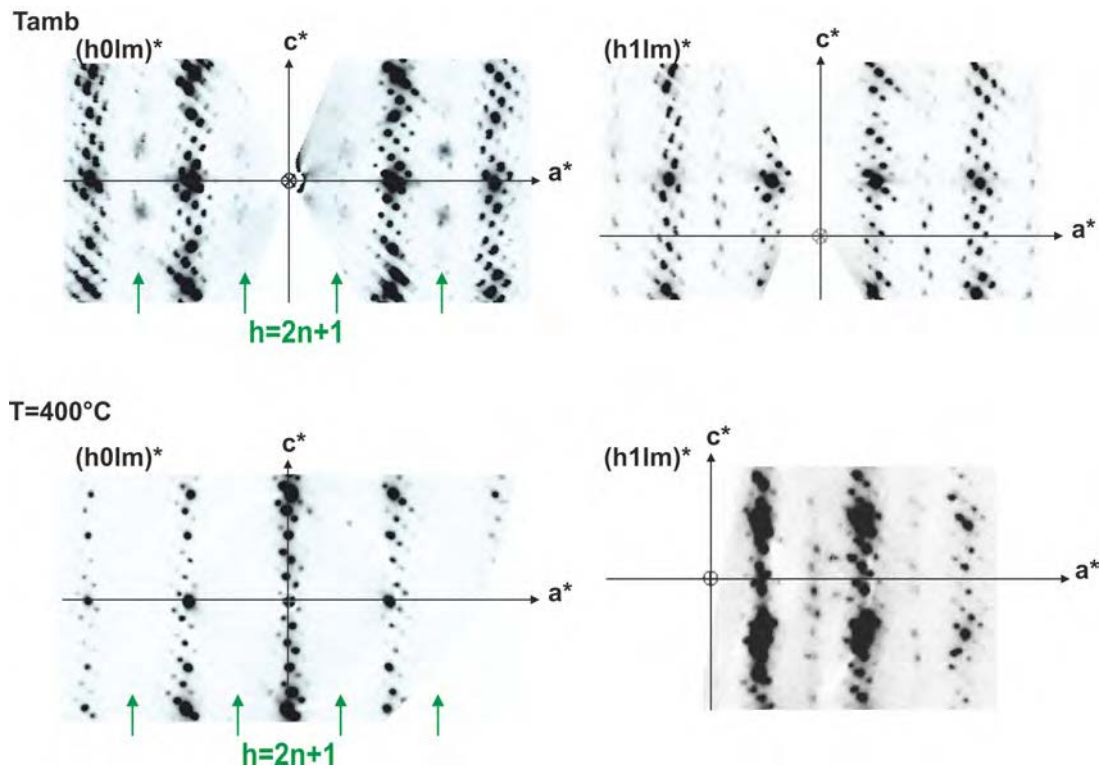


FIGURE 2.15 – Sections $(h0lm)^*$ et $(h1lm)^*$ de $BaBi_7Nb_5O_{24}$ reconstruites à partir des données PEDT à température ambiante et à 400°C .

PEDT acquises pour le composé $BaBi_7Nb_5O_{24}$ à température ambiante. Nous avons fait le choix d'utiliser le groupe de superspace $X2_1/a(\alpha 0\gamma)00$ pour réaliser la procédure avec le programme SUPERFLIP(JANA2006). En effet, les réflexions qui ne sont pas permises par ce groupe (celles de la rangée $h = 2n + 1$ du plan $(h0lm)^*$) sont globalement très faibles, et peu d'entre elles sont significatives. Par analogie avec les phases d'Aurivillius «classiques», on peut supposer que l'existence de ces rangées est associée à une faible rotation des octaèdres. Ces petits déplacements impliquant les atomes d'oxygène, peuvent dans un premier temps être négligés. Trois jeux de données PEDT acquis sur trois cristaux différents de $BaBi_7Nb_5O_{24}$ ont été combinés afin d'obtenir des données quasiment complètes pour le groupe de superspace considéré (99,5% pour une sphère de résolution de $0,714 \text{ \AA}$). La combinaison des données a permis d'obtenir une carte de potentiel électrostatique en 3 dimensions à partir de laquelle toutes les positions atomiques ont pu être identifiées y compris les oxygène qui appartiennent aux couches $[Bi_2O_2]^{2+}$, et ceux des couches AO , et BO_2 des blocs perovskite (Figure 2.18 a). Dans le cas des composés $ABi_7Nb_5O_{24}$, une bonne complétude des données est primordiale pour localiser les oxygènes de la structure (au moins 90%) tandis que, les positions cationiques peuvent être obtenues à partir de

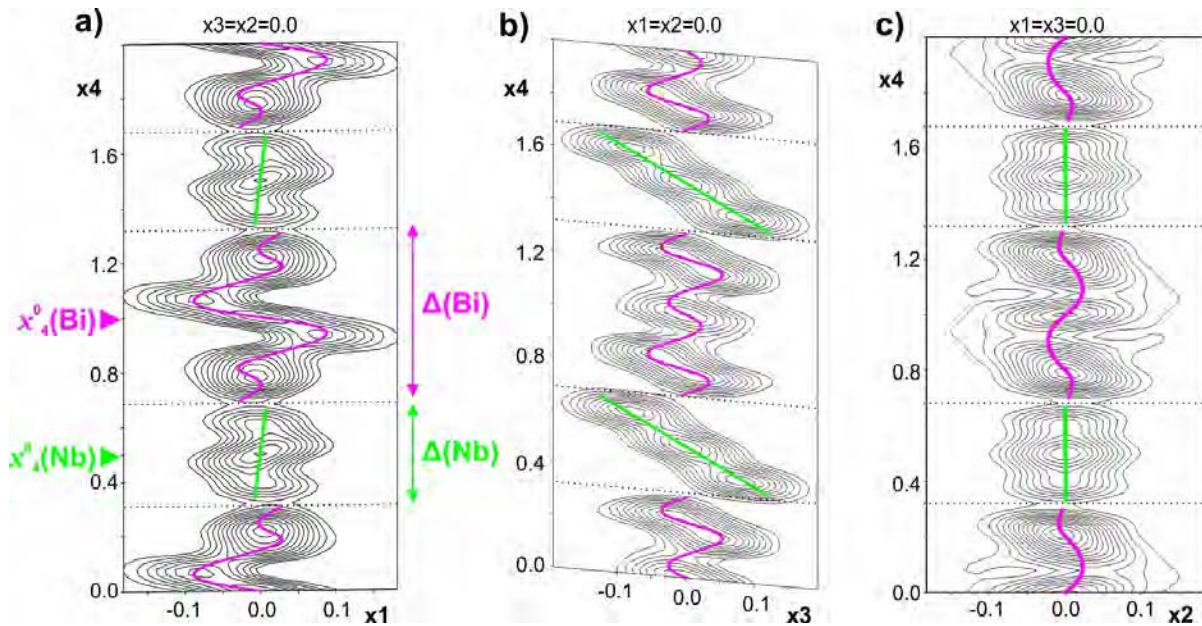


FIGURE 2.16 – Cartes de potentiel électrostatique des sections a) $x_1 - x_4$, b) $x_3 - x_4$ et c) $x_2 - x_4$ montrant l'existence d'une modulation displacive et de discontinuités dans les domaines atomiques du Bi et du Nb.

données ayant une complétude assez basse ($\sim 65\%$).

La carte de potentiel est ensuite interprétée en terme de positions atomiques par le programme SUPERFLIP pour donner une solution initiale. Cependant, ce programme n'est pas capable de rendre compte de la présence de discontinuités dans les domaines atomiques. De ce fait, le modèle structural présenté sur la Figure 2.18 b correspond à l'interprétation de la solution initiale après l'addition de fonctions créneaux pour rendre compte de la discontinuité des domaines atomiques des sites A/Bi, B (Nb) et oxygène. La description de ces domaines a été réalisée à l'aide des sections de potentiels électrostatiques présentées sur les Figures 2.16 (domaines Bi/A et Nb) et 2.17 (domaines O). Concernant les cations A/Bi et B, une modulation displacive affecte également ces domaines atomiques. Bien que les informations reliées aux positions oxygène soient moins complètes aux bords des créneaux, en particulier pour l'oxygène apical des octaèdres (O2), les cartes de potentiel associées révèlent également l'existence de discontinuités et d'une modulation displacive (Figure 2.17). Les domaines ont été modélisés en attribuant les zones de plus forts potentiels au Bi, ce qui semble corroborer l'emplacement des couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ de la carte de potentiel en 3 dimensions. A cette étape de résolution, nous avons considéré une composition réduite à celle d'une perovskite déficitaire sur le site B de formulation $(\text{A}, \text{Bi})_{8/8}\text{Nb}_{5/8}\text{O}_{24/8}$ équivalente à $\text{BiNb}_{0.625}\text{O}_3$ en négligeant la présence des cations A situés

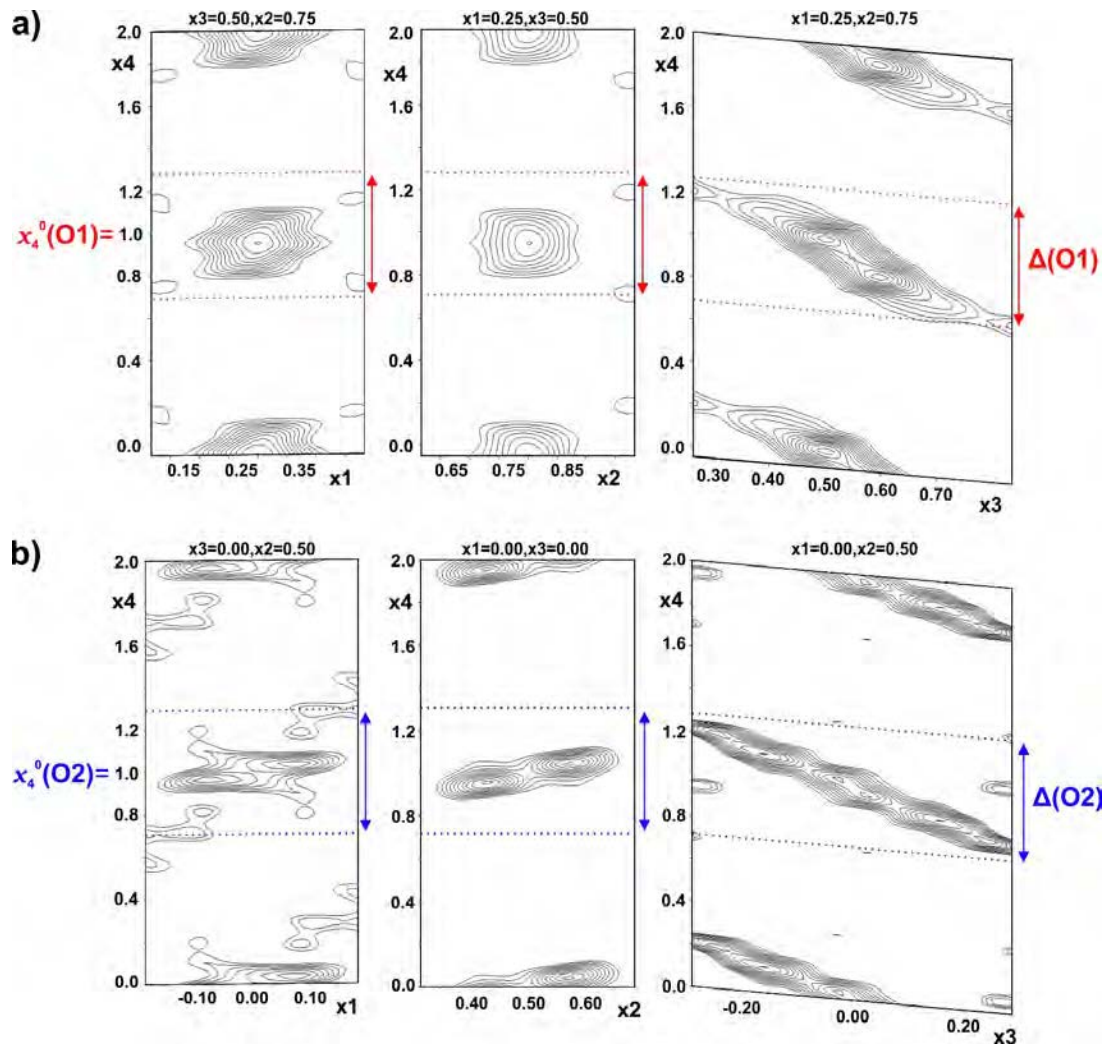


FIGURE 2.17 – Cartes de potentiel électrostatique des sections a) $x_1 - x_4$, b) $x_3 - x_4$ et c) $x_2 - x_4$ calculées autour des positions oxygène O1 (rouge) et O2 (bleu).

en substitution sur les sites Bi.

Dans le modèle structural initial, Bi et Nb partagent la même position atomique dans la maille moyenne, mais lorsque l'on se déplace suivant la coordonnée x_4 c'est tantôt le Bi et tantôt le Nb qui est présent sur cette position. Pour décrire l'alternance des cations Bi et Nb sur le même site, une fonction créneau (de type x-harmoniques) a été utilisée (Section 1.2). Dans le cas des atomes Bi et Nb, bien qu'ils partagent la même position atomique moyenne, leurs fonctions créneaux respectives sont centrées différemment (coordonnées x_4^0). Les centres des créneaux sont $x_4^0(Bi) = 0$, et $x_4^0(Nb) = 0,5$ (Figure 2.16). La longueur

des créneaux a ensuite été reliée aux rapports cationiques telle que :

$$\Delta(Bi) = \frac{Bi}{(Bi + 0,625Nb)} \approx 0,615 \quad \text{et}, \quad (2.7)$$

$$\Delta(Nb) = \frac{Nb}{(Bi + 0,625Nb)} = (1 - \Delta(Bi)) \approx 0,385 \quad (2.8)$$

Les valeurs de Δ calculées correspondent bien aux largeurs des domaines observées pour Bi et Nb (Figure 2.16). Le modèle initial comprend aussi deux positions oxygène distinctes. Les longueurs des fonctions créneaux associées aux 2 domaines oxygène ont été fixées de façon à respecter une occupation complètes dans les feuillets $[Bi_2O_2]$ et les blocs perovskite : $\Delta(O1) = 0,615$, et $\Delta(O2) = 0,615$ et sont centrés tous les deux en $x_4^0(O1) = x_4^0(O2) = 0$ (Figure 2.17). De cette façon, en considérant la symétrie $X2_1/a(\alpha 0\gamma)00$, le modèle structural initial peut être décrit avec seulement 4 positions atomiques (Tableau 2.4).

TABLEAU 2.4 – Paramètres de positions de $BaBi_7Nb_5O_{24}$ obtenus d'après les données PEDT en utilisant le SSG $X2_1/a(\alpha 0\gamma)00$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

atom	x_4/Δ	x/a	y/b	z/c	a_i
Bi	0,0/0,615	0	0	0	0,25
s,1		0,0062	0	-0,0383	
Nb	0,5/0,385	0	0	0	0,25
s,1		0,0062	0	-0,0383	
O1	0,0/0,615	0,2345	0,7679	0,5359	0,5
s,1		-0,0097	0,0004	-0,2284	
c,1		0,0223	-0,001	0,038	
O2	0,0/0,615	0	0,5	0	0,25
s,1		0,027	0	-0,2006	

Avant l'affinement, le modèle représenté sur la Figure 2.18 c est caractérisé par l'alternance de feuillets discontinus $[Bi_2O_2]$ et de blocs perovskite d'épaisseurs $p = 1$ et, $p = 2$ ayant une séquence d'empilement $|p=1|p=2|p=2|$ le long de l'axe c . Dans cette solution où les réflexions correspondant à $h = 2n + 1$ du plan $(h0lm)^*$ ont été négligées, les rotations d'octaèdres sont permises autour des directions a et c . Nous constatons que l'analyse de données PEDT en approximation cinématique permet de réaliser l'étape de résolution structurale, y compris pour des structures aussi complexes. En revanche, lorsqu'il s'agit d'affiner le modèle, il est difficile d'évaluer la précision des paramètres structuraux

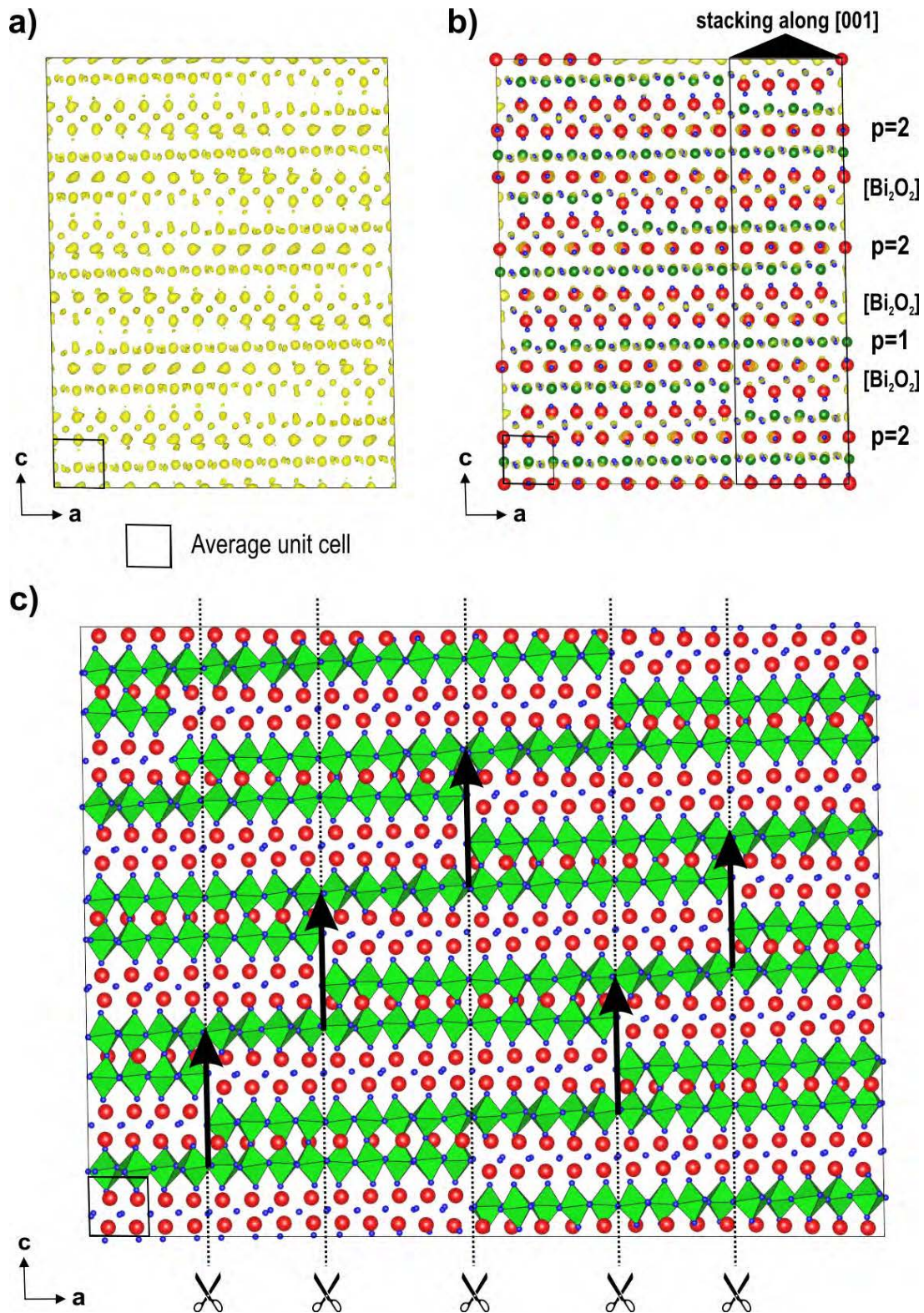


FIGURE 2.18 – a) Projection (010) dans une super maille de la carte de potentiel électrostatique pour $BaBi_7Nb_5O_{24}$. b) Modèle structural superposé à la carte de potentiel. Ce modèle est interprété de la solution initiale après avoir défini des domaines atomiques discontinus pour A/Bi (rouge) et Nb(vert). c) Vue du plan (010) de la structure affinée (DNP). La structure est étendue le long des directions a et de c pour mettre en évidence le cisaillement des couches. La carte de potentiel et la structure ont été représentées avec le logiciel VESTA.

obtenus. Pour ces raisons, le modèle a été affiné à partir des données DNP et DRXP, qui permettront d'obtenir des structures plus fiables et d'avoir un regard critique sur les résultats des affinements cinématiques PEDT qui suivront.

2.4.3 Affinement structural

Le modèle structural obtenu par PEDT permet de modéliser de façon satisfaisante les diagrammes DRXP et DNP (Figure 2.19), donnant l'indication que la résolution structurale a fonctionné, et que la déviation par rapport au groupe $X2_1/a(\alpha0\gamma)00$ est faible. Cette hypothèse repose également sur le fait que les cartes de potentiels électrostatiques représentées autour du site Bi/Nb (Figure 2.16) ont la même allure dans les deux SSG considérés. Ces structures ont ensuite été comparées à celles obtenues après avoir réduit la symétrie à $X2_1(\alpha0\gamma)0$ en accord avec l'analyse de symétrie basée sur les données PEDT. Ce changement induit un doublement d'une position oxygène (O1). L'affinement Rietveld à partir des données DRXP n'est pas sensible de façon significative à ce changement de symétrie (pas de changement significatif des facteurs R) car le pouvoir de diffusion de l'oxygène par les rayons X est faible. Contrairement aux DRXP, l'affinement Rietveld à partir des données neutrons nous a permis de confirmer le SSG $X2_1(\alpha0\gamma)0$ pour les composés $ABi_7Nb_5O_{24}$ $A = Sr, Pb$ et Ba à température ambiante (Tableau 2.5). Pour les raisons évoquées plus en amont, les données DRXP n'ont pas été combinées aux données neutrons pour l'affinement. La différence entre les structures des groupes $X2_1/a(\alpha0\gamma)00$ et $X2_1(\alpha0\gamma)0$ étant attribuée aux variations des positions oxygène, seuls les paramètres compatibles avec le groupe centro symétrique ont été affinés pour Bi et Nb. La structure finale émergeant de l'affinement Rietveld DNP est représentée pour le composé $BaBi_7Nb_5O_{24}$ sur la Figure 2.18 c. Les paramètres structuraux et d'affinements sont résumés dans le Tableau 2.6, et sur le profil donné sur la Figure 2.20. Pour les composés $SrBi_7Nb_5O_{24}$ et $PbBi_7Nb_5O_{24}$, les résultats sont indiqués dans les Tableaux A.1 et A.2 situés en annexe, et sur la Figure 2.20.

Le modèle structural a également été affiné à partir des données PEDT en considérant la théorie cinématique. Les distances O-O ont été faiblement contraintes pour assurer le maintien des octaèdres (Figure 2.25). Comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre, les résultats de ces affinements, en particulier pour les paramètres associés à l'oxygène doivent être jugés avec plus de prudence que ceux provenant des affinements à

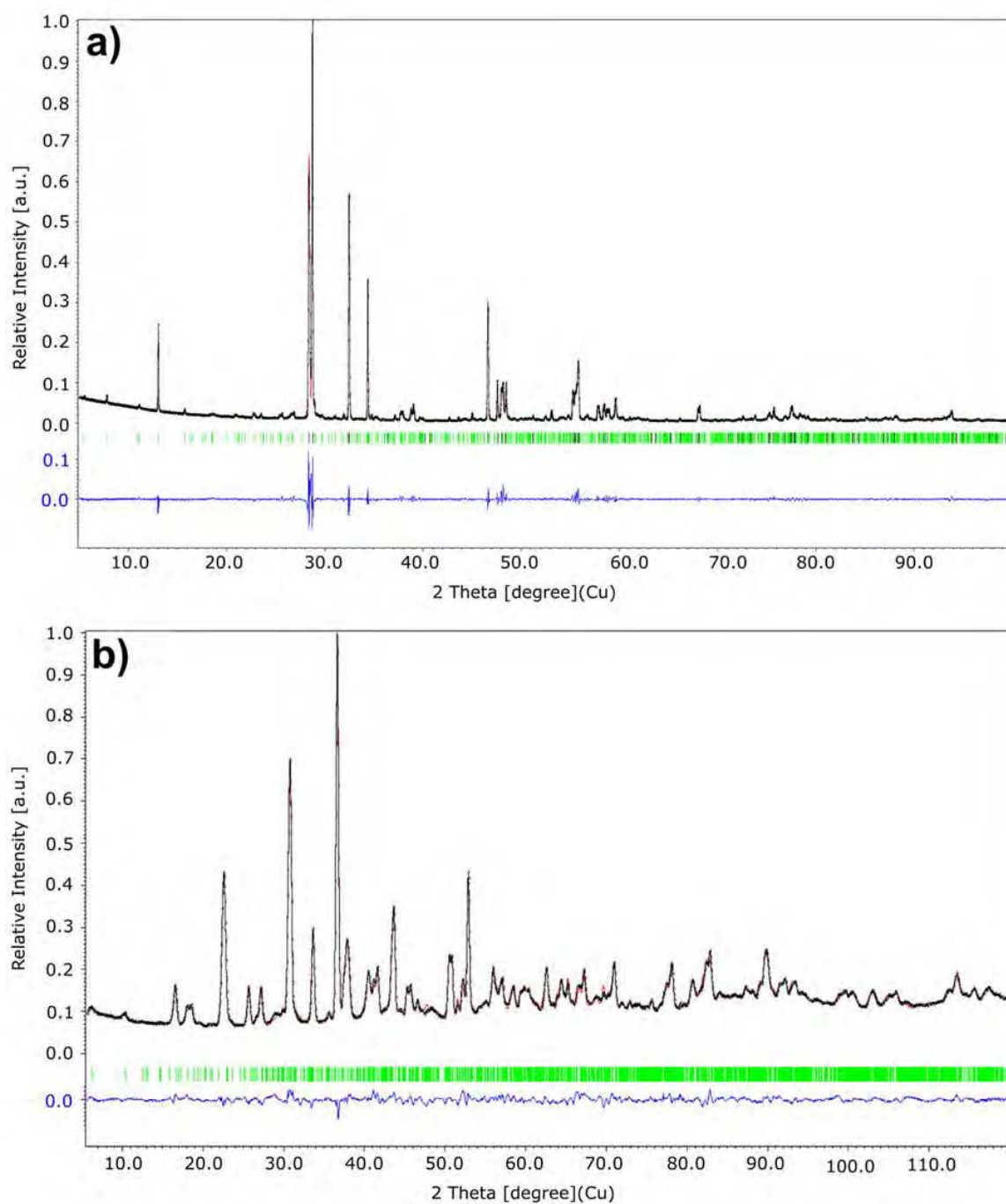


FIGURE 2.19 – Diagrammes observés (noir), calculés (rouge) et différences (bleu) provenant de l’affinement Rietveld pour $BaBi_7Nb_5O_{24}$ avec les données de diffraction sur poudre : a) rayons X et b) neutrons en considérant le modèle structural dans le groupe de super espace $X2_1/a(\alpha\theta\gamma)00$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l’origine $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Les marques noires et vertes correspondent respectivement aux réflexions fondamentales et satellites. Les facteurs d’accord pour l’affinement Rietveld des données DRXP sont $GoF = 2,55$; $R_p = 7,01$; $wR_p = 9,96$; $R_{obs} = 3,59$ et $wR_{obs} = 4,14$. Pour les données DNP, voir les Tableaux 2.5 et 2.6.

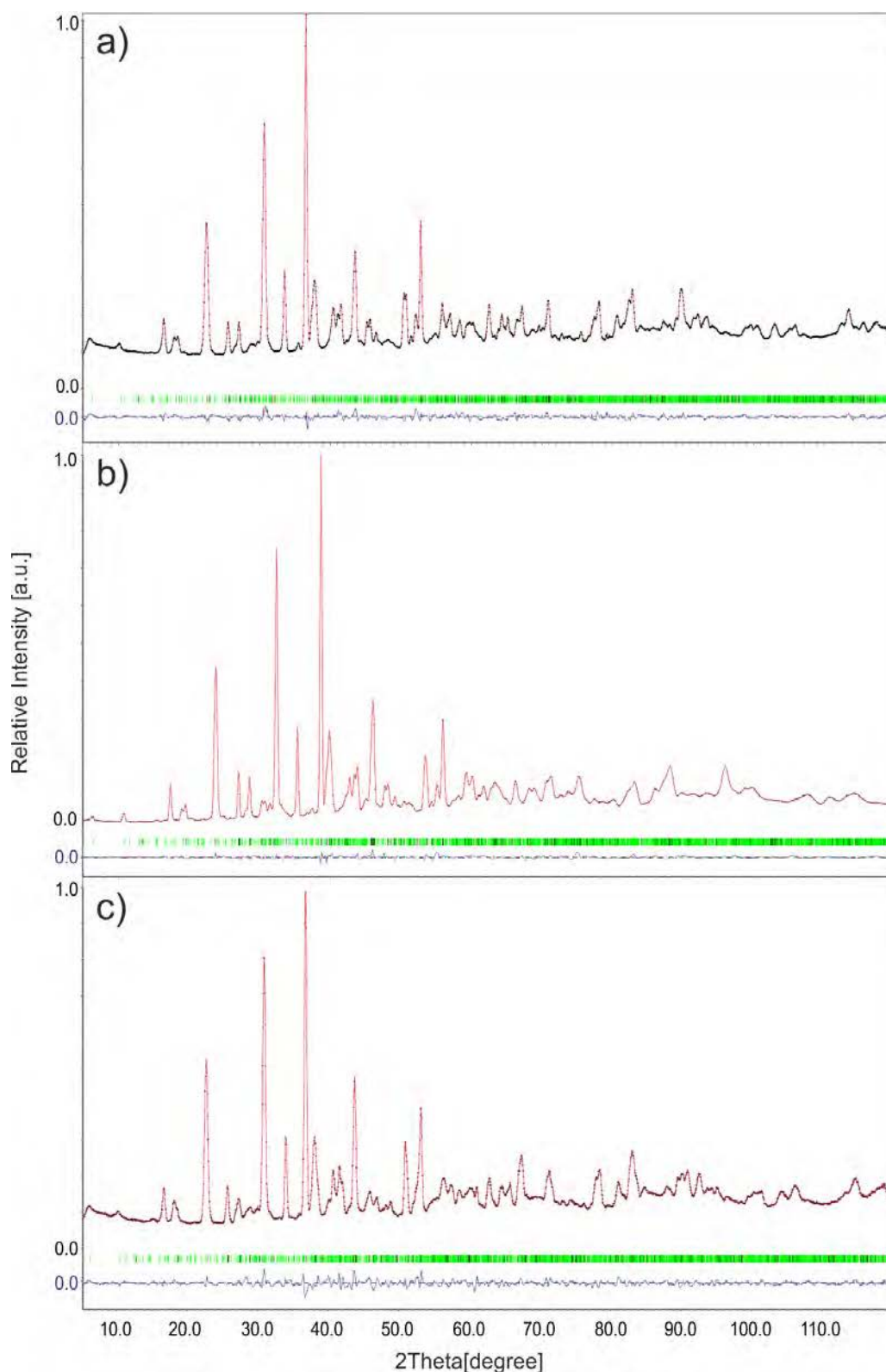


FIGURE 2.20 – Diagrammes observés (noir), calculés (rouge) et différences (bleu) provenant de l’affinement Rietveld avec les données de diffraction des neutrons sur poudre pour a) $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$, b) $\text{PbBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et c) $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ en considérant le modèle structural dans le groupe de super espace $X2_1/a(\alpha 0\gamma)00$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l’origine $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Les marques noires et vertes correspondent respectivement aux réflexions fondamentales et satellites.

TABLEAU 2.5 – Valeurs des facteurs R pour les affinements Rietveld DNP de $ABi_7Nb_5O_{24}$ $A = Sr, Pb$ et Ba .

$ABi_7Nb_5O_{24}$	SSG	R_p	wR_p	GoF	R_{obs}	wR_{obs}	N_{ref}
A = Ba	$X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$	2,52	3,31	4,21	2,08	2,57	45
	$X2_1(\alpha 0 \gamma)0$	2,33	3,07	3,91	1,72	2,17	49
A = Pb	$X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$	3,45	4,67	14,96	1,82	2,84	44
	$X2_1(\alpha 0 \gamma)0$	2,26	3,00	9,73	1,33	1,80	62
A = Sr	$X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$	3,57	4,62	3,91	2,24	2,74	43
	$X2_1(\alpha 0 \gamma)0$	3,37	4,41	3,74	1,95	2,36	50

partir de données de diffraction pour lesquelles l'approximation cinématique reste valide (RX ou neutron). Les facteurs d'accord associés aux différents affinements sont compris entre 35 et 40%. Ces valeurs sont dues aux effets dynamiques résiduels qui faussent les intensités mesurées. L'affinement cinématique des composés $BaBi_7Nb_5O_{24}$ et $SrBi_7Nb_5O_{24}$ à température ambiante donne cependant des résultats assez proches de l'affinement neutron (Tableaux 2.6 et 2.7 pour $BaBi_7Nb_5O_{24}$ et Tableaux A.1 et A.3 pour $SrBi_7Nb_5O_{24}$). Cette première observation nous permet de penser que, en ajoutant des contraintes souples sur les distances O-O, les résultats des affinements cinématiques sont capables de rendre compte de l'évolution structurale de la série $ABi_7Nb_5O_{24}$ à condition que la complétude du jeu de données soit suffisante pour avoir une information complète sur l'ensemble des domaines atomiques.

Concernant $CaBi_7Nb_5O_{24}$, en l'absence de données DNP l'affinement cinématique à partir des données PEDT était le seul auquel nous avons accès. Les paramètres de maille ont été affinés à partir du diagramme RX. Étant donné les similitudes du diagramme DRXP et des données PEDT avec ceux des autres composés de la série, il semble raisonnable de le décrire en utilisant la même structure et le même SSG. De plus, le composé Ca est celui de la série qui présente les réflexions des rangées $h = 2n + 1$ les plus intenses sur plan $(h0lm)^*$, ce qui tend à montrer que la symétrie est compatible avec le groupe $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ proposé, et qu'il n'y a pas d'ambiguïté pour ce composé avec le groupe $X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$ à température ambiante (Figure A.3). De la même façon, la résolution structurale à partir des données PEDT donne des résultats tout à fait similaires à ceux des autres composés. Des affinements cinématiques à partir des données PEDT, et Riet-

TABLEAU 2.6 – Paramètres cristallographiques de $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ obtenus après affinement avec les données DNP en considérant le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

paramètres de maille :		a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[deg]	V[Å³]	
		5,5156(9)	5,5001(9)	5,2033(12)	90,909(15)	157,71(7)	
		Density	q :	α	γ		
		8,162(3)		-0,0327(8)	0,2304(6)		
paramètres de position :							
atom	X_4/Δ	x-harm,	x/a	y/b	z/c	Uiso[Å³]	
Bi(1)	0/0,615		0	0	0	0,0189(6)	
		s,1	0	0	-0,0020(6)		
		s,2	-0,029(1)	0	0,025(1)		
		s,3	-0,042(2)	0	-0,011(2)		
		s,4	-0,029(2)	0	-0,026(2)		
Nb(1)	0,5/0,385		0	0	0	0,0041(4)	
		s,1	0,005(1)	0	-0,1002(8)		
O(1-1)	0/0,615		0,235(1)	0,7654(7)	0,503 (2)	0,0092(5)	
		s,1	0	0	-0,239(2)		
		c,1	-0,018(2)	0	0,013(2)		
		s,2	-0,010(2)	0	-0,039(2)		
		c,2	0	0	0,024(2)		
		s,3	0	0	-0,020(2)		
		c,3	0	0	0		
O(1-2)	0/0,615		0,7275(9)	0,7264(7)	0,5026(15)	0,0092(5)	
		s,1	0,016(1)	0	-0,213(2)		
		c,1	-0,026(2)	-0,037(2)	0,020(2)		
		s,2	0	0,0053(15)	-0,009(2)		
		c,2	0	0	0,017(2)		
		s,3	0,006(2)	0	0,007(2)		
		c,3	0	0	0		
O(2)	0/0,615		0,010(1)	0,491(1)	0,003(1)	0,016(1)	
		s,1	0	0	-0,2452(9)		
		c,1	-0,0417(18)	0	0		
		s,2	-0,008(1)	-0,051(2)	-0,015(1)		
		c,2	0	0	0		
		s,3	0,022(2)	-0,028(2)	0		
		c,3	-0,0013(2)	0	0		
profil :	$R_p = 2,33$	$wR_p = 3,07$		GoF = 3,91			
structure :	N ref,param, = 49						
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4	order 5
Nobs	5172	483	922	944	948	930	945
Robs	1,72	1,72	2,13	1,77	1,71	1,48	1,29
wRobs	2,17	2,40	2,75	2,17	2,16	1,78	1,81

TABLEAU 2.7 – Paramètres cristallographiques de $BaBi_7Nb_5O_{24}$ obtenus après affinement avec les données PEDT en considérant le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

paramètres de position :							
<i>atome</i>	X_4/Δ	<i>x-harm,</i>	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}[\text{Å}^3]$	
Bi(1)	0/0,615		0	0	0	0,0364(5)	
		s,1	0	0	-0,0042(5)		
		s,2	-0,0365(4)	0,0145(5)	0,0293(5)		
		s,3	-0,0299(4)	0,0067(6)	-0,0105(4)		
		s,4	-0,0302(4)	0	-0,0271(5)		
Nb(1)	0,5/0,385		0	0	0	0,0020(4)	
		s,1	-0,0073(4)	0	-0,0944(6)		
O(1-1)	0/0,615		0,2166(15)	0,7586(12)	0,487(2)	0,012(fixé)	
		s,1	-0,007(2)	0	-0,229(3)		
		c,1	-0,032(2)	0,028(3)	0		
		s,2	0	0	-0,031(3)		
		c,2	0,012(3)	-0,019(2)	0,043(3)		
		s,3	-0,011(3)	0	-0,019(4)		
		c,3	-0,023(3)	0	0,026(3)		
O(1-2)	0/0,615		0,7482(15)	0,7165(12)	0,523(2)	0,012(fixé)	
		s,1	0	-0,008(2)	-0,224(3)		
		c,1	-0,009(2)	-0,014(2)	0,029(3)		
		s,2	0	-0,012(3)	-0,0022(3)		
		c,2	-0,014(3)	-0,025(2)	-0,014(3)		
		s,3	0	0	-0,011(3)		
		c,3	0,043(2)	0	0		
O(2)	0/0,615		-0,0160(13)	0,5076(15)	0,013(2)	0,012(fixé)	
		s,1	0,014(2)	-0,010(2)	-0,236(2)		
		c,1	-0,0537(18)	0	-0,012(2)		
		s,2	0	-0,041(3)	-0,009(2)		
		c,2	0,0156(19)	0	0		
		s,3	0,017(2)	-0,021(3)	0,023(2)		
		c,3	0	0,034(3)	0		
structure : N ref, param,= 49							
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4	order 5
Nobs	3299	285	477	485	506	390	417
Robs	29,01	27,70	27,85	31,02	24,29	21,67	30,07
wRobs	32,94	35,71	31,01	35,32	28,49	21,65	32,24

veld avec les données DRX poudre ont été réalisés pour ce composé en appliquant des contraintes sur les distances oxygène-oxygène. En terme de structure, la présence plus marquée des réflexions de la rangée $h = 2n + 1$ sur les sections du réseau réciproque se traduit par des rotations plus importantes des octaèdres que celles observées pour les

autres composés (Figure 2.21 et Tableaux A.4 (Ca) et A.5 (Pb)).

2.4.4 Étude des propriétés diélectriques

Les mesures par spectroscopie diélectriques réalisées sur des échantillons $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ($A = \text{Sr}$ et Ba) montrent la présence d'un maximum de permittivité diélectrique ϵ_r à une température T_m simultanément avec l'apparition de pertes non nulles (Figure 2.22 a). Comme nous le voyons sur la Figure 2.23 c, la valeur de T_m augmente avec la fréquence $f = 1/\tau$ appliquée pendant la mesure. Cette dispersion en fréquence ainsi que la dépendance en température sont similaires à celles des composés ferroélectriques relaxeurs avec un maximum de permittivité large caractérisé par un $\Delta T_m (10^3\text{-}10^6\text{Hz})$ de 97°C et 98°C pour les échantillons $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ respectivement. Pour les échantillons $\text{PbBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et $\text{CaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$, aucune transition n'a pu être détectée dans la gamme de température étudiée car, au delà de 600°C , les mesures de l'impédance commencent à être dominées par la composante résistive par rapport à la partie capacitive. Cela n'exclut pas l'existence d'une transition à plus haute température mais cette mesure n'est pas accessible avec notre équipement.

Pour les composés de type relaxeurs, le procédé de relaxation ne suit pas une loi d'Arrhénius ($\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{-E_a}{kT}\right]$) et le temps de relaxation caractéristique est décrit par une relation phénoménologique de type Vögel-Fulcher telle que :

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_a}{k(T_m - T_f)}\right] \quad (2.9)$$

Avec τ le temps de relaxation, τ_0 constante de temps de relaxation, et k la constante de Boltzman. T_f représente la température de gel dans la limite quasi-statique et E_a est l'énergie d'activation correspondant aux fluctuations des domaines polaires locaux.

En dessous de T_f , l'échelle de temps est tellement lente que l'on s'attend à ce que le système se comporte comme un ferroélectrique classique même si il ne présente pas d'ordre polaire à grande distance. Pour nos échantillons, nous constatons que T_m est décrit par une loi de Vögel-Fulcher (Fig. 2.23 a) avec, $T_f = -6^\circ\text{C}$, $E_a = 298$ meV pour l'échantillon $A = \text{Sr}$, et pour $A = \text{Ba}$, $T_f = -46^\circ\text{C}$, $E_a = 516$ meV. Par comparaison avec des composés relaxeurs tels que $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) et $\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PZN) qui présentent une énergie d'activation $E_a \approx 20\text{-}30$ meV [75, 82, 117], nos échantillons ont des valeurs de E_a

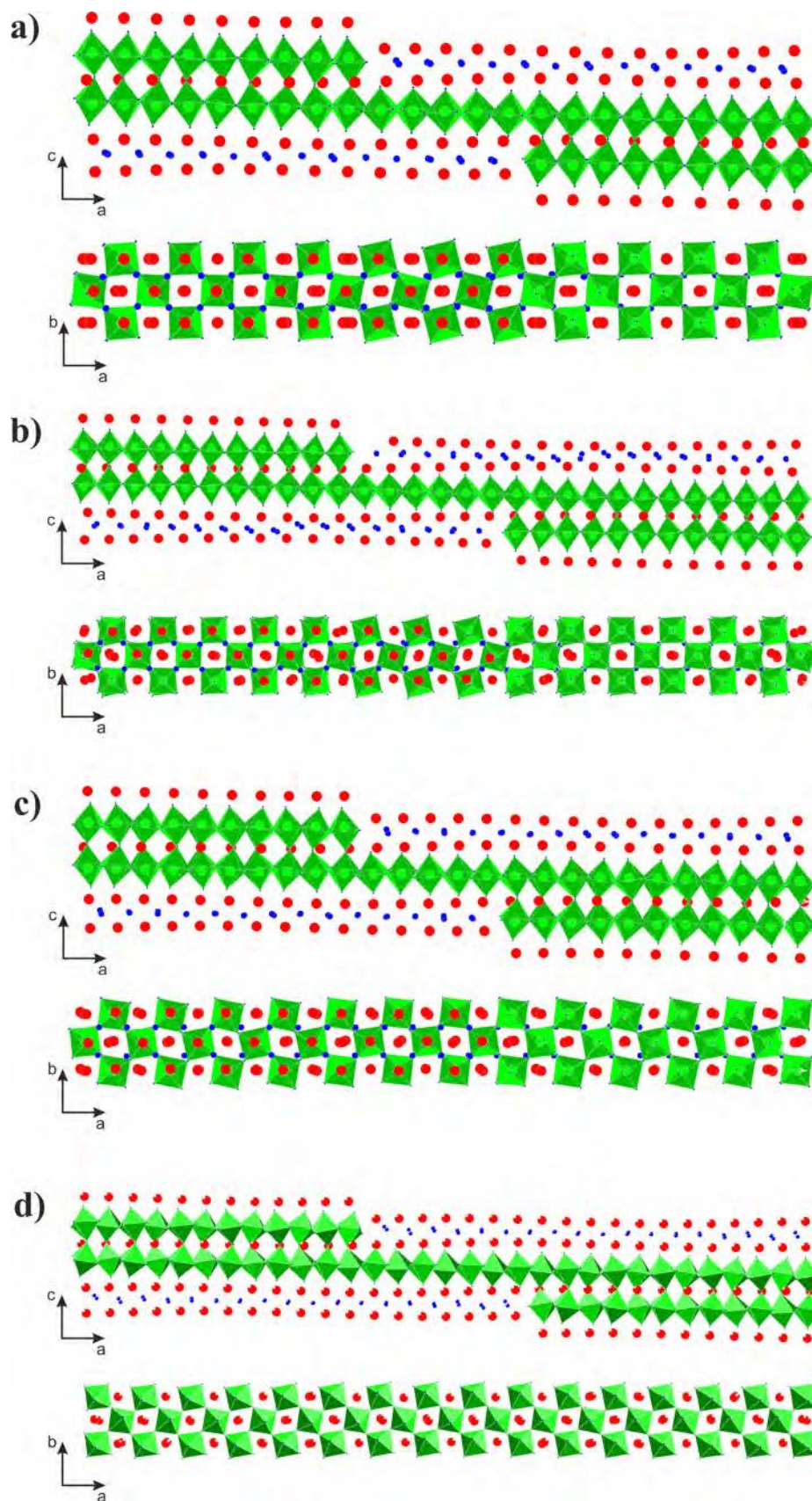


FIGURE 2.21 – Projections d’une partie des structures de a) $BaBi_7Nb_5O_{24}$, b) $PbBi_7Nb_5O_{24}$, c) $SrBi_7Nb_5O_{24}$ et d) $CaBi_7Nb_5O_{24}$ affinées à partir des données DNP (Ba, Pb, Sr) et PEDT (Ca). Les positions atomiques Bi, Nb et O sont représentées en rouge, vert et bleu respectivement.

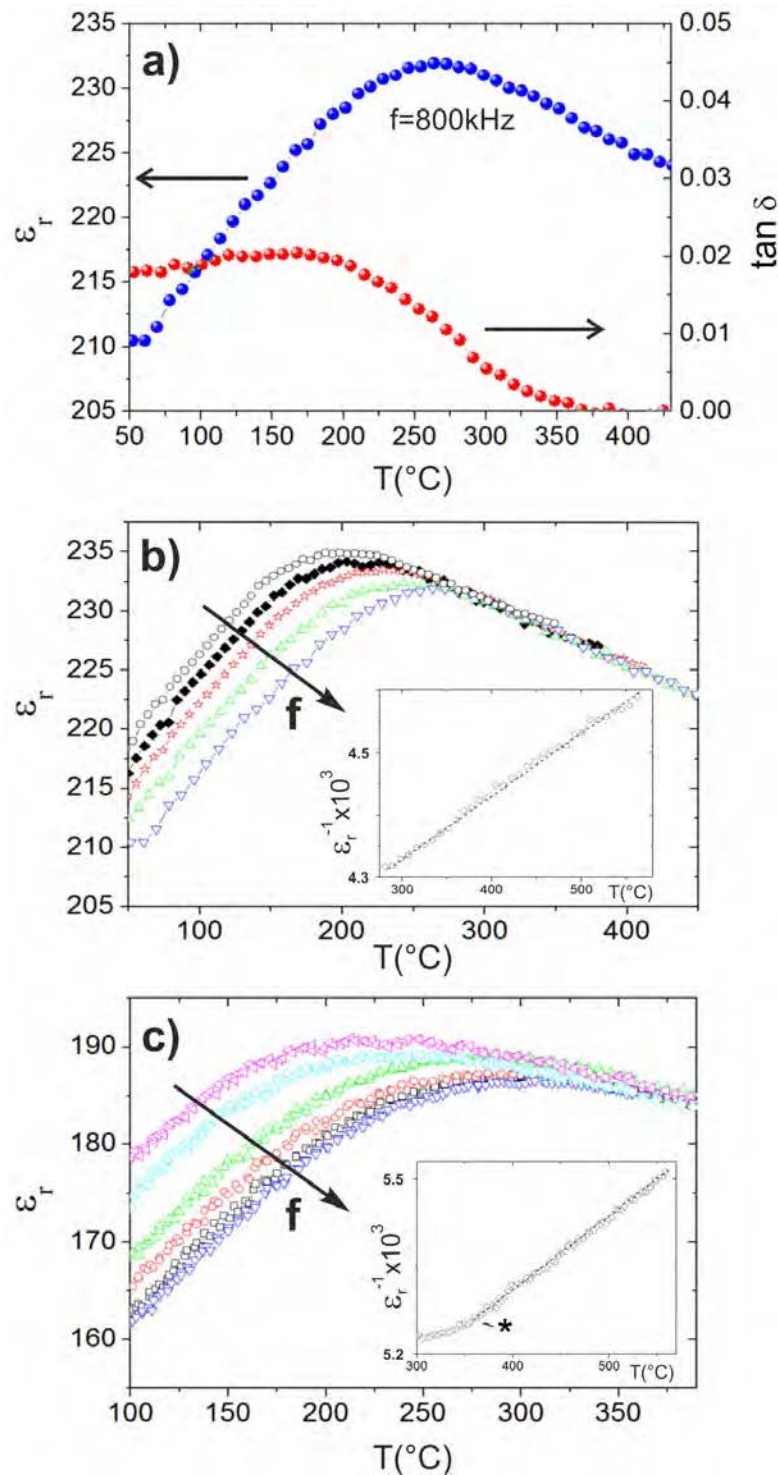


FIGURE 2.22 – a) Représentation de la permittivité relative et de la tangente de perte en fonction de la température pour $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ pour une fréquence de $f = 800 \text{ kHz}$. b) Permittivité diélectrique relative en fonction de la température pour $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$. Les fréquences appliquées sont respectivement $f = 8, 25, 2, 80, 252, 800 \text{ kHz}$. L'encadré montre la variation de $1/\epsilon_r$ en fonction de T pour $f = 800 \text{ kHz}$. A noter que la variation linéaire est compatible avec un comportement de type Curie-Weiss jusqu'à $T \approx T_m$. c) Permittivité diélectrique relative en fonction de la température pour l'échantillon $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$. Les fréquences appliquées sont respectivement $f = 8, 23, 3, 62, 287, 480, 800 \text{ kHz}$. Dans l'encadré ($1/\epsilon_r = f(T)$ pour 800 kHz), l'étoile indique la position de la température T_B à partir de laquelle la courbe suit une loi simple de Curie-Weiss.

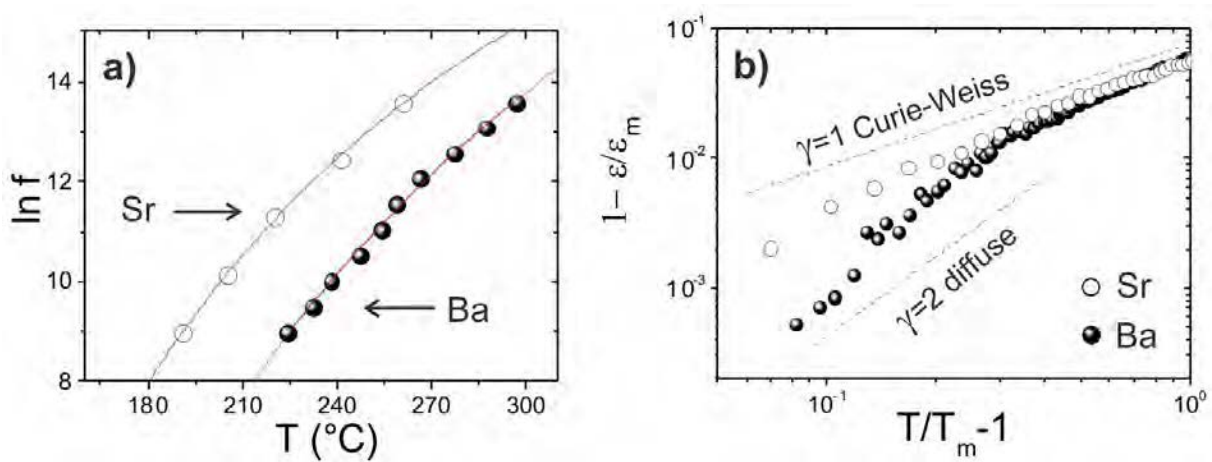


FIGURE 2.23 – a) Logarithme népérien de la fréquence en fonction de la température du maximum de permittivité pour les deux échantillons $A = Sr$ et $A = Ba$. Les lignes rouges représentent la meilleure modélisation de la courbe en utilisant une loi de Vogel-Fülcher. b) $1 - \varepsilon/\varepsilon_m$ en fonction de $T/T_m - 1$ avec une échelle log-log (ε_m est la valeur de permittivité à T_m). A cette échelle, les pentes $\gamma = 1$ et 2 correspondent respectivement à comportement de type Curie-Weiss et à un comportement diffus (relaxeur).

relativement larges mais caractéristiques de celles reportées pour les phases d'Aurivillius $p=2$ à base de Ba [40, 118, 119] tel que $BaBi_2Nb_2O_9$ ($E_a \sim 600$ meV). Cette large énergie d'activation indique que, dans ces phases, les domaines polaires sont fortement contraints par la structure. Pour le reste, les caractéristiques de la transition de phase observée dans nos composés sont clairement différentes de celles observées pour les phases parentes à savoir :

- $Bi_5Nb_3O_{15}$: ferroélectrique avec $T_c \sim 360^\circ C$ [120],
- $SrBi_2Nb_2O_9$: ferroélectrique avec $T_c \sim 460^\circ C$ [97] et,
- $BaBi_2Nb_2O_9$: ferroélectrique relaxeur avec $T_m \sim 180^\circ C$ à 100 kHz et $\Delta T_m > 100^\circ C$ (entre 1kHz et 1MHz). De façon normale pour les relaxeurs, la transition ne s'accompagne pas d'une brisure de symétrie. En revanche, ce composé présente un comportement un peu différent des relaxeurs « modèles » puisque sa température de gel est très basse (~ 97 K).

A partir des mesures diélectriques, il est également possible d'évaluer la nature plus ou moins « diffuse » de la transition de phase des composés relaxeurs [119]. Le caractère diffus est évalué avec une relation de proportionnalité qui relie la permittivité diélectrique à la différence $T - T_m$ telle que $\varepsilon_r \propto (T - T_m)^{-\gamma}$ [121]. Pour une valeur de $\gamma = 1$ la transition correspond à une transition ferroélectrique classique non diffuse et lorsque $\gamma = 2$, la

transition aura un caractère complètement diffus (relaxeur). Pour des valeurs comprises entre 1 et 2, les transitions associées sont dans des états intermédiaires. Par analogie avec le cas des verres de spin [122], il est attendu que les domaines polaires préformés soient présents à haute température ($T_B > T_m$) [123] et, que la loi de Curie-Weiss qui s'applique aux ferroélectriques classiques dans leur état paraélectrique ne soit plus respectée pour $T < T_B$ [123].

De manière inattendue, et dans les limites de précision expérimentales, pour l'échantillon A = Sr, nous ne trouvons pas la preuve d'un écart à la loi de Curie-Weiss de la susceptibilité diélectrique pour $T \geq T_m$ autrement dit, $1/\epsilon_r$ reste une fonction linéaire avec la température pour $T_m < T < 600^\circ\text{C}$ (voir les encadrés Figure 2.22 b,c) sans caractère diffus de la transition de phase (Figure 2.23 b) (γ proche de 1). A partir de la susceptibilité diélectrique, on conclut à l'absence d'une température de Burns, séparée de la température de gel c'est à dire $T_m \approx T_B$. C'est un comportement plutôt inhabituel puisque presque tous les relaxeurs possèdent $T_B > T_m$, avec un large écart entre les deux températures. Pour le composé A = Ba, le début de la courbe de susceptibilité suit une loi simple de Curie-Weiss comme le montre la courbe Figure 2.23 b, avec une variation en température suivant $\epsilon_r \propto (T - T_m)^{-\gamma}$ avec $\gamma \approx 2$ pour $T_m < T < T_m + 80^\circ\text{C}$. Ceci est cohérent avec une transition à caractère diffus et une température de Burns $T_B \approx 378^\circ\text{C}$.

La signature diélectrique pour les composés A = Sr et Ba est caractéristique des composés ferroélectriques relaxeurs avec la présence d'une dépendance de ϵ_r en température et en fréquence. Ils présentent également des particularités inhabituelles comme l'existence d'une apparente transition structurale (pour A = Sr et Ba) et l'absence d'une température de Burns séparée de T_m pour le composé Sr associé à une transition à caractère non diffus.

2.4.5 Discussion

Les données PEDT ont permis de résoudre la structure des composés $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ (A = Ca, Sr, Pb et Ba) et nous avons pu affiner les structures des composés Ba, Sr et Pb en utilisant des données DNP. En analysant les clichés de diffraction en sélection d'aire, les images haute résolution ainsi que la projection de la structure, il est possible de remarquer des similarités avec les structures dites en escalier (ou effondrée, ou en terrasse) dérivées des composés supraconducteurs HTc en feuillets [124]. Les composés de la série $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ étant constitués des mêmes unités structurales que les phases

d'Aurivillius, nous proposons de les nommer « phases d'Aurivillius en escalier » (« stair-like Aurivillius ») pour les distinguer des phases d'Aurivillius avec des couches continues. En considérant une séquence d'empilement hypothétique $|p=1|p=2|p=2|$ le long de l'axe \mathbf{c} avec des couches continues de $[Bi_2O_2]$ et de blocs d'octaèdres, la structure des composés $ABi_7Nb_5O_{24}$ peut être générée par l'introduction de plan de cisaillement $\{100\}$ où la séquence d'empilement est translatée par $5\mathbf{c}/2$ donnant ainsi, des couches discontinues de $[Bi_2O_2]$ et d'octaèdres (Figure 2.18). Le modèle cristallographiques (Tableau 2.6) ne traduit pas directement une telle description. Concrètement, la composante γ du vecteur de modulation contrôle la séquence d'empilement des couches le long de \mathbf{c} (relatif à sa parenté avec les phases d'Aurivillius). Il semble faiblement dépendant de la nature des cations A^{2+} dans la mesure des incertitudes. En fixant $\alpha = 0$, le modèle génère une intercroissance à longue période de type Aurivillius avec des couches continues de $[Bi_2O_2]$ et de blocs perovskite avec une séquence d'empilement $|p=1|p=2|p=2|$. La composante α du vecteur de modulation contrôle la longueur des escaliers le long de \mathbf{a} (nature cisillée) et augmente de façon significative avec le rayon ionique de A^{2+} .

En se basant sur les résultats PEDT à 400°C et les mesures diélectriques effectuées ($A = Sr$ et Ba), ces composés subissent une apparente transition de phase au dessus de la température ambiante qui s'accompagne d'une modification du groupe de superspace en allant de $X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$ (PE) à $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ (FE). Ce changement, bien que faible, semble impacter les affinements Rietveld DNP à température ambiante où de meilleurs résultats sont obtenus pour le SSG non centro symétrique, en particulier pour le composé $A = Pb$. Du point de vue de la structure, la transition d'un composé non centrosymétrique vers un composé centrosymétrique est reliée à l'apparition d'un degré de liberté supplémentaire dans le système de rotation des octaèdres NO_6 des blocs perovskite. Dans le SSG $X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$ (CS), les rotations d'octaèdres sont permises autour des directions \mathbf{a} et \mathbf{c} , tandis que dans le groupe $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ (NCS), une rotation supplémentaire est possible autour de la direction \mathbf{b} . Tout comme dans le cas des phases d'Aurivillius [96, 125] ainsi que d'autres systèmes en couches [126], ce type de transition impliquant la combinaison de plusieurs rotations d'octaèdres peut induire une polarisation suivant le mécanisme dit « ferroélectrique impropre ». Dans ce cas, la transition FE-PE est régit par les couplages des distorsions du réseau non polaire plutôt que par l'apparition, ou le renversement d'une polarisation décrite par un seul vecteur d'onde comme dans les ferroélectriques classiques.

A partir des affinements DNP, le composé $A = \text{Pb}$ montre de plus fortes rotations des octaèdres NO_6 (Figure 2.21) comparé aux composés $A = \text{Sr}$ ou Ba . Par analogie avec le comportement des phases d'Aurivillius classiques [127], cette plus forte amplitude des rotations nous laisse penser qu'une transition est attendue à plus haute température pour ce composés ($A = \text{Pb}$) que pour les deux autres composés ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$). De la même façon, la structure du composé au Ca affinée à partir des données PEDT présente de plus fortes amplitudes de rotations des octaèdres que pour les trois autres composés de la série. Bien que nous n'ayons pas de données DNP pour $A = \text{Ca}$, cette constatation semble cohérente avec la présence de réflexions de type $h = 2n + 1$ sur le plan $(h0lm)^*$ plus intenses que pour les trois autres composés. En terme de propriétés, bien que les mesures n'aient pas permis de prouver l'existence ou non d'une transition FE-PE au dessous de 600°C , par analogie avec les autres composés, nous ne pouvons exclure l'existence d'une transition attendue à une température qui serait bien plus élevée que celles des composés Ba et Sr .

Pour les composés $A = \text{Ba}$ et Sr , la transition FE-PE est accompagnée par un comportement de type relaxeur qui peut être étudié par analogie avec les relations structure-propriétés observées dans les phases d'Aurivillius [129–131]. Tout d'abord, le fait que les changements structuraux impliqués dans la transtion FE-PE soient très subtils est une observation courante dans les composés relaxeurs de type Aurivillius où le mécanisme de mise en place d'une structure polaire présentant un ordre à grande distance n'est pas clair et peut varier d'une cristallite à l'autre. D'autre part, la présence de cations A^{2+} dans les couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ doit être prise en compte puisque l'existence de désordre statistique de position dans ces couches est une des caractéristiques souvent retrouvées dans les composés relaxeurs de type Aurivillius. Dans notre description de la structure, tous les sites A/Bi sont décrits comme une unique position atomique Bi alors que 12,5% de l'occupation devrait être attribuée au cations A^{2+} . Une des possibilités pour étudier la répartition de ces cations sur les sites Bi est d'exploiter la différence entre leurs pouvoirs de diffusion respectifs en regardant l'évolution des paramètres de déplacement atomique (ADP) du site Bi en fonction du paramètre interne t . Une variation des paramètres de déplacement atomiques pourrait bien sûr être attribuée à d'autres facteurs qu'une simple différence de pouvoir de diffusion et de la substitution des site Bi par A , cependant, elle peut nous donner quelques indications. En ajoutant et en affinant une fonction de modulation pour le paramètre de déplacement atomique du site Bi dans le cas des composés $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$

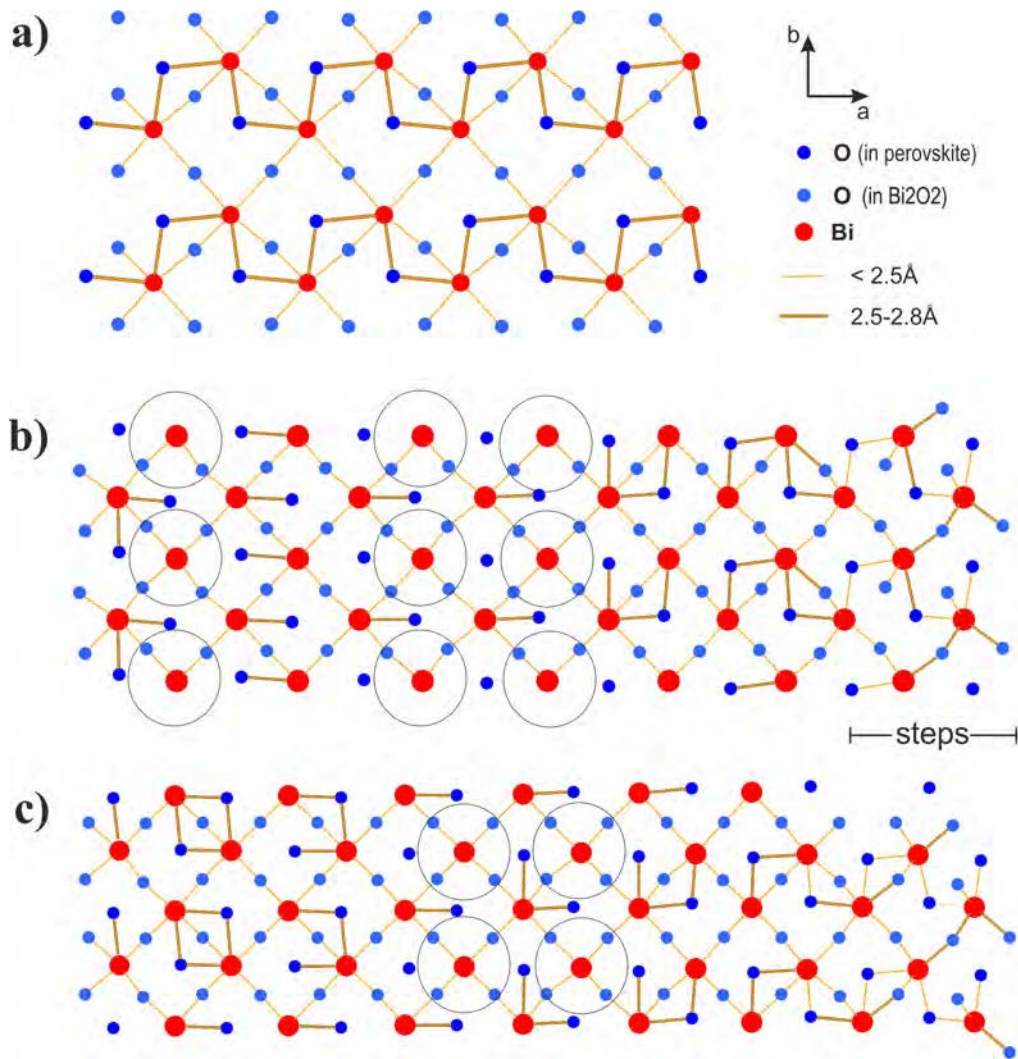


FIGURE 2.24 – Liaisons M-O pour les atomes $M = A/Bi$ des couches $[Bi_2O_2]$ pour a) $PbBi_2Nb_2O_9$ [128], b) $BaBi_7Nb_5O_{24}$ et c) $PbBi_7Nb_5O_{24}$ à) Dans un ferroélectrique classique, tous les atomes Bi possèdent une coordination 4+2 avec 4 distances courtes Bi-O inférieures à 2,5 Å et 2 comprises entre 2,5 et 2,8 Å. En b) et c) la coordination du Bi évolue de 4(atomes entourés) vers 4+1 et 4+2 à cause de la nature modulée incommensurable de ces composés en escaliers.

($A = Sr, Pb$ et Ba), les résultats mènent à un maximum large à $t = 0$ correspondant aux sites A/Bi localisés au centre des blocs perovskite $p=2$ de la structure (couches BiO) (Figure 2.25 et 2.26). Le fait que les cations A semblent préférer ces positions plutôt que celles des couches $[Bi_2O_2]$ n'est pas très surprenant mais cela n'exclut pas totalement l'autre possibilité. Nous sommes ici dans la limite de la description du modèle possible à partir des données DNP. Une étude HAADF aurait pu apporter plus d'information sur la répartition des cations A mais en raison de la grande fragilité des composés sous le faisceau, il n'a pas été possible d'obtenir des images assez résolues. Une troisième signature que l'on

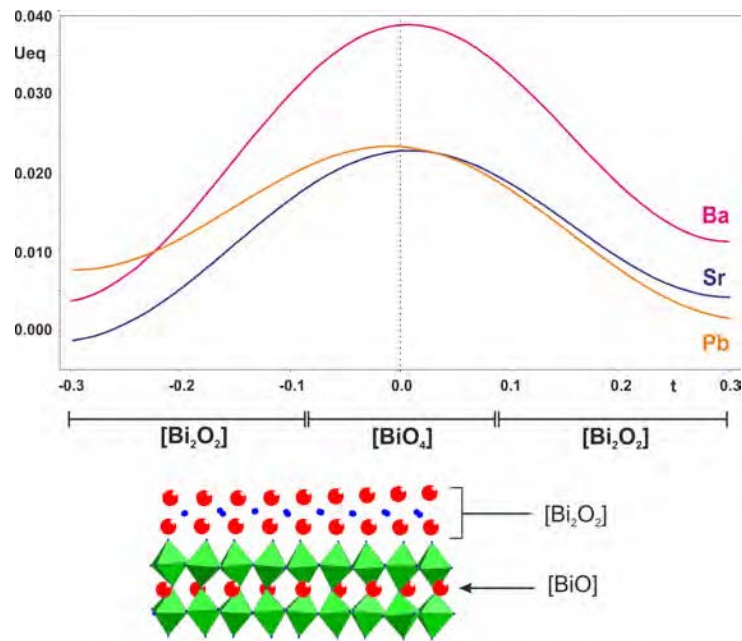


FIGURE 2.25 – Évolution du paramètre de déplacement atomique équivalent du Bi en fonction du paramètre t pour les composés $ABi_7Nb_5O_{24}$ $A = Sr, Pb$ et Ba . Une modulation sur le paramètre U du bismuth a été ajoutée et affinée à partir des données DNP. Le centre du domaine atomique attribué au Bi ($t = 0$) correspond aux Bi situés au sein des blocs perovskite $p=2$. Les autres Bi forment les couches $[Bi_2O_2]$.

peut attribuer au comportement relaxeur des phases d'Aurivillius est lié à la modification des forces de liaisons existantes entre les couches $[Bi_2O_2]$ et les couches perovskite où la coordination du Bi^{3+} classique «4+2» présente dans les phases d'Aurivillius devient «4» dans les relaxeurs [131]. Pour les composés $ABi_7Nb_5O_{24}$ ($A = Ba$ et Sr), dans le plan (a,b), des zones avec peu ou pas de rotations sont alternées par des zones présentant de fortes rotations localisées dans les blocs perovskite $p=1$ et aux jonctions des «marches» plutôt que dans les blocs $p=2$ (Figure 2.21). Dans nos composés en escalier, les longueurs et la force des liaisons A/Bi-O varient avec le paramètre interne t et sont très affectées par la modulation (Figure 2.24 et 2.26). L'évolution des environnements A/Bi dans les couches Bi_2O_2 est mieux visualisée sur les schémas de structures représentés sur la Figure 2.24. Comme dans les phases d'Aurivillius, 4 courtes distances Bi-O ($< 2,5 \text{ \AA}$) relient les bismuth avec l'oxygène au sein des couches Bi_2O_2 (liaisons fines sur la Figure 2.24). Ces atomes Bi sont également liés avec l'oxygène des blocs perovskite et c'est la force de cette liaison qui peut être un bon indicateur de la nature de la transition FE-PE [129–132].

Pour les ferroélectriques classiques, illustrés ici par le composé $PbBi_2Nb_2O_9$ (Figure 2.24a),

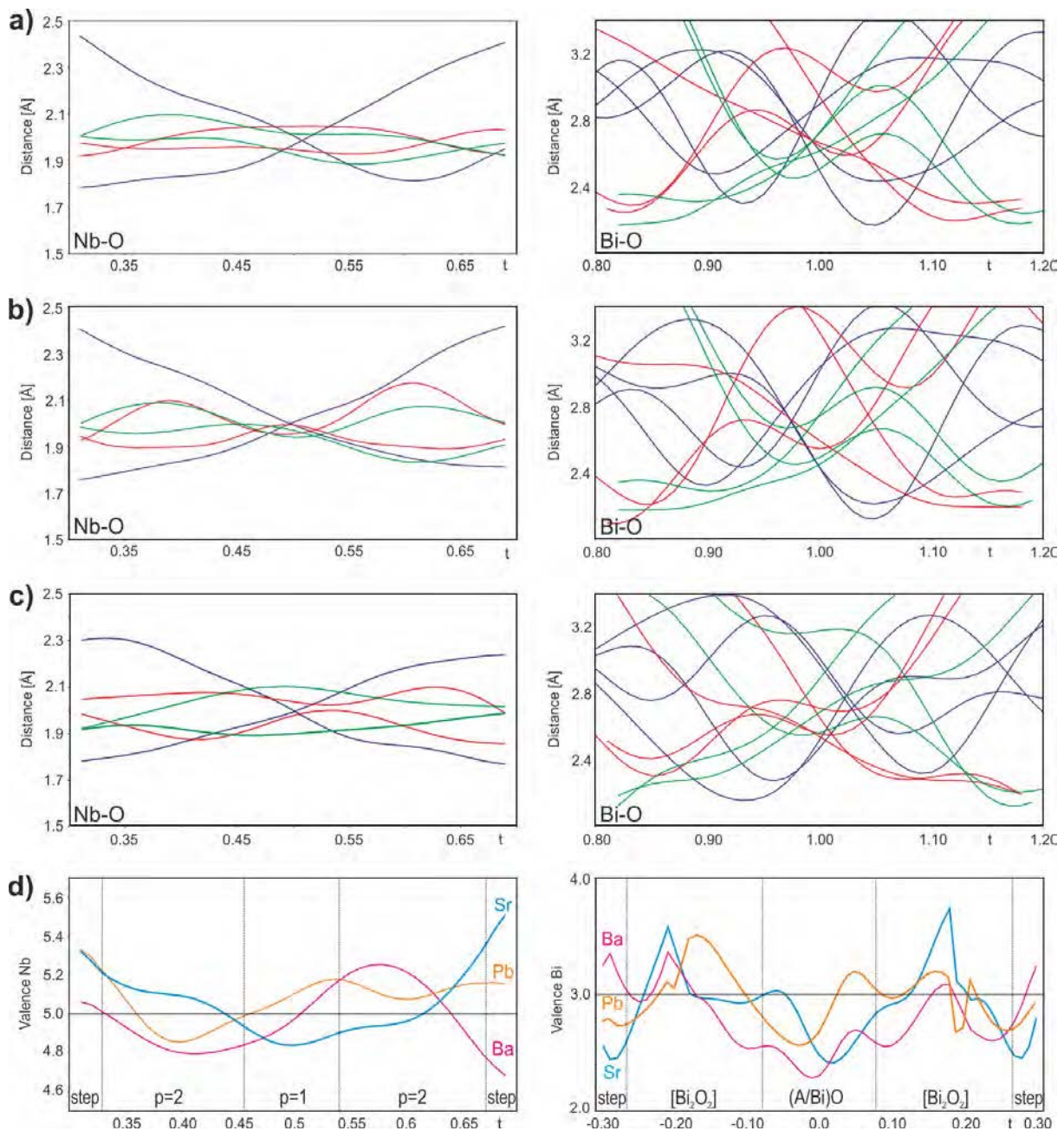


FIGURE 2.26 – Évolution des distances Nb-O et Bi-O dans les structures de a) $BaBi_7Nb_5O_{24}$, b) $PbBi_7Nb_5O_{24}$ et c) $SrBi_7Nb_5O_{24}$ affinés à partir des données DNP. Les lignes vertes, rouges et bleues correspondent respectivement aux distances cation-O1-1, cation-O1-2 et cation-O2. d) Analyse des forces de liaisons donnant l'évolution de la valence de Nb (gauche) et de Bi (droite) pour les composés $A = Ba, Sr$ et Pb .

deux de ces distances sont comprises entre 2,5 et 2,8 Å (liaisons épaisses sur la Figure 2.24) impliquant ainsi que les Bi sont en coordination «4+2». Concernant les phases d'Aurivillius en escalier, la coordination varie localement de «4+0», à «4+1» et «4+2». La longueur des distances reliant Bi à l'oxygène des blocs perovskite est globalement plus grande avec

une inhomogénéité. Nous pensons que c'est l'existence de cette inhomogénéité des liaisons entre les couches Bi_2O_2 et les blocs perovskite qui affecte la nature de la transition FE-PE en relation avec le comportement ferro-relaxeur observé.

Si nous pouvons mettre en évidence à l'aide des données structurales les similitudes avec le comportement relaxeur observé dans les phases d'Aurivillius classiques, il reste à discuter du comportement diélectrique singulier des composés $A = \text{Sr}$ et Ba ainsi que la différence observée entre les deux composés. Au moins pour l'échantillon Sr , l'état paraélectrique se caractérise par une simple loi de Curie-Weiss (CW) avec aucune preuve d'une température de Burns. Ceci n'est pas conventionnel pour un relaxeur où la présence de NDP au dessus de T_m est responsable d'un écart au comportement de CW. En outre, d'un point de vue structural, les relaxeurs ne présentent pas de transition de phase structurale lors du franchissement de T_m , alors que nous montrons que nos phases subissent un petit, mais détectable changement de symétrie. Nous pensons plutôt que notre système tend vers un état FE mais le désordre très particulier (couches cisillées et désordre cationique) fait obstacle à un ordre à longue distance des NDP et mène à une interaction dipolaire coopérative comme celle observée dans les verres de spin [122]. La différence de comportement entre Ba et Sr ne peut provenir que de la nature de la substitution des sites Bi qui se traduit d'un point de vue structural par une variation de la longueur des escaliers. Cependant, une explication plus poussée est difficile à partir de ces deux mesures.

2.4.6 Conclusion

Cette première étude sur les composés de la série $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ($A = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}$ et Ca) confirme que la technique PEDT est un outil puissant de résolution structurale lorsqu'il n'y a pas de monocristal disponible ou que les données de diffraction sur poudre ne permettent pas d'accéder à une information suffisante et sans ambiguïté. Notons ici que la PEDT peut également être utilisée pour étudier une transition de phase en fonction de la température. Tandis que la résolution structurale d'un composé complexe peut désormais être réalisée de façon routinière avec la PEDT, la fiabilité et la précision d'un affinement à partir de ces données reste plus incertaine. Dans notre cas, l'utilisation de données DNP, en complément de la PEDT, apparaît être intéressante pour obtenir des détails structuraux fins.

En terme de chimie, nous montrons l'existence d'une nouvelle famille de matériaux oxydes en couches construit à partir d'unités structurales apparentées aux phases d'Aurivillius (couches de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ et blocs perovskite). Outre ces grandes similitudes, nos composés présentent également des caractéristiques très distinctes : les feuillets $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ et les blocs perovskite sont discontinus de part la présence de plans de cisaillement donnant naissance à des structures modulées incommensurables. Sur ce point, elles montrent des ressemblances avec les phases supraconductrices HTc. Une première caractéristique originale est la présence d'une séquence d'empilement inhabituelle $|p=1|p=2|p=2|$ dérivée d'une séquence d'Aurivillius en accord avec la composition nominale $\text{A}_8\text{B}_5\text{O}_{24}$. L'existence de ce type d'intercroissance à longue période (LPI) stabilisées en un composé monophasé n'a jamais été démontré pour les phase d'Aurivillius, mais elle est possible ici, sous la forme de composé d'Aurivillius en escalier. Cela est sans doute relié aux caractéristiques structurales particulières de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ [32, 109] qui semble facilement déstabilisé permettant ainsi la formation de ce type de LPI. La seconde caractéristique de ces composés concerne la nature inhabituelle de la transition FE-PE observée. Ces propriétés doivent être étudiées plus en détails pour décrire la nature exacte des transitions en fonction de la nature du cation A.

2.5 Vers une nouvelle famille d'oxydes

2.5.1 Écart à la stœchiométrie dans les composés $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$

Durant l'étude des composés $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{et Ba}$), nous avons passé sous silence les résultats des analyses EDS qui montrent (Tableau 2.8) que pour $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ et Pb , la composition observée est assez proche de la composition nominale bien que l'erreur relative par rapport au pourcentage atomique attendu pour $\text{A} = \text{Ca}$ et Sr soit légèrement supérieure à 5%. Pour $\text{A} = \text{Ba}$, cette erreur relative est supérieure à 23%. De plus, si l'erreur relative est calculée à partir d'un pourcentage atomique moyenné sur une vingtaine de cristaux, la dispersion autour du pourcentage atomique moyen est elle aussi importante (pourcentage moyen de Ba mesuré = $9,53 \pm 1,8$ % par rapport au 7,69% attendu). Malgré cette fluctuation de composition, tous les diagrammes de diffraction présentaient les mêmes caractéristiques quelque soit le cristal choisi. Ces résultats semblent indiquer que le composé $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ s'accommode volontiers d'un écart conséquent par

rapport à la stœchiométrie attendue. Ceci nous a amené à envisager la possibilité d'étendre la famille de composé autour de la composition $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$, et plus particulièrement dans la zone située entre les bornes de la ligne $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ - $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ (Figure 2.27).

TABLEAU 2.8 – Erreurs relatives sur les compositions atomiques mesurées par analyses EDS par rapport à la composition nominale de $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba) et exprimées en pourcentages atomiques. Pour chaque composition, les valeurs ont été calculées à partir d'une vingtaine de cristaux et corrigées à l'aide des compositions observées pour des échantillons de référence $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba).

cation A	Nb	Bi	A
Ca	-1,59 %	-0,93%	5,29%
Sr	-1,88 %	1,59%	5,12%
Pb	0,6%	-3,26%	-3,20%
Ba	1,4%	-4,43%	23,9%

Concernant les compositions des nouvelles phases, deux évolutions sont prises en compte. En allant du composés $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ vers $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, le taux de substitution global des sites A par le baryum augmente de 0 ($\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$) à 1/3 ($\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$). De façon concomitante, la proportion de cations B = Nb par rapport au nombre de cations total $x = \frac{\text{Nb}}{(\text{Ba}+\text{Bi}+\text{Nb})}$ passe de 0,375 à 0,4. Dans notre hypothèse x serait lié à la composante γ de la modulation. Les phases obtenues sont répertoriées sur le diagramme binaire Figure 2.27 par des cercles bleus. D'autres compositions ont été testées aux alentours afin de voir la limite au delà de laquelle les composés observés ne présentaient plus les mêmes caractéristiques DRXP d'une structure en escalier, ou que les composés obtenus n'étaient plus monophasés (croix rouges).

En regardant les diagrammes de DRXP des composés situés sur la ligne entre $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ et $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ (Figure 2.28), on s'aperçoit qu'ils sont très similaires à ceux des composés de la série $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ étudiés précédemment. Sur tous ces diagrammes, un pic à bas angle ($\sim 13^\circ$) est présent ainsi que le pic de forte intensité dédoublé (28 - 29°) caractéristique de la structure en escaliers. A mesure que le taux de substitution du Bi par Ba augmente (de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ vers $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$), on constate une évolution des diagrammes DRXP. Elle se traduit principalement par un dédoublement moins prononcé du pic intense et la présence de moindre de réflexions satellites. Ces diagrammes, semblent confirmer la possibilité de former de nouvelles phases présentant les mêmes caractéristiques que les

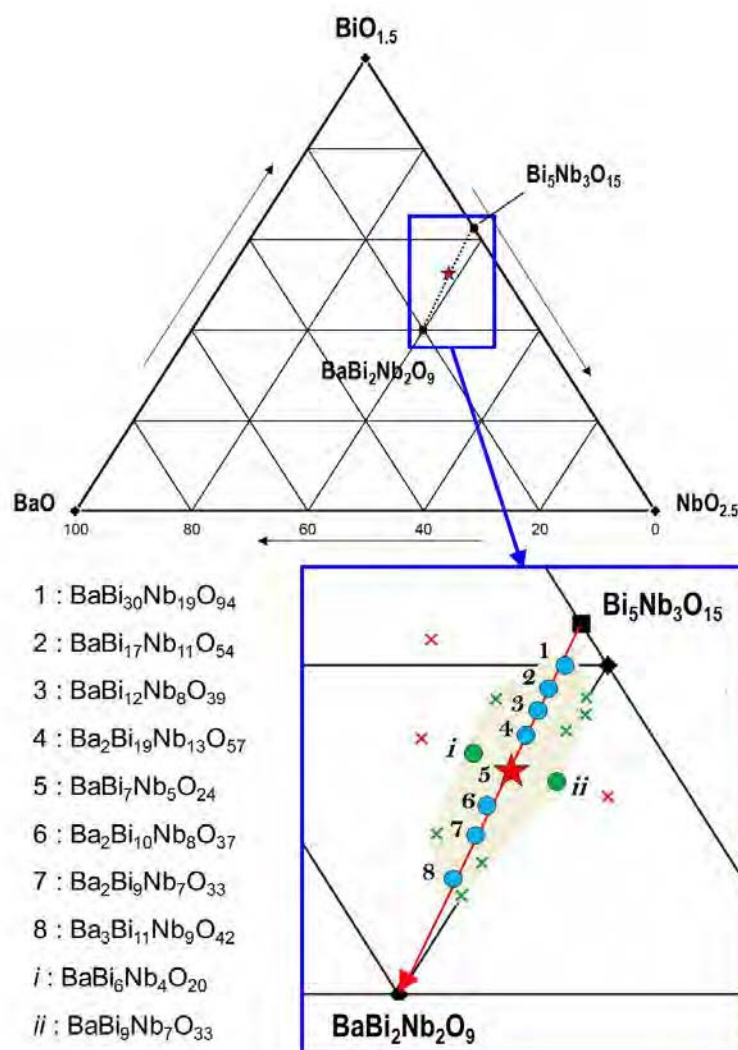


FIGURE 2.27 – Zone explorée du diagramme de phase $\text{BiO}_{1,5}\text{-NbO}_{2,5}\text{-BaO}$. Les cercles bleus correspondent aux compositions testées autour de celle de $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ (étoile rouge) et situées entre $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ et $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Les croix vertes correspondent à des composés qui présentent les mêmes caractéristiques DRXP que $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$, les rouges indiquent les compositions qui ne donnent pas de composé monophasé. Les compositions des phases *i* et *ii* ne sont pas déductibles d'une combinaison linéaire de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ et $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

composés en escaliers, et cela, sur une très large gamme de compositions.

Avant d'aller plus loin dans l'analyse, il est intéressant de nous demander comment, à partir de la maille moyenne de type fluorine utilisée pour notre modèle structural, il est possible de construire une phase possédant un empilement en couches de type d'Aurivillius. L'exemple le plus simple est donné pour $p = 1$ où, en partant d'une structure fluorine hypothétique BiO_2 (SG : $Fm\bar{3}m$ avec $a_F \approx 5,4 \text{ \AA}$), si un feuillet BiO_4 sur trois est remplacé périodiquement par une couche perovskite d'octaèdres, il est possible de

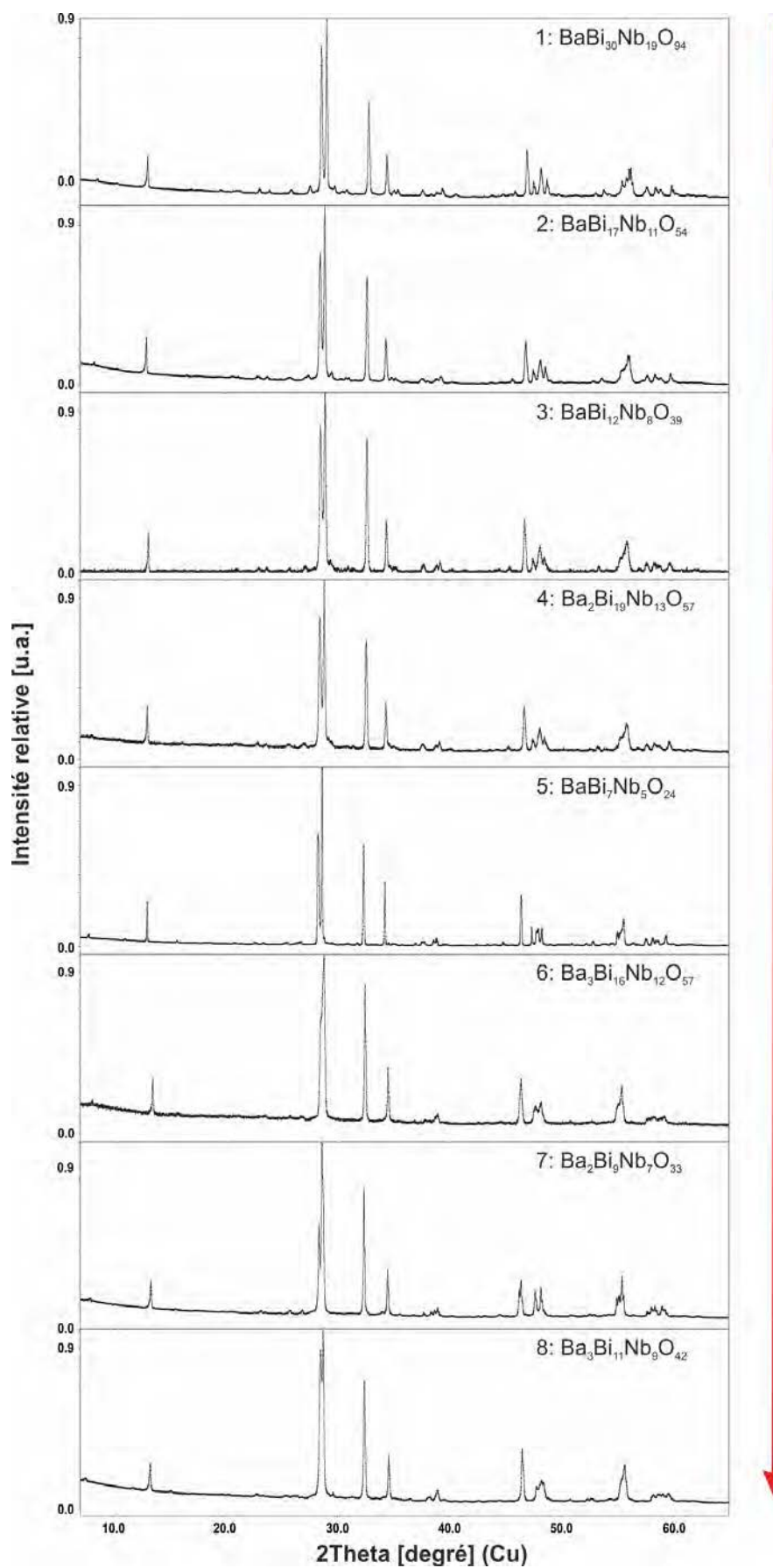


FIGURE 2.28 – Diagrammes DRXP pour la série de composés étudiés dans le système $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ - $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Le sens de la flèche fait référence à celui sur la Figure 2.27.

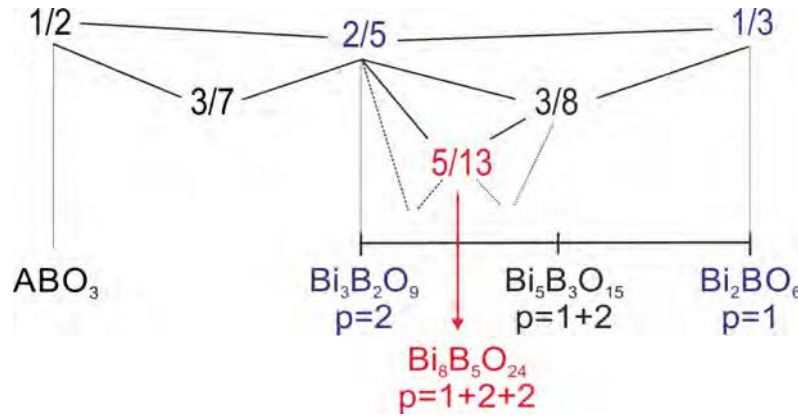


FIGURE 2.29 – Arbre de Farey associé à la création de nouveaux composés en couches en fonction du taux de cations B dans une perovskite de composition générale $(A,Bi)_{1-x}B_xO_{3-3x}$.

former une séquence de type Aurivillius correspondant au composé Bi_2BO_6 (ex : B = W ou Mo) (Figure 2.30 a). Le ratio de substitution correspond à la proportion de sites B sur le nombre total de sites cationiques tel que $x = B/(B + A/Bi)$ (Figure 2.30 b). En suivant ce principe, le composé $Bi_3B_2O_9$ correspondant à $p=2$ est formé en substituant 2 feuillets BO_4 sur 5 ($2B/(3Bi + 2B) = 2/5$) et une intercroissance «1+2» $Bi_5B_3O_{15}$ par substitution de 3 couches BO_4 sur 8 (Figure 2.30 b).

Si on suppose qu'un principe d'ordre est respecté, la substitution de m couches BiO_4 toutes les n couches est uniforme et la séquence d'empilement pour une composition donnée $x = m/n$ peut être dérivée à partir d'une hiérarchie en arbre de Farey pour le rapport x [107] (Fig. 2.29). Dans cette description $Bi_3B_2O_9$ ($x = \frac{2}{5}$) et $Bi_5B_3O_{15}$ ($x = \frac{3}{8}$) représentent les deux membres limites de la branche que nous avons exploré.

La séquence d'empilement observée pour les composés $(A,Bi)_8B_5O_{24}$ peut ainsi être définie comme celle correspondant à la valeur $x = \frac{5}{13}$ associée à la séquence :

$$\frac{5}{13} = \frac{2}{5} \oplus \frac{3}{8} = \frac{2}{5} \oplus \frac{2}{5} \oplus \frac{1}{3}$$

Pour tout x compris entre $\frac{1}{3}$ et $\frac{2}{5}$, la séquence d'empilement sera gouvernée par la composante $\gamma \sim 1 - 2x$ du vecteur de modulation. De la même façon, la longueur des fonctions créneaux dans le modèle (3+1)d peut être généralisée comme $\Delta Nb = x$ et $\Delta(A, Bi) = \Delta O = 1 - x$ menant à une composition de type $(A,Bi)_{1-x}B_xO_{3-3x}$. Pour les composés $ABi_7Nb_5O_{24}$ étudiés, cela implique que la composante γ devrait dépendre en majorité du ratio de Nb sur (A, Bi) et donc proche de $3/13 \approx 0,23$ quelque soit A. De faibles déviations doivent refléter les variations de composition (i.e. $x \neq 5/13$) par

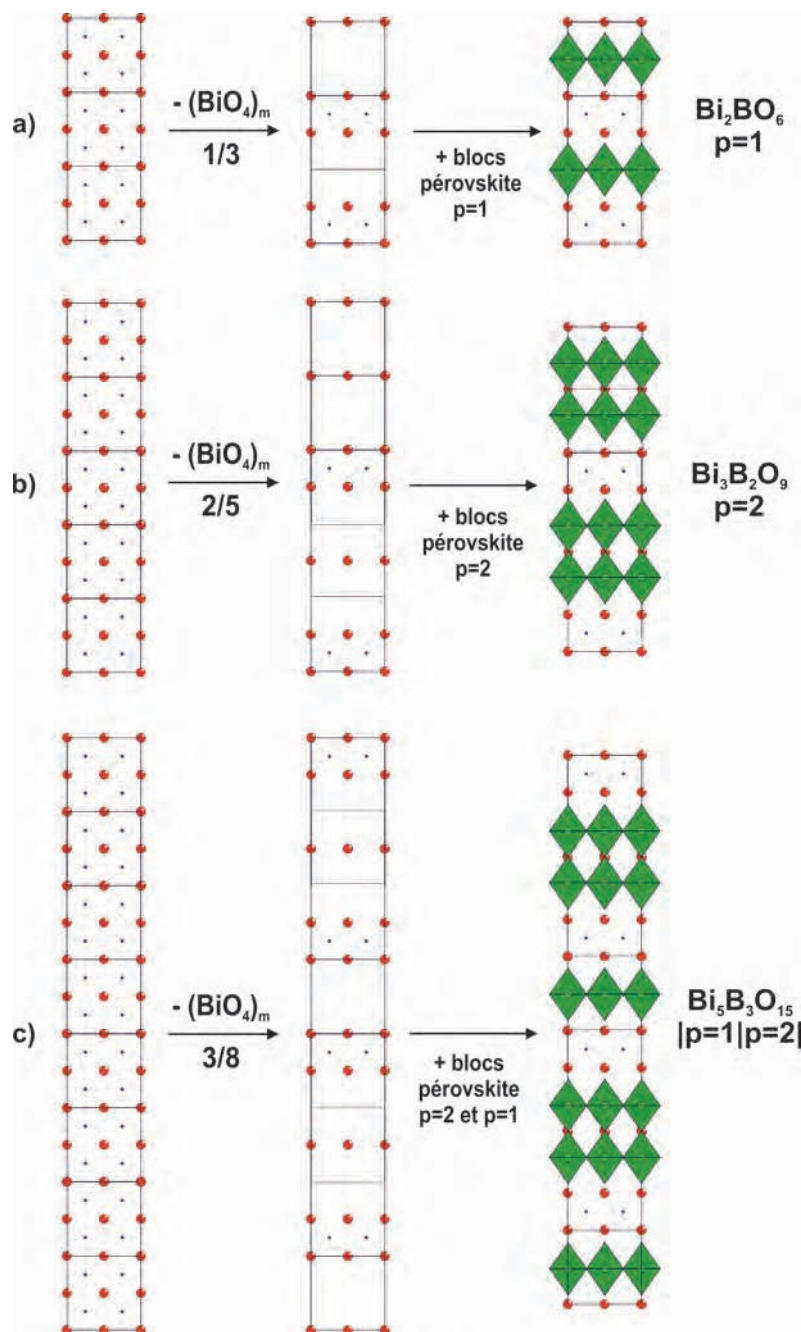


FIGURE 2.30 – Schéma de principe de la formation des composés en feuillets : a) cas de l'intercroissance simple Bi_2BO_6 avec une séquence d'empilement $p=1$, b) intercroissance de terme simple $p=2$ de type $\text{Bi}_3\text{B}_2\text{O}_9$ et, c) intercroissance mixte de blocs $p=1$ et $p=2$ de type $\text{Bi}_5\text{B}_3\text{O}_{15}$.

rapport à la composition nominale. C'est justement ce que nous avons observé dans la section précédente.

2.5.2 Vers un nombre incommensurable de composés incommensurables ?

Pour confirmer que notre modèle est généralisable, des données PEDT ont été acquises sur certains de ces composés (Tableau 2.2). En suivant les mêmes étapes, le réseau réciproque a été reconstruit permettant de confirmer le choix du même réseau monoclinique pour l'ensemble des composés du système et, il a été possible de déterminer les composantes du vecteur de modulation des composés 1, 2, 4, 7 et 8. Tout comme avec l'analyse DRXP, les données PEDT traduisent une évolution en fonction du taux de substitution des sites A et du rapport x . En allant de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ vers $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

- Les composantes γ observées diminuent le long de la série, et sont proches des composantes théoriques calculées à partir de la relation $\gamma = 1 - 2x$.
- La valeur absolue de la composante α de modulation associée au cisaillement des couches diminue (Figure 2.31 et Tableau 2.3).
- Les sections $(h0lm)^*$ du réseau réciproques reconstruites évoluent graduellement du composé 1 au 8. La Figure 2.31 présente l'exemple des deux composés notés 2 et 8 situés à égale distance, de part et d'autre du composé $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$. La section $(h0lm)^*$ du composé 2 possède des réflexions $h = 2n + 1$ bien visibles tandis que le composé 8 tend à avoir les mêmes caractéristiques que $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ à haute température. À savoir, des réflexions éteintes ou de très faibles intensités sur la rangée $h = 2n + 1$ du plan $(h0lm)^*$.
- L'importance de la déformation monoclinique augmente (angle β plus grand) caractérisée sur les diagrammes DRXP, par le dédoublement plus prononcé du pic intense avec la dissociation des réflexions $\bar{1}110$, $\bar{1}\bar{1}10$ et $1\bar{1}10$, 1110 .

L'analyse des sections du réseau réciproque sur l'ensemble de la série nous a permis de généraliser le SSG $X2_1(\alpha0\gamma)0$ qui tend vers $X2_1/a(\alpha0\gamma)00$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour le composé le plus proche de $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

À partir de l'analyse des diagrammes DRXP et des données PEDT, nous avons décidé d'étendre le modèle structural de $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ à ces nouveaux composés. Dans chaque cas, le modèle a été affiné à partir des diagrammes DRXP et à partir des données PEDT. Les résultats d'affinement sont présentés dans les Tableaux A.6, A.7, A.8, A.9, A.10, A.11, A.12 et sur les Figures A.4 et A.5.

L'affinement DRXP montre une bonne correspondance entre le modèle et les données

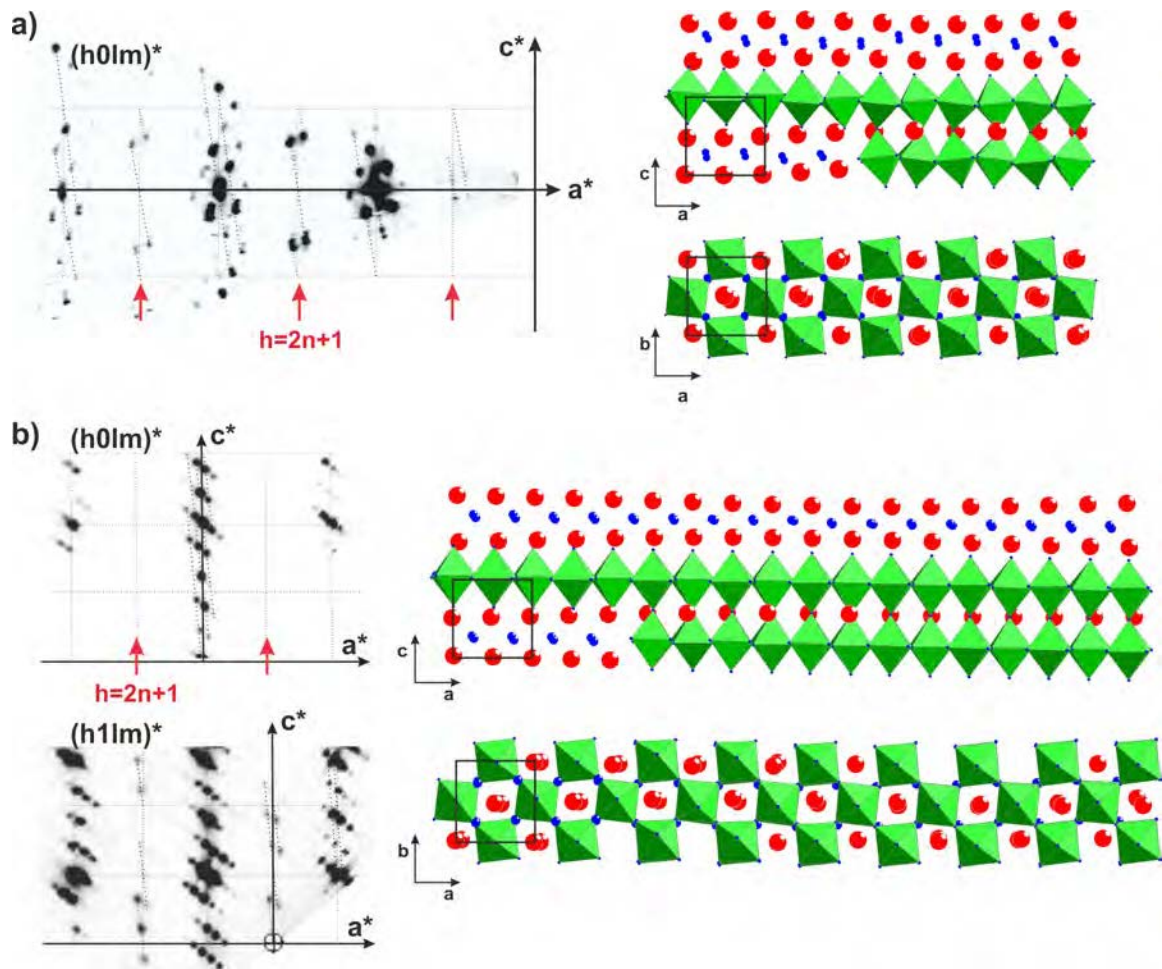


FIGURE 2.31 – a) Section $(h0lm)^*$ reconstruite et projections (010) et (001) de la structure de $\text{BaBi}_{12}\text{Nb}_8\text{O}_{39}$ (composé 2) affinée avec les DRXP .b) Sections $(h0lm)^*$ et $(h1lm)^*$, et projections (010) et (001) de la structure de $\text{Ba}_3\text{Bi}_{11}\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ (composé 8) affinée à partir du diagramme DRXP. Les projections ont été faites de façon à représenter dans chaque cas, une couche $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, un bloc $p=1$ et $p=2$ complets i.e. $5a \times 2c$ et $5a \times b$ pour $\text{BaBi}_{12}\text{Nb}_8\text{O}_{39}$ et, $9a \times 2c$, et $9a \times b$ pour $\text{Ba}_3\text{Bi}_{10}\text{Nb}_8\text{O}_{38}$.

dans le SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ sur l'ensemble de la série. Ce type d'affinement DRXP ne permettra que de discuter de l'évolution des paramètres de mailles, et donc de la longueurs des couches et de la séquence d'empilement au sein de la série puisque les paramètres liés aux oxygène ne peuvent être déterminés avec précision. Dans l'ensemble, les résultats mettent en avant une évolution continue du modèle de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ vers $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Les paramètres de mailles a et b augmentent de façon linéaires tandis que c et l'angle β diminuent (Figure 2.32 b). Globalement, le volume de la maille unitaire tend à augmenter de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ vers $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Si la composante γ peut être définie et prédite de façon très satisfaisante grâce au rapport x en suivant l'expression $\gamma \sim 1 - 2x$ (Figure 2.32 a), les valeurs de la composante α sont plus difficiles à modéliser et semblent varier linéairement

avec le taux de Ba en substitution des sites Bi. C'est pourquoi, nous avons également choisi de suivre les évolutions des composantes du vecteur de modulation en fonction du facteur empirique de Goldschmit (Équation 2.3). Le facteur a été calculé pour les blocs p=2. Pour cela, le rayon moyen des sites A dans la formule a été évalué, en prenant en compte uniquement le nombre de Bi inclus dans les blocs p=2 (couches BiO), et en partant de l'hypothèse que tous les cations A^{2+} se trouvent dans les couches BiO. Par exemple, pour une composition nominale $BaBi_7Nb_5O_{24}$, sur les sites A des blocs p=2 on retrouve 1 Ba et environ 26 % du total des Bi. Les rayons moyens des atomes des sites A (= Bi, Ba) et B (=Nb) peuvent être calculés de la façon suivante :

$$R_A = \frac{N(Bi_{BiO})R(Bi_{XII}^{2+}) + N(Ba)R(Ba_{XII}^{2+})}{N(Bi_{BiO}) + N(Ba)} = 1,416 \quad (2.10)$$

$$R_B = R(Nb_{VI}^{5+}) \quad (2.11)$$

Avec $N(Bi_{BiO})$ et $N(Ba)$ le nombre de Bi et de Ba dans les couches BiO (ici $N(Bi_{BiO}) = 0,26N(Bi)$), $R(Bi_{XII}^{3+}) = 0,31 \text{ \AA}$, $R(Ba_{XII}^{2+}) = 1,61 \text{ \AA}$, et $R(Nb_{VI}^{5+}) = 0,64 \text{ \AA}$.

Les valeurs de t pour la série sont résumées dans le tableau de la Figure 2.33. Le facteur t associé aux blocs p=1 est évalué à environ 0,94. Comme nous l'avons évoqué au début du chapitre, cette valeur est un indicateur de la stabilité des blocs perovskite et elle est reliée aux rotations des octaèdres de ces blocs. Les résultats des affinements (PEDT et DRXP) vont bien dans le sens qu'un facteur t plus faible entraîne une déformation plus importante dans les blocs p=1 et p=2 (Figures 2.31 et 2.33). En effet les composés les plus déformés après affinement sont les 1 et 2. De la même façon, lorsque t diminue, la structure a tendance à présenter un cisaillement plus fort qui se traduit par une valeur absolue de la composante α plus importante et à une composante γ qui tend vers 0,25 correspondant à une séquence d'empilement $|p=1|p=2|$ (type IV* du $Bi_5Nb_3O_{15}$). La limite inverse $\gamma = 0,2$ correspond à la séquence d'empilement $|p=2|$ retrouvée dans $BaBi_2Nb_2O_9$. Les exemples des composés 2 et 8 sont présentés la Figure 2.34. Dans le cas du composé 2, $\gamma = 0,24105(7)$ et sa composition nominale correspond à $3Bi_5Nb_3O_{15} \tilde{+} BaBi_2Nb_2O_9$. La séquence d'empilement observée à partir des données DRXP et PEDT est majoritairement composée de l'unité $|p=1|p=2|$ représentative de $Bi_5Nb_3O_{15}$ et peut s'exprimer $3|p=1|p=2| + |p=2|$ (Figure 2.34 a). A l'inverse, la séquence d'empilement du

composé 8 pour lequel $\gamma = 0,2209(1)$ correspondant à une composition nominale de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15} \tilde{+} 3\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ est majoritairement composée de blocs $p=2$ (Figure 2.34 b) et sa séquence peut s'exprimer : $|p=1|p=2|p=2|p=2|$. De cette façon, à partir de la composition et de la hiérarchie en arbre de Farey, il est possible de déduire directement la séquence d'empilement. Pour une composition de type $n\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15} \tilde{+} m\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ la séquence correspondante devrait être une combinaison de $n \ll p = 1 + 2 \gg + m \ll p = 2 \gg$.

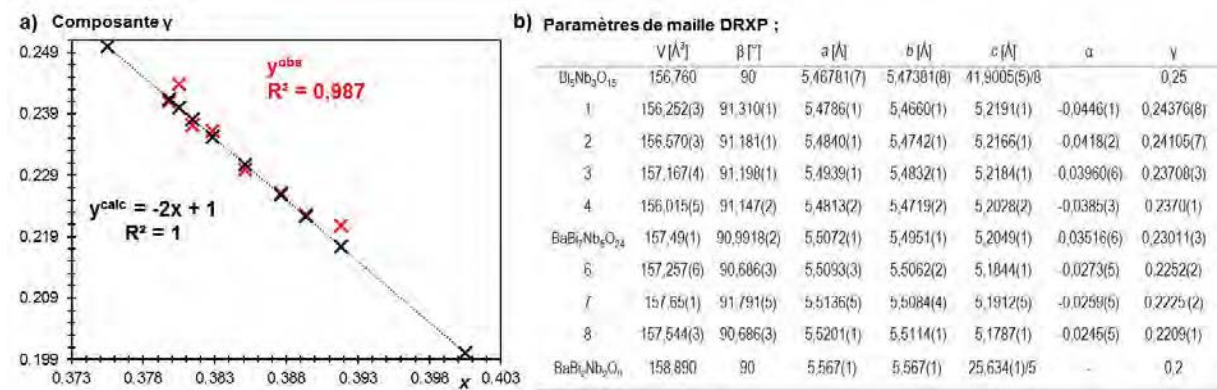


FIGURE 2.32 – a) Composantes γ théoriques ($\gamma = 1 - 2x$) et observées (DRXP) en fonction du rapport x pour l'ensemble des composés de la série. b) Paramètres de maille affinés à partir des diagrammes DRXP.

Flexibilité du système $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ - $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$

Dans cette partie nous avons vu qu'il était possible d'obtenir des composés présentant les caractéristiques d'une structure en escalier sur toute une gamme de compositions comprises dans le système $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ - $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Ces composés se présentent comme une solution solide qui peut être décrite grâce au même modèle structural que $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ dans le SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. La variation de l'empilement est régit par la composante γ du vecteur de modulation qui permet de passer d'une séquence d'empilement de type $p = 2$ représentative du composé parent $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, à une séquence d'empilement plus proche de celle de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ($p = 1 + 2$). Nous avons pu constater que pour les composés situés sur la ligne entre $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ et $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, cette composante peut être prédite à partir de la relation $\gamma = 1 - 2x$ ou directement déduite de la composition en suivant la hiérarchie en arbre de Farey. Le cisaillement (et donc la longueur des terrasses) est contrôlé par la composante α qui évolue linéairement au sein de la série mais que l'on ne peut expliquer avec précision à ce stade puisque plusieurs évolutions

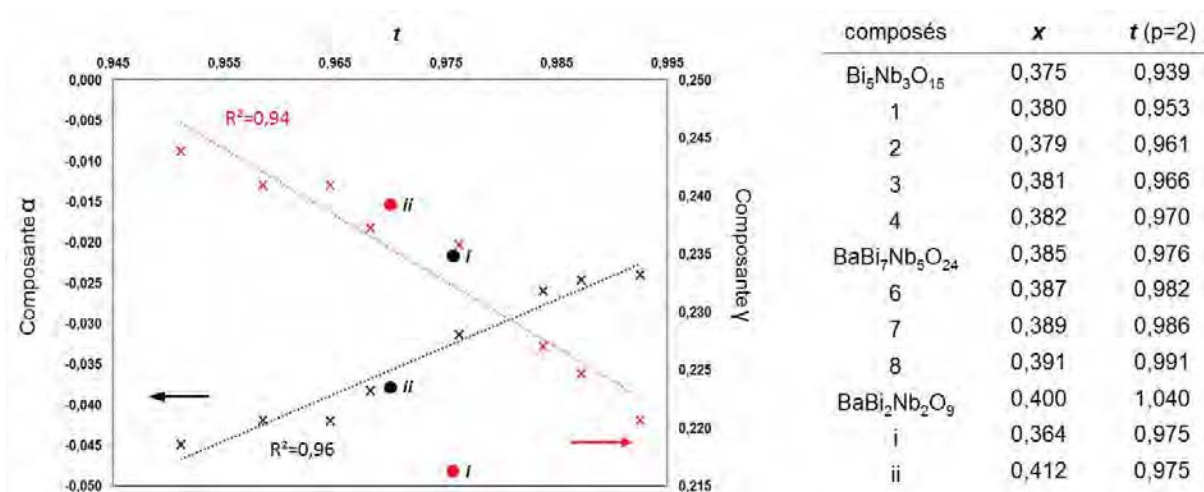


FIGURE 2.33 – Évolution des composantes α et γ du vecteur de modulation \mathbf{q} en fonction du facteur de tolérance t pour les des composés du système Bi₅Nb₃O₁₅-BaBi₂Nb₂O₉. Les valeurs de α et de γ proviennent de l'affinement Rietveld à partir des données DRXP. Les courbes de tendance sont indiquées en pointillés. Les cercles correspondent aux valeurs pour composés i et ii situés hors de la ligne de composition formée entre Bi₅Nb₃O₁₅ et BaBi₂Nb₂O₉.

différentes sont à prendre en compte simultanément. Notons que lorsque les composés ne sont pas directement déductibles d'une combinaison linéaire de Bi₅Nb₃O₁₅ et BaBi₂Nb₂O₉ (exemple des composés notés i et ii de la Figure 2.27), et bien que le modèle structural semble adapté pour décrire ses phases, les composantes α et γ ne suivent plus les mêmes tendances en fonction du rapport x ou des autres rapports cationiques signifiant l'existence d'un degré de liberté supplémentaire pour les éléments « hors ligne » (Figure 2.33 et 2.35). De plus, dans la recherche de nouvelles phases, le choix s'est porté sur le système cationique avec A = Ba qui semblait montrer une plus grande flexibilité se traduisant par une plus forte dispersion dans les analyses EDS du composé BaBi₇Nb₅O₂₄. Si on s'intéresse à un autre système cationique pour lequel A = Sr (Figure 2.36), nous constatons que ce système Bi₅Nb₃O₁₅-SrBi₂Nb₂O₉ présente lui aussi une certaine flexibilité, mais qu'elle est moindre. Concrètement, pour les compositions notées a et c équivalentes à celles des composés 2 et 7 pour A = Ba, à partir de l'affinement des paramètres de maille, la perte de flexibilité se traduit principalement par le fait que la composante γ se rapproche des valeurs limites plus rapidement ($\gamma=0,2$ et $\gamma=0,25$).

A partir de cette exemple, nous constatons également, une dépendance de la composante γ avec la nature du cation A²⁺ inséré qui n'était pas suffisamment significative au cours de l'étude de la série ABi₇Nb₅O₂₄. Le fait de substituer un site A par un cation Sr

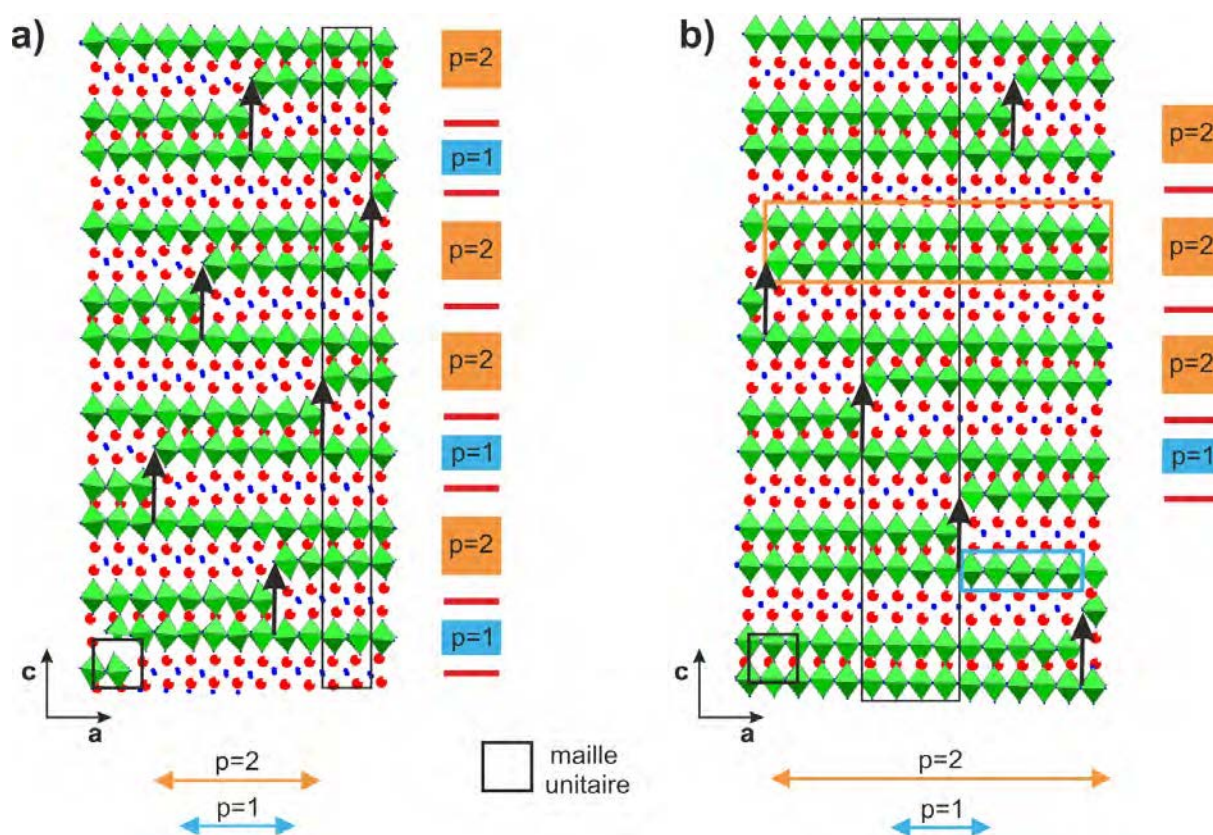


FIGURE 2.34 – Projection (010) dans une super maille des structures de a) $\text{BaBi}_{12}\text{Nb}_8\text{O}_{39}$ (composé 2) et b) $\text{Ba}_3\text{Bi}_{11}\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ (composé 8) affinées à partir des données DRXP. L'encadré rouge indique la séquence d'empilement caractéristique du composé. Le cisaillement des feuillets suit les flèches noires.

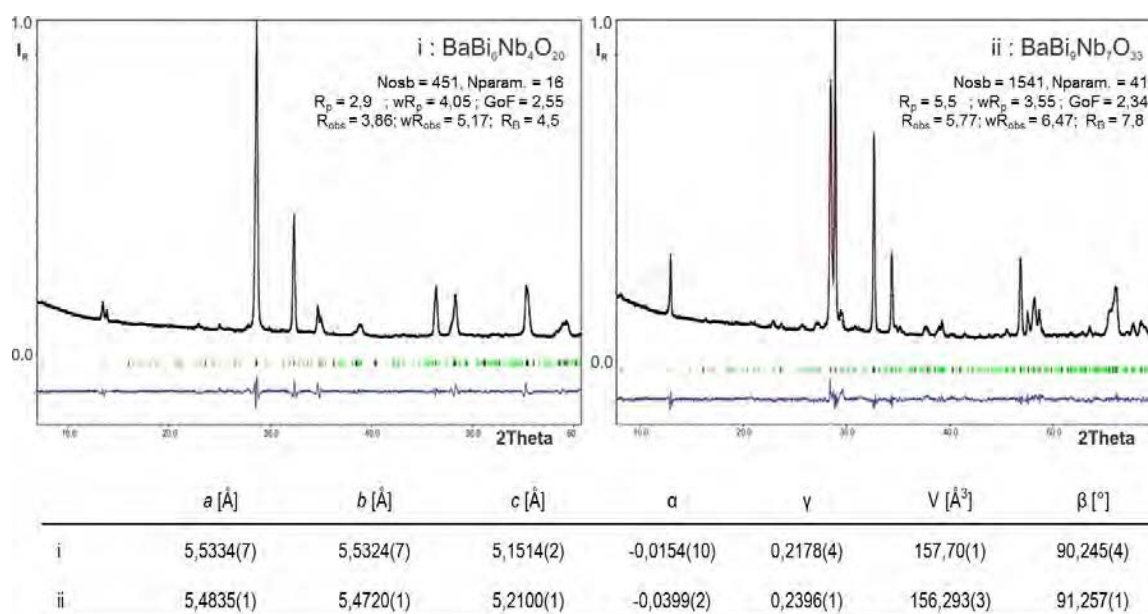


FIGURE 2.35 – Diagrammes DRXP des composés i et ii après un affinement Rietveld.

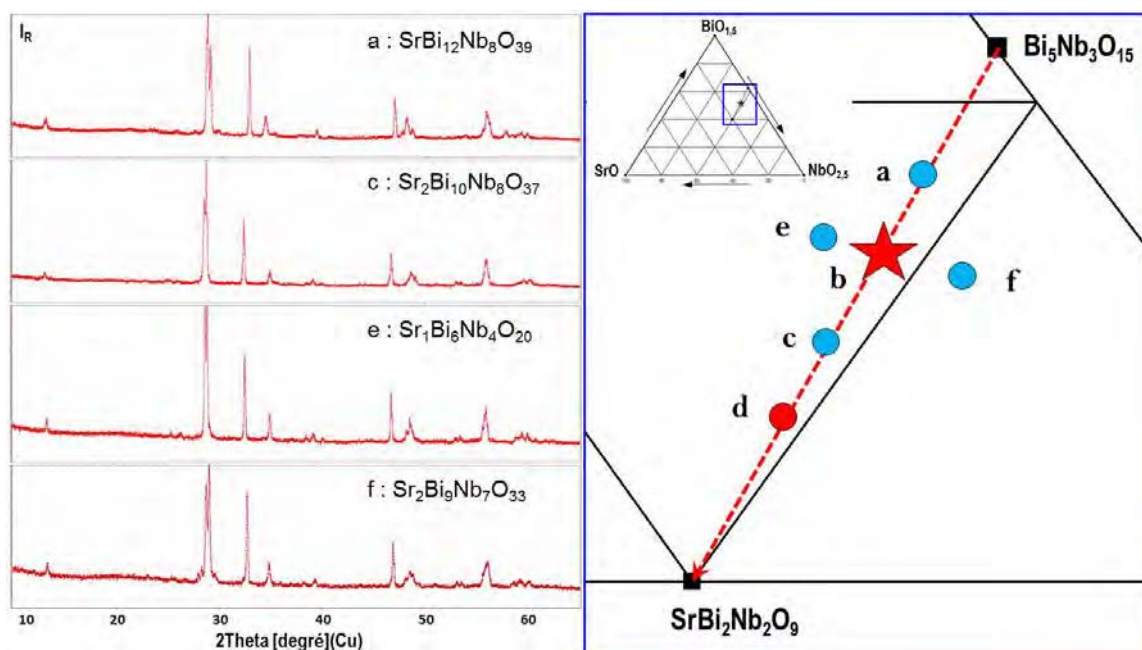


FIGURE 2.36 – Zone agrandie du diagramme de phases du système cationique $\text{BiO}_{1,5}\text{-NbO}_{2,5}\text{-SrO}$. Les cercles bleus représentent les compositions notées a, c, e, et f testées autour de $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ (étoile rouge) et situées entre $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ et $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ avec les diagrammes DRXP correspondant. Le composé marqué par un cercle rouge correspond à la composition équivalente au composé 8 de la série Ba et dont le diagramme RXP n'est pas représenté car il possède les mêmes caractéristiques que le composé parent $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Les paramètres de maille affinés dans le SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$, pour le composé c sont $a = 5,49172(30)$ Å ; $b = 5,48683(20)$ Å ; $c = 5,10447(29)$ Å ; $\beta = 90,590(3)$ ° ; $\alpha = -0,01575(119)$ et $\gamma = 0,22237(70)$. Ceux du composé a sont $a = 5,47161(34)$ Å ; $b = 5,46058(31)$ Å ; $c = 5,21107(34)$ Å ; $\beta = 91,163(3)$ ° ; $\alpha = -0,04012(34)$ et $\gamma = 0,24387(20)$.

ou Ba modifie principalement la longueur des terrasses et affecte aussi bien la longueur des blocs $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, des couches $p=1$ que celle des blocs $p=2$. La même observation a été faite sur la série $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ où une diminution du rayon ionique de A^{2+} donnait lieu à des terrasses plus étendues (valeurs absolues de α plus faibles). Une autre observation est que les longueurs des blocs perovskite $p=1$ et $p=2$ ne sont pas affectées de la même façon lorsque le ratio A/Bi évolue. En effet, une variation de ce ratio affecte principalement la longueur des blocs $p=2$ tandis que celle des blocs $p=1$ ne change pas ($\text{A} = \text{Ba}$) (Figure 2.34) ou varie faiblement ($\text{A} = \text{Sr}$) (Figure 2.37). L'augmentation de la longueur des blocs $p=2$ intervient quand davantage de cations A^{2+} sont insérés. Cela semble corroborer le fait que ces cations vont préférentiellement en substitution des Bi situés entre les couches de perovskite (couches BO) et que la stabilité de la structure passe majoritairement par l'augmentation des blocs $p=2$.

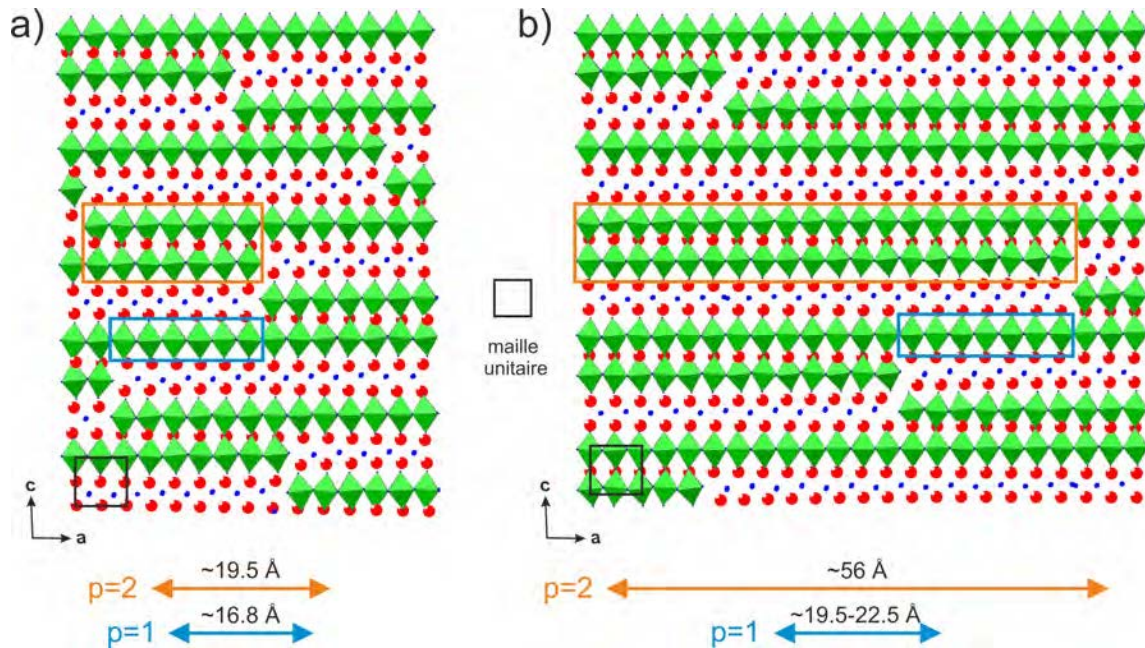


FIGURE 2.37 – Projection (010) dans une super maille des structures de a) SrBi₁₂Nb₈O₃₉ (composé a) et b) Sr₂Bi₁₀Nb₈O₃₇ (composé c) affinées à partir des données DRXP. Les longueurs des terrasses des blocs p=1 et p=2 correspondent aux longueurs des flèches bleues et oranges.

2.5.3 Le système Bi-Nb-W-O

Après avoir exploré la possibilité d'obtenir de nouvelles phases d'Aurivillius en escalier par substitution sur le site A, nous avons testé la même approche en substituant le site B, occupé initialement par des cations Nb⁵⁺ et substitué par W⁶⁺. Nous nous sommes basés sur des études déjà réalisées dans le système Bi-Nb-W-O [109, 133–135] qui ont montré que la structure fluorine δ -Bi₂O₃ a tendance à former des composés en couches de type Aurivillius lorsque les compositions comprises dans le système Bi-W-Nb-O se rapprochent de celles de Bi₂WO₆ (p=1) [136] ou Bi₁₅Nb₃O₁₅ (p=«1+2») [32]. Une étude de Baux et al., a montré que la substitution de W⁶⁺ par Nb⁵⁺ dans Bi₂WO₆ jusqu'à un taux de 15% permettait de conserver la structure de Bi₂WO₆ tout en améliorant les propriétés de conduction ioniques. Cependant, au delà de ce taux de substitution, les propriétés décroissent ce qui semble indiquer un changement structural [137, 138]. L'étude par imagerie haute résolution datant de 2002 de Zhou [139] concernant certains composés du système Bi-W-Nb-O a montré, pour la composition Bi₈Nb₂W₂O₂₃, l'existence d'une structure similaire à celle observée pour BaBi₇Nb₅O₂₄ ou SrBi₇Nb₅O₂₄. Ce composé présente également une modulation incommensurable visible en diffraction électronique.

Grâce à cette étude basée principalement sur l'interprétation des images HRTEM, Zhou a proposé un modèle pour $\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23}$ composé d'unités fluorine et de blocs perovskite ($p=1/p=2$) avec une majorité de blocs $p=1$ (Figure 2.38 b). En revanche, aucune résolution structurale n'a été réalisée pour ce composé et aucun groupe d'espace n'a été proposé. Dans cette dernière partie, nous étudierons le cas de deux compositions de la solution solide pour lesquels le ratio de substitution de Nb dans Bi_2WO_6 est bien supérieur à 15% et pour lesquels, d'après les prédictions, un changement structural est attendu par rapport à Bi_2WO_6 ($P2_1ab$, $a = 5,4559\text{Å}$, $b = 5,436\text{Å}$, $c = 16,4297\text{Å}$). Tout d'abord, une nouvelle phase de composition $\text{Bi}_7\text{Nb}_3\text{WO}_{21}$ sera explorée, puis nous revisiterons le modèle initialement proposé par Zhou [139] pour $\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23}$ grâce à l'apport de la PEDT.

La composition nominale du composé $\text{Bi}_7\text{Nb}_3\text{WO}_{21}$ est déduite directement de la hiérarchie en arbre de Farey en additionnant les compositions de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ($p=\langle 1+2 \rangle$) et de Bi_2WO_6 (phase d'Aurivillius $p=1$). En partant de Bi_2WO_6 le ratio de substitution de W par Nb est de 0,25. La composition de $\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23}$ ne peut pas se déduire directement d'une combinaison linéaire des composés $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ et Bi_2WO_6 pour lesquels 50% du W est substitué mais il se trouve dans le système Bi-W-Nb-O. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre confirment la formation d'une phase possédant les mêmes caractéristiques que les composés d'Aurivillius en escalier, particulièrement pour $\text{Bi}_7\text{Nb}_3\text{WO}_{21}$ (Figure 2.38). A partir des données PEDT, le réseau a pu être indexé pour les deux composés dans une maille monoclinique (Tableau 2.3). Dans les deux cas, la structure a été résolue dans le SSG $X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$ ($X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$) dans la maille monoclinique de paramètres $a \sim b \sim c \sim a_p\sqrt{2}$, $\beta \sim 90,5^\circ$ et $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \gamma\mathbf{c}^*$, afin de vérifier la cohérence du modèle utilisé (Figure 2.39 a et c). Pour l'analyse de la solution initiale (charge flipping), la longueur des fonctions créneaux attribuées aux domaines atomiques a due être ajustée à la variation très significative du rapport x .

$$\text{— } \text{Bi}_7\text{Nb}_3\text{WO}_{21} : x = \frac{(Nb+W)}{(Bi+Nb+W)} = 0,364 \text{ soit } \Delta(B) = x = 0,364, \Delta(Bi) = \Delta(O) = 1 - x = 0,636,$$

$$\text{— } \text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23} : x = \frac{(Nb+W)}{(Bi+Nb+W)} = 0,333 \text{ soit } \Delta(B) = x = 0,333, \Delta(Bi) = \Delta(O) = 1 - x = 0,667.$$

En parallèle, le modèle établi pour $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ a été utilisé et affiné par la méthode de Rietveld à partir des données DRXP en appliquant de faibles contraintes sur les distances

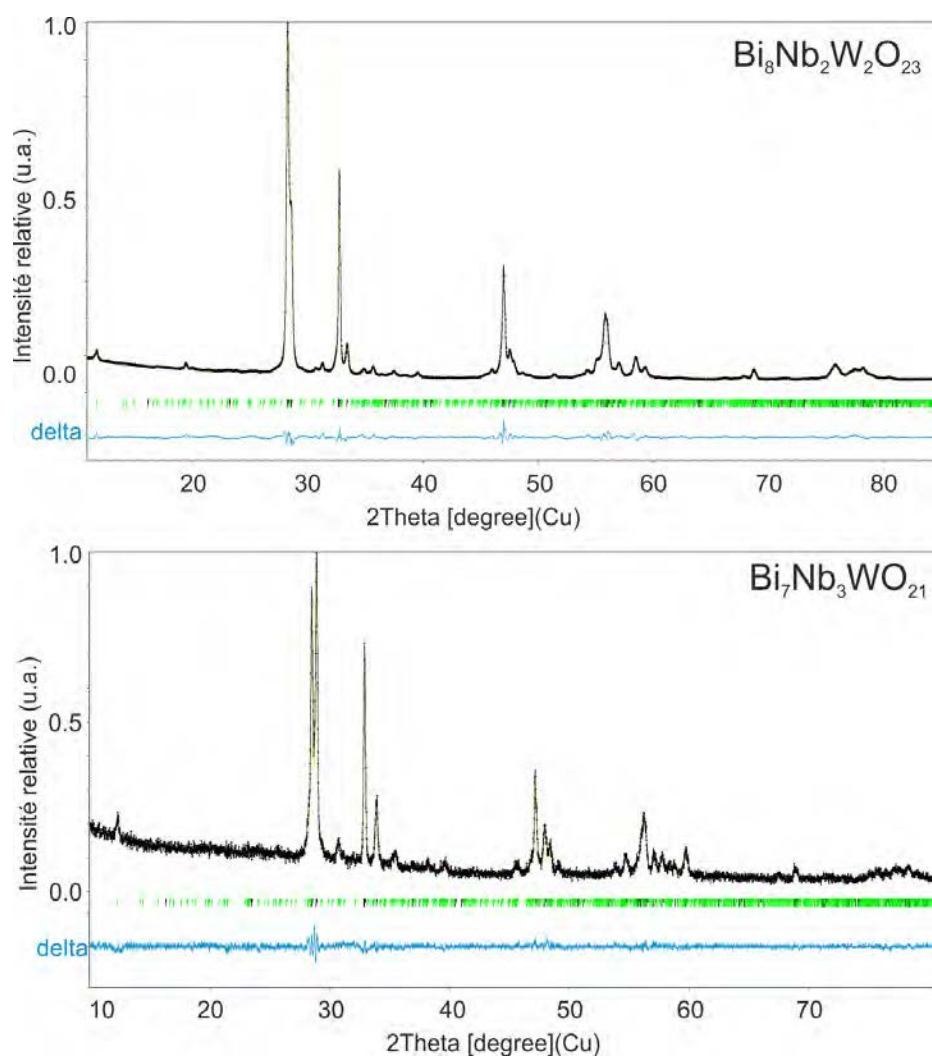


FIGURE 2.38 – Diagrammes DRXP des composés $\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23}$ et $\text{Bi}_7\text{Nb}_3\text{WO}_{21}$ après affinement Rietveld. Les diagrammes comprennent le profil calculé (rouge), le profil mesuré (noir) et la courbe différence (bleu). La position des réflexions fondamentales (noires) et satellites (vertes) sont repérées par des marques. Le SSG considéré pour l’affinement est $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l’origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

O-O. Des paramètres de la maille et de modulation plus précis ont été déterminés à partir des affinements Rietveld des données DRXP. Les tableaux des résultats des affinements PEDT et DRXP sont répertoriés en Annexe dans les Tableaux A.14 et A.15). A ce stade d’avancement de l’étude structurale des composés du système Bi-Nb-W-O, le site B a été traité sans dissocier les Nb des W pour tester la pertinence du modèle utilisé et permettre une première description de la structure. Il est évident qu’avec un taux de substitution des sites B par W considérés (notamment 50% pour $\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23}$), on ne peut ignorer la présence tungstène pendant l’affinement et il faudra par la suite prendre en compte l’existence d’un site mixte. Les résultats de la procédure de résolution structurale par

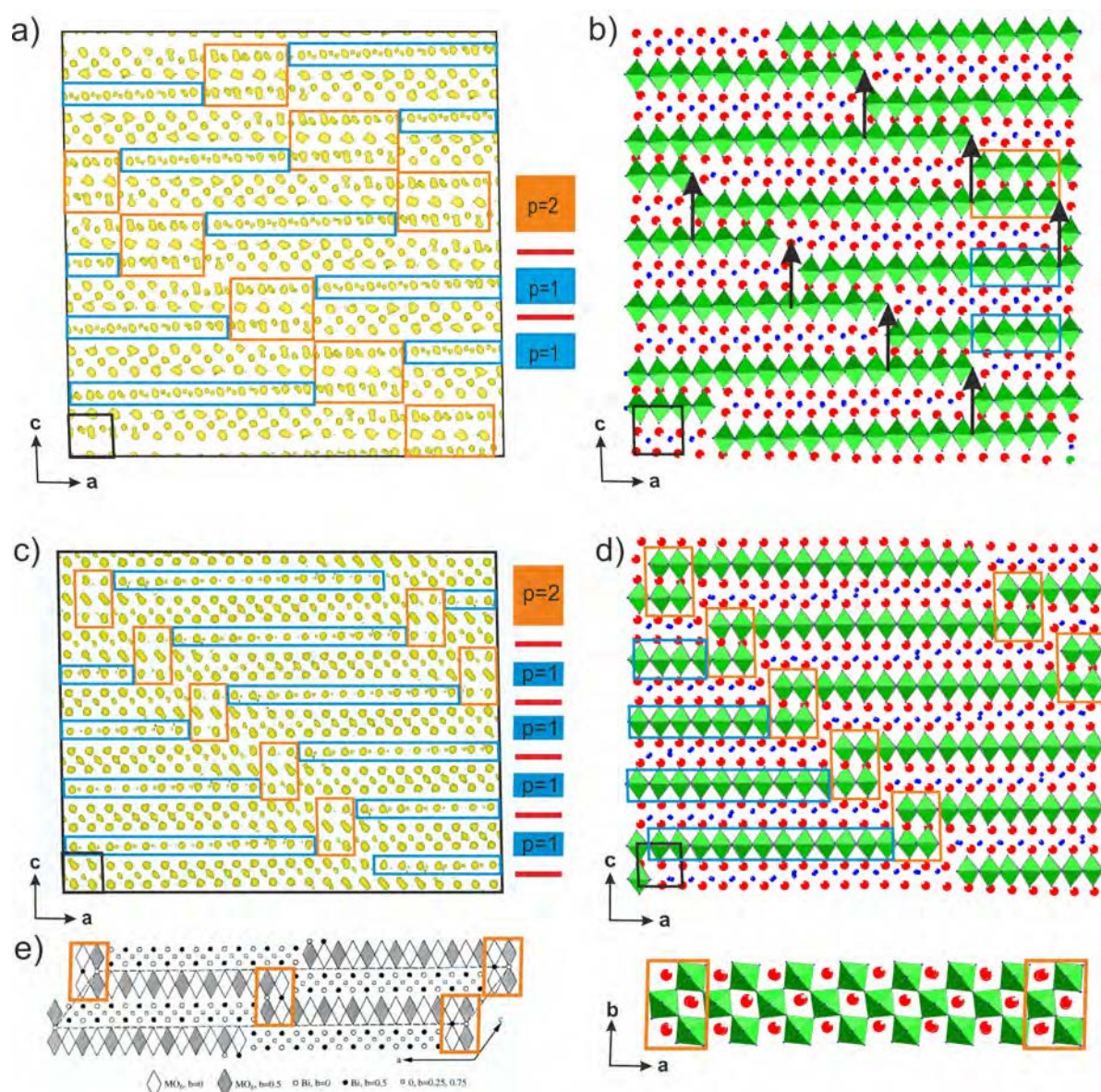


FIGURE 2.39 – a) Projection (010) dans une super maille $10a \times 10c$ de la carte de potentiel en 3 dimensions provenant de la procédure de résolution structurale (SUPERFLIP). Le cisaillement des couches perovskite $p=1$ (bleu), $p=2$ (orange) et $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ est visible sur cette carte. c) Représentation (010) de la structure affinée à partir des données DRXP dont la séquence d'empilement caractéristique est $|p=1|p=1|p=2|$. c) Projection agrandie (010) de la carte de potentiel en 3 dimensions de $\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23}$. d) Représentations dans une super maille $12a \times 9c$ des projections (010) et (001) de la structure affinée dans le SSG $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ et $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ avec les données DRXP. e) Modèle proposé par Zhou pour $\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23}$ [139] (Image tirée de la publication).

charge flipping sont présentés sur une projection des cartes de potentiels (Figures 2.39 a et c). L'agencement des couches $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ et perovskite est facilement identifiable sur la carte de potentiel et permet une description très proche du modèle proposé par Zhou [139] pour le composé $\text{Bi}_8\text{Nb}_2\text{W}_2\text{O}_{23}$. Dans les deux cas, le modèle déterminé pour les composés

$\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et affiné à partir des données DXRP permet de modéliser les diagrammes et donne des résultats équivalents à ceux provenant des données PEDT. Les deux structures sont composées majoritairement de blocs $p=1$. Dans le cas de $\text{Bi}_7\text{Nb}_3\text{WO}_{21}$, sa composition correspond à $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15} + \text{Bi}_2\text{WO}_6$ et sa séquence d'empilement peut être déduite de la même façon à l'aide de la hiérarchie en arbre de Farey comme une combinaison linéaire des séquences des composés parents : $|p=1|p=1|p=2|$.

2.6 conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord montré la possibilité de former de nouvelles phases dérivées des phases d'Aurivillius pour une composition $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24} = \text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15} + \text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ avec $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba . Les analyses préliminaires ont montré que ces nouveaux composés présentent des caractéristiques structurales différentes des phases d'Aurivillius classiques en raison de la présence d'une modulation incommensurable (SAED), et d'un empilement en escalier (HREM). A travers l'exemple de $A = \text{Ba}$, nous avons pu déterminer un modèle et définir un groupe de superespace grâce à l'utilisation de données PEDT. Cette série peut être décrite dans une maille monoclinique de paramètre $a \sim b \sim c \sim a_p\sqrt{2}$, $\beta \sim 90,5^\circ$ et, un vecteur de modulation $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \gamma\mathbf{c}^*$. A partir de l'analyse des sections du réseau réciproque, nous proposons un SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Ce modèle a permis de modéliser les diagrammes DRXP et DNP et de montrer l'existence d'une séquence d'empilement originale $|p=1|p=2|p=2|$, avec l'alternance de blocs perovskite d'épaisseurs p de même parité sur une longue période. A partir des résultats des analyses EDS effectuées sur les composés de la série, nous nous sommes rendu compte que la forte dispersion de composition obtenue, en particulier pour $A = \text{Ba}$ semble pouvoir être accommodée par la structure incommensurable de ces composés. En effet, malgré les fluctuations de compositions, les observations en diffraction électronique restent proches. Ces résultats nous ont amené à explorer le domaine d'existence de ces phases d'Aurivillius en escalier en focalisant les recherches sur la zone comprise entre $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ et Bi_2WO_3 (Figure 2.29) en passant par $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. Nous avons constaté qu'il est possible de former des composés qui présentent les mêmes caractéristiques structurales que $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ sur une très large gamme de compositions comprises dans les systèmes Bi-A-Nb-O, notamment $A = \text{Ba}$, et, Bi-W-Nb-O. Ainsi, à partir de l'analyse des diagrammes de diffraction

DRXP, et des données PEDT, le modèle établi pour $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ a pu être généralisé pour l'ensemble des composés. De cette façon, les unités de base de ces phases, à savoir les blocs fluorine et les blocs perovskite d'épaisseurs p , s'agencent en escaliers pour s'accommoder des substitutions sur les sites A ou B de la perovskite ABO_3 . L'ajustement se fait au niveau de la séquence d'empilement, ainsi que de la longueur des terrasses dirigées respectivement par les composantes γ et α du vecteur de modulation. Ces deux composantes sont affectées différemment en fonction de la nature du cation utilisé pour la substitution ainsi que, le taux de substitution sur les sites A ou B. La nature du cation A affecte principalement la longueur des couches en agissant sur la composante α . La composante γ est, en première approximation, directement reliée à la variation de x dans la formulation $(A, \text{Bi})_{1-x}\text{B}_x\text{O}_{3-3x}$. La variation de γ avec la nature de A existe à la marge et semble refléter un degré supplémentaire de flexibilité du système. D'autre part, le taux de substitution sur les sites A influence surtout l'épaisseur des blocs $p=2$, montrant ainsi que les cations A^{2+} se placent préférentiellement en substitution des Bi situés entre les couches d'octaèdres des blocs $p=2$.

En terme de propriétés, les mesures diélectriques effectuées sur les composés $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ont révélé un comportement inhabituel et non retrouvé dans la littérature. Ils présentent tous les deux la signature d'une transition ferroélectrique relaxeur avec une dépendance de la permittivité diélectrique relative en fréquence et en température, mais également des caractéristiques propres comme l'existence d'une transition structurale inhabituelle pour les relaxeurs à T_m d'un groupe CS dans le domaine paraélectrique $X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$ vers un groupe non centrosymétrique $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ dans le domaine FE. En combinant ces résultats avec les analyses structurales, nous pensons que le système tend vers un état FE, mais le désordre très particulier (couches cisillées et désordre cationique) fait obstacle à un ordre à longue distance des nano domaines polaires et mène à une interaction dipolaire coopérative comme celle observée dans les verres de spin. Bien sûr, une explication plus précise de la nature de la transition observée pourra être mieux évaluée à partir de mesures diélectriques à venir sur différents composés du système $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ - $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$. Au sein de ce système, en allant de $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ vers $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$, le facteur de tolérance t estimé pour les blocs $p=2$ tend à augmenter. Au sein de la structure, cela se traduit directement par une diminution de l'amplitude de rotation des octaèdres des blocs perovskite $p=1$ et $p=2$ et par l'atténuation progressive

des intensités des réflexions $h = 2n + 1$ du plan $(h0lm)^*$ dans le réseau réciproque. Ces variations laissent présager une évolution des propriétés diélectriques au sein des composés du système $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ - $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$, mais également ceux compris entre $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ et Bi_2WO_3 . Les mesures à venir pour ces composés pourront sans doute permettre de mieux appréhender la nature de la transition qui a lieu, et de proposer des explications plus robustes sur les mécanismes qui entrent en jeu dans ce type de composés en escalier.

Plus généralement, il résulte de cette étude la découverte d'une nouvelle famille structurale présentant déjà un nombre important de membres. Ce résultat n'aurait clairement pas pu être obtenu sans l'apport de la PEDT qui prouve son utilité dans la recherche et la caractérisation de matériaux nouveaux en chimie du solide bien qu'elle soit utilisée dans le cadre de l'approximation cinématique. C'est l'étape d'affinement structural qui montre les limites de cette approximation. La PEDT échoue à atteindre le niveau de fiabilité attendu et que l'on souhaiterait proche de celui obtenu en DRXP et en DNP. Nous verrons dans le chapitre suivant que cet objectif n'est pas utopique grâce à la prise en compte des effets dynamiques lors de l'affinement.

APPLICATION DE LA THÉORIE DYNAMIQUE EN CRISTALLOGRAPHIE AUX ÉLECTRONS

Ce chapitre est destiné à montrer le gain de fiabilité obtenu en utilisant la théorie dynamique de la diffraction pour affiner un modèle structural à partir des données PEDT. Le principe de cette théorie sera brièvement exposé dans une première partie afin de présenter les différents paramètres de sélection des données et de calcul qui entrent en jeu dans les affinements dynamiques. Dans une seconde partie, la procédure ainsi que les tests visant à valider la méthode et à déterminer les paramètres optimum seront détaillés pour deux composés en poudre présentant tous les deux une structure perovskite ABO_3 déformée par rotations des octaèdres BO_6 . Ces résultats permettront de conclure sur la précision que l'on peut attendre de cette approche.

Dans les chapitres précédents, nous avons vu que l'utilisation de la précession des électrons combinée au mode tomographie (PEDT) est un outil puissant de résolution structurale applicable également à des structures complexes. Grâce à cette technique, l'approximation cinématique devient une hypothèse suffisante pour traiter les intensités diffractées de façon quantitative dans une des méthodes de résolution structurale, tel que l'algorithme dit de « charge flipping » [55, 140]. La structure obtenue constitue un premier modèle qu'il est nécessaire d'affiner pour être validé et éventuellement amélioré, soit à partir du même jeu de données, soit à l'aide d'autres données provenant généralement de la diffraction des rayons X ou des neutrons sur poudre. Dans ce chapitre, c'est l'étape d'affinement qui sera détaillée, car si pendant longtemps il n'a pas été possible d'utiliser la diffraction électronique pour affiner de façon fiable un modèle structural, de récentes avancées permettent désormais d'utiliser les données de PEDT non seulement pour déterminer un modèle structural, mais également pour l'affiner avec une bonne précision en utilisant la théorie dynamique de la diffraction [36, 45, 46]. L'ensemble de ce travail se base sur les travaux récents de Lukas Palatinus et a été réalisé en collaboration avec l'Institut de Physique de Prague.

3.1 Théorie dynamique et affinement de structures

3.1.1 Etat de l'art

L'affinement de structure par la méthode des moindres carrés à partir des données de diffraction est une procédure standard et de loin le moyen de plus commun de déterminer la structure d'un cristal (Chapitre 1). Cette technique est bien développée et utilisée pour estimer la qualité d'un modèle sur la base de données de diffraction X, de neutrons sur monocristal, ou sur poudre. En revanche, cette approche n'était que peu utilisée pour des données de diffraction des électrons car le calcul des intensités diffractées se fait en considérant l'approximation cinématique non vérifiée en diffraction des électrons. Depuis une dizaine d'années, différentes techniques d'acquisition ont été développées afin de tendre vers un jeu de données complet ainsi que d'améliorer la qualité des données de diffraction électroniques. Si la combinaison des méthodes EDT et PED (PEDT) se révèle être un outil efficace de résolution structurale, force est de constater que dans la plupart des cas les résultats des affinements à partir de ce type de données mènent à des

facteurs de mérite très élevés (20-30%) qui rendent difficile l'évaluation de la précision et de la fiabilité de la structure affinée. On peut supposer que ces valeurs élevées sont liées à la présence d'effets dynamiques « résiduels » et cela malgré l'utilisation de la PEDT. Concrètement, les intensités calculées dans le cadre de l'approximation cinématique ne permettent pas de rendre compte de celles observées expérimentalement. Puisqu'il est impossible de s'affranchir totalement des conditions dynamiques en diffraction électronique, il apparaît nécessaire de les prendre en compte sans faire d'approximation et donc de déterminer tous les paramètres susceptibles d'influer sur les intensités diffractées.

Diverses tentatives ont été faites pour prendre en compte les effets dynamiques dans le calcul des intensités diffractées mais toutes ont été réalisées sur des clichés en axe de zone, c'est à dire à partir d'un nombre limité de réflexions [33–35]. Parmi les différentes approches testées, un modèle dit « deux ondes » a été utilisé pour affiner un modèle structural à partir de données de précession des électrons en faisceau convergent sur des axes de zones [141]. Il peut être considéré comme une approche intermédiaire entre l'utilisation de l'approximation cinématique et celle de la théorie dynamique « multi ondes ». Dans ce modèle, les intensités de chaque réflexion sont calculées par le biais de la théorie dynamique [142] en considérant uniquement les interactions avec le faisceau transmis. Cette approche est raisonnable dans le cas de la précession puisque l'effet de celle ci est de limiter le nombre de faisceaux simultanément excités dont la limite est le cas deux ondes. Elle représente une amélioration par rapport à la théorie cinématique mais reste encore très imprécise et limitée aux échantillons de faibles épaisseurs ($\sim 400 \text{ \AA}$). Au cours de ce chapitre, des résultats d'affinements « deux ondes » seront présentés pour montrer l'évolution de la qualité des paramètres structuraux en passant de la théorie cinématique à une théorie dynamique « multi ondes ». En 2013, L. Palatinus et al. [36] ont montré qu'il est désormais possible de prendre en compte les effets dynamiques dans le calcul des intensités diffractées à partir de données de précession des électrons sur des clichés en axe de zone pour affiner un modèle structural. Cette possibilité « d'affinement dynamique » a été étendue en 2015 à l'analyse de données PEDT [45, 46] et est implémentée dans le logiciel JANA2006 [69]. Ce travail de thèse a contribué à tester cette nouvelle approche sur deux composés de structure pérovskite PrVO_3 et CaTiO_3 . Les tests initiaux ont été effectués en parallèle sur d'autres échantillons dans différentes équipes de recherches à Prague (*Institute of Physics of the AS CR*), à Lille (*UMET et UCCS*), et à Pise (*Center*

for Nanotechnology Innovation).

Dans la suite de ce chapitre, chaque paramètre spécifique à l'affinement dynamique ainsi que la procédure seront présentés. Ensuite, je donnerai les résultats sur les composés perovskite PrVO_3 et CaTiO_3 (poudre) qui ont permis de déterminer les paramètres d'affinement adaptés. L'ensemble des données recueillies pendant cette thèse serviront de base pour discuter de la précision moyenne et la reproductibilité que l'on peut attendre de cette approche, ses avantages mais aussi, ses limites actuelles. Ces premiers tests sur des composés connus en poudre ont été nécessaires pour valider une méthodologie viable permettant d'utiliser l'affinement dynamique comme une procédure standard pour les composés de structures inconnues qui possèdent une taille ou une géométrie ne permettant pas une étude par diffraction des RX sur monocristal, ou de structure trop complexes pour être résolues par DRXP.

3.1.2 Les étapes de l'affinement dynamique

L'utilisation de la théorie dynamique dans l'affinement va nécessiter plusieurs étapes. La première sera d'être capable de calculer les intensités diffractées théoriques qui seront comparées aux intensités observées pendant la procédure. La seconde condition sera d'intégrer au mieux les intensités observées. Contrairement aux données RX ou neutron, toutes les réflexions collectées ne seront pas prises en compte dans l'affinement et il sera nécessaire d'effectuer une sélection sur les réflexions observées, ainsi que sur les paramètres relatifs aux intensités calculées. Enfin, l'épaisseur du cristal et l'orientation des clichés qui influencent directement les intensités devront être optimisés et affinés.

Méthode de calcul des intensités diffractées

Il existe deux méthodes qui permettent de calculer les intensités diffractées par les électrons en prenant en compte la diffraction multiple : la méthode dite multicouches ou par portions multiples d'épaisseur faible [8], et le formalisme des ondes de Bloch [2]. Avec la méthode multicouches, le cristal d'épaisseur z est divisé en couches de faibles épaisseurs Δz . Pour chaque couche le potentiel électrostatique du cristal est projeté sur un plan. Les électrons se propagent dans des couches de vide sur de très courtes distances Δz et sont diffractées par les plans de potentiels qui vont perturber faiblement la fonction d'onde électronique. L'effet du cristal sur l'onde incidente se traduit essentiellement par

un terme de phase en $\exp\{i\Phi(r)\}$ introduit par chacune des couches ainsi que par les effets de la diffraction de Fresnel. Cette méthode est adaptée pour travailler sur des clichés de diffraction en axe de zone et pour simuler des images haute résolution [52]. Le second formalisme est celui des ondes de Bloch qui consiste à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps. La fonction d'onde est développée sur la base d'ondes de Bloch qui décrivent les états de propagation des électrons dans un cristal périodique. C'est ce formalisme qui est utilisé pour calculer les intensités des clichés de PEDT puisqu'il offre plus de liberté que l'approche multicouches, en particulier pour les calculs d'intensités sur des plans non orientés.

Le procédé permettant de calculer les intensités peut se décomposer en plusieurs étapes :

- La première est de définir toutes les réflexions qui contribuent à la diffraction, c'est à dire toutes celles assez proches de la sphère d'Ewald (avec une erreur d'excitation S_g inférieure à une valeur seuil à définir) et qui entreront en jeu dans l'affinement. Il faut pour cela construire une matrice de structure nommée A qui est indépendante de l'orientation du cristal. Cette matrice A est une matrice carrée dont le nombre de colonnes est égal aux nombres de faisceaux pris en compte dans le calcul.

Par exemple pour trois faisceaux la matrice A peut s'écrire comme suit :

$$A = \begin{pmatrix} 2K & U_{-g} & U_{-h} \\ U_g & 2KS_g & U_{g-h} \\ U_h & U_{h-g} & 2KS_h \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

Les éléments diagonaux de la matrice sont donnés par les a_{ii} , et les éléments hors-diagonale sont notés a_{ij} :

$$a_{ii} = \frac{|K|^2 - |K + g_i|^2}{(1 + g_{n,i}/K_n)^{1/2}}$$

$$a_{ij} = \frac{U_{g_i-g_j}}{(1 + g_{n,i}/K_n)^{1/2}(1 + g_{n,j}/K_n)^{1/2}}$$

Avec $i = 1, \dots, N_{\text{faisceaux}}$,

$i, j = 1, \dots, N_{\text{faisceaux}} ; i \neq j$,

n est la normale à la surface d'entrée du faisceau incident,

$g_{n,i}$ est la projection du vecteur g_i sur n . g_i étant un jeu de vecteur de diffraction des faisceaux pris en compte dans le calcul,

$K_{n,i}$ est la projection sur n des vecteurs d'ondes des faisceaux incidents,

$U_{g,i}$ sont les facteurs de structure calculés.

- Si la rétrodiffusion des électrons est ignorée, les ondes diffractées pour une épaisseur t peuvent être données par les éléments de la première colonne de la matrice de diffusion notée S (équation 3.2) où t est l'épaisseur du cristal, A la matrice de structure, et K_n la projection du faisceau incident sur la surface d'entrée du cristal.

$$S = \exp\left(\frac{2\pi i t A}{2K_n}\right) \quad (3.2)$$

$$I_{hi} = |S_{i1}|^2 \quad (3.3)$$

Les intensités sont obtenues comme les amplitudes au carré de ces éléments (équation 3.3) et chaque intensité est fonction de l'épaisseur, de l'orientation du cristal, des facteurs de structure et des faisceaux considérés.

- Une fois que le modèle des intensités est calculé, le reste de la procédure sera la même que pour les affinements de structure en approximation cinématique faisant intervenir la méthode des moindres carrés.

Intégration des réflexions

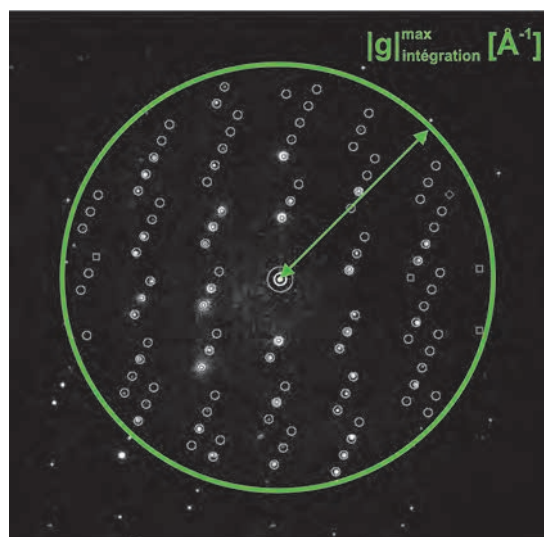


FIGURE 3.1 – Cliché de diffraction d'un jeu de données PEDT montrant l'étape d'intégration avec la limite de résolution $|g|_{\text{intégration}}^{\text{max}}$ représentée par le cercle vert. Les cercles blancs sont les boîtes d'intégration (programme PETS).

L'étape d'intégration des intensités sera différente si l'on souhaite résoudre une structure et l'affiner avec l'approximation cinématique ou bien si le but est d'utiliser la théorie dynamique pour faire un affinement. Grâce au choix d'un réseau et à l'obtention de la matrice d'orientation, le programme PETS [68] peut localiser, indexer et intégrer les réflexions présentes sur chaque cliché du jeu de données. Avec le mode standard d'intégration, le fichier obtenu est une liste qui associe chaque réflexion d'indices hkl à son intensité I et à sa déviation d'intensité $\sigma(I)$. Dans ce fichier chaque réflexion n'apparaît qu'une seule fois avec l'intensité diffractée issue de l'intégration complète de cette réflexion sur tous les clichés où elle est présente (cf. Chapitre 1). Le mode d'intégration pour l'affinement dynamique fonctionne différemment : une liste de réflexions ($hkl, I, \sigma(I)$) est créée pour chaque cliché et le fichier final contient les n listes correspondant aux n clichés. Une même réflexion hkl peut donc être répertoriée plusieurs fois si elle apparaît sur plusieurs diagrammes. Dans ce cas, la procédure d'affinement se fera cliché par cliché, et des facteurs d'accord seront associés à chaque diagramme. A cette étape, deux paramètres interviennent pour définir quelles sont les réflexions qui sont intégrées :

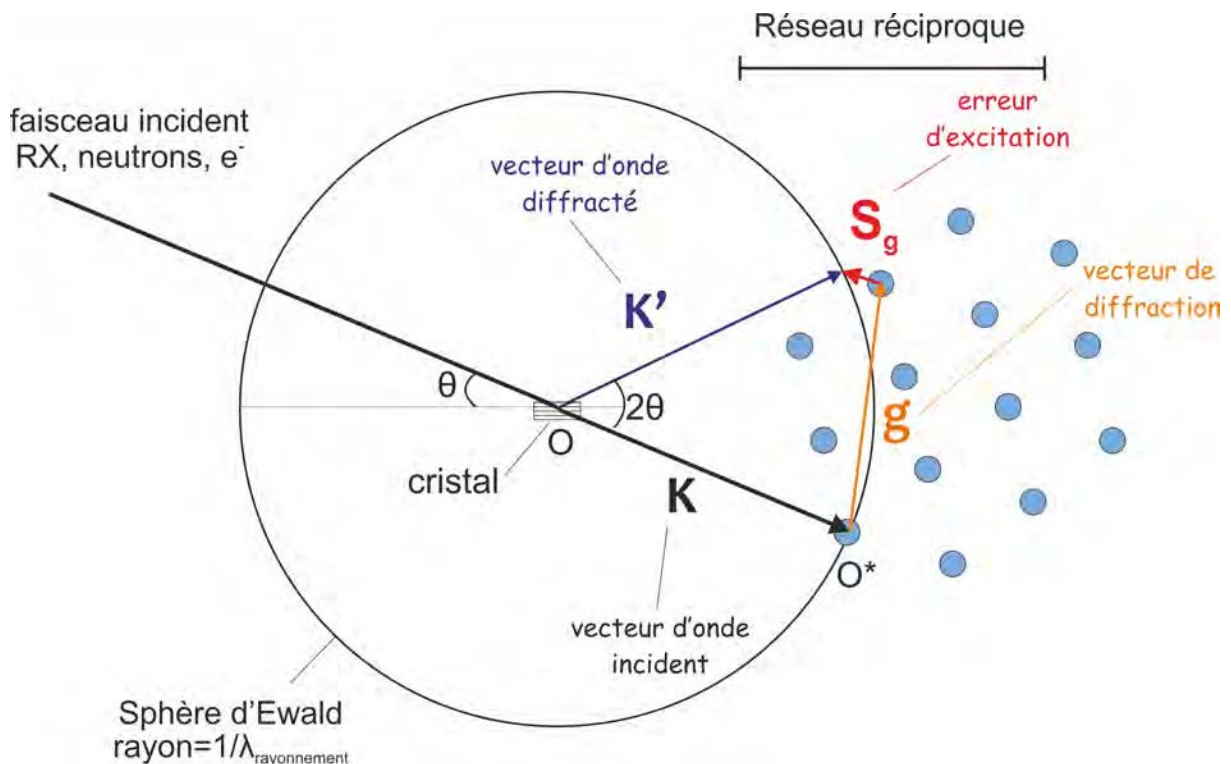


FIGURE 3.2 – Représentation schématique de la construction d'Ewald. O est l'origine du réseau réel et O^* est celle du réseau réciproque.

— $|g|_{\text{integration}}^{\text{max}}$: la résolution limite définie par la longueur du vecteur de diffraction

[\AA^{-1}]. Par défaut, ce paramètre est fixé à $1,4 \text{\AA}^{-1}$ dans PETS (Figure 3.1).

- $S_g^{\text{integration}}$: l'erreur maximale d'excitation autorisée pour les réflexions pendant l'intégration. Cette grandeur représente l'écart par rapport à la condition de Bragg pour une réflexion g . L'erreur d'excitation étant définie comme la distance mesurée entre le point du réseau réciproque g jusqu'à un point sur la sphère d'Ewald parallèlement au faisceau transmis et dans la direction de la sphère d'Ewald (Figure 3.2 et équation vectorielle 3.7). Lorsque la condition de Bragg est satisfaite $S_g = 0$ et lorsque le nœud du réseau réciproque est situé en dehors de la sphère $S_g < 0$. Cette valeur doit être maintenue large pendant l'intégration pour ne pas laisser de côté une réflexion potentiellement intéressante. D'autres paramètres interviendront par la suite pour filtrer les réflexions qui entreront ou non dans l'affinement. Par défaut, dans le programme PETS cette valeur est de $0,04 \text{\AA}^{-1}$.

$$2\mathbf{K}\mathbf{S}_g = \mathbf{K}^2 - (\mathbf{K} + \mathbf{g})^2 \quad (3.4)$$

Paramètres de sélection des réflexions

La sélection des réflexions qui entrent en compte dans l'affinement est une étape primordiale pour assurer le succès de la procédure. Le choix se fait grâce aux paramètres caractérisant ces réflexions. De façon générale ils peuvent être classés en trois catégories :

- Les paramètres de sélection relatifs aux données observées (I_{obs}) : le ratio $R_{S_g}^{max}$ qui dépend du mouvement de précession et $S_g^{max}(\text{data})$ indépendant de la précession. Ils sont décrits ci-dessous et schématisés sur la Figure 3.3. Il sont spécifiques à ce type d'affinement et ne sont pas retrouvés dans le cas d'affinement à partir de données RX.
- Les paramètres reliés au calcul des intensités dynamiques (I_{calc}). Les deux paramètres concernés sont $g^{max}(\text{matrix})$ et $S_g^{max}(\text{matrix})$ l'erreur maximale d'excitation des réflexions utilisées pour construire la matrice de structure.
- Le paramètre noté N_{step} est spécifique à la précession électronique. C'est un paramètre de calcul qui indique le nombre d'évaluations des intensités diffractées le long du circuit de précession.

Si on détaille maintenant chaque paramètre :

- S_g^0 : l'erreur d'excitation d'une réflexion indépendante du mouvement de précession. La limite appliquée à toutes les réflexions sera notée $S_g^{max}(data)$. C'est la même grandeur que le S_g utilisé pendant l'intégration mais dont la valeur peut être réduite pour appliquer une sélection plus stricte sur les données. Elle définit une bande d'épaisseur constante autour de la sphère d'Ewald (Figure 3.3) et seules les réflexions ayant un S_g^0 assez proche de la limite autorisée sont considérées. En augmentant la valeur de ce paramètre, davantage de réflexions sont incluses mais elles sont aussi plus éloignées de la sphère d'Ewald et donc généralement d'intensités plus faibles.

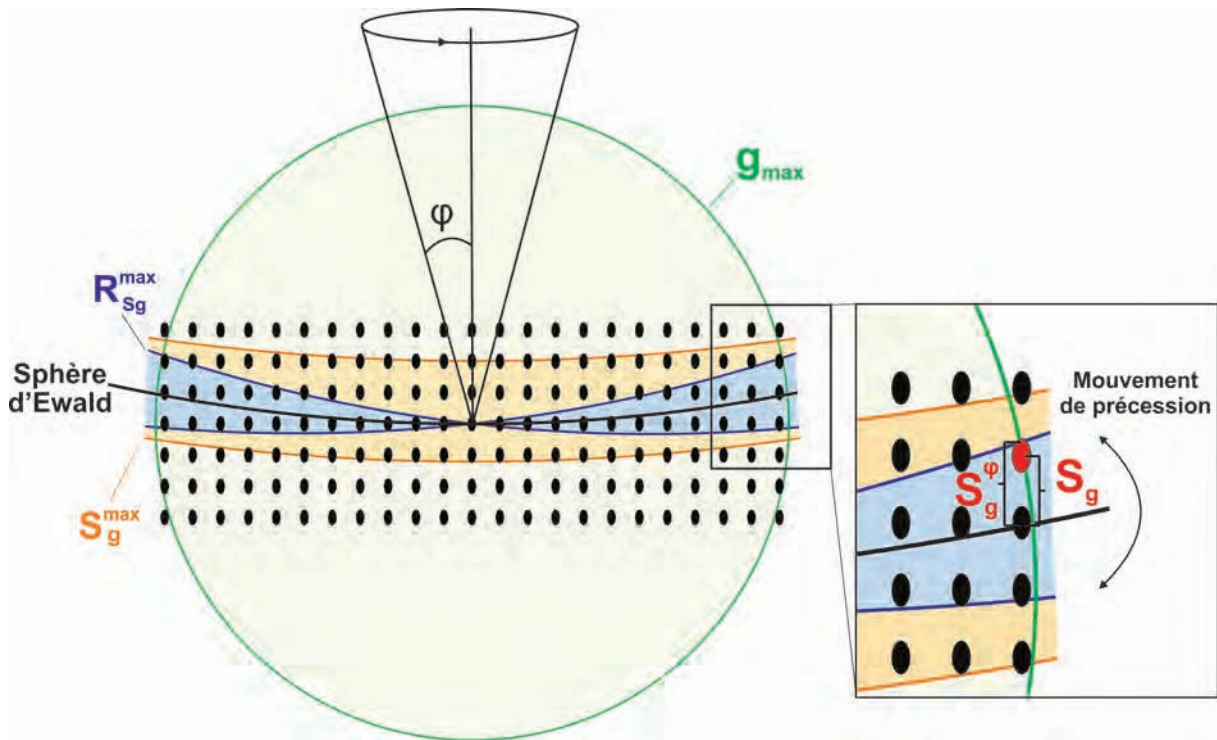


FIGURE 3.3 – Représentation schématique de la construction d'Ewald et des différents paramètres de sélection des réflexions à considérer pendant l'intégration et l'affinement dynamique avec : g_{max} : la résolution maximale des données expérimentales [\AA^{-1}], S_g^{max} : l'erreur d'excitation maximum des données expérimentales et, $R_{S_g}^{max}$: le rapport entre S_g et l'amplitude du mouvement de précession au point g .

- R_{S_g} : c'est le paramètre de sélection le plus important. Il est spécifique des données de précession car non seulement il impose une distance limite en sélectionnant une portion réduite de la sphère d'Ewald, mais cette distance est également comparée à l'amplitude du mouvement de précession. Cette amplitude notée S_g^ϕ (Figure 3.3) peut être décrite comme un maximum et un minimum d'erreur d'excitation atteints par le mouvement de précession autour d'une réflexion. Elle est déduite de la

géométrie de la précession et est définie par l'équation 3.5 pour une réflexion g et un angle de précession ϕ considéré comme faible.

$$|S_g^\phi| \simeq S_g^0 \pm |g|\phi \quad (3.5)$$

De cette façon, seules les réflexions assez proches de la sphère d'Ewald avec un certain ratio de l'amplitude du mouvement de précession sont considérées dans l'affinement. Ce ratio R_{Sg} peut s'exprimer comme le rapport entre l'excitation maximale S_g^0 pour une réflexion g donnée et l'amplitude S_g^ϕ (équation 3.6 et zone bleue sur la Figure 3.3). Concrètement, ce ratio décrit comment une réflexion est couverte par le mouvement de précession. Sur la Figure 3.3 les réflexions situées dans la zone bleue sont celles pour lesquelles le rapport entre l'erreur maximale d'excitation et l'amplitude autorisée par le mouvement de précession est inférieur à la valeur de R_{Sg}^{max} fixée. Si le R_{Sg} d'une réflexion est inférieur à 1, la condition de Bragg est réalisée au cours du mouvement de précession. La réflexion passera en condition exacte de diffraction deux fois pendant le circuit de précession. Avec $R_{Sg} = 1$ une réflexion passera en condition de Bragg en un seul point, et si R_{Sg} est supérieur à 1, La réflexion n'atteindra pas la condition de Bragg au cours du circuit de précession. Cette réflexion n'est pas nécessairement absente ou faible sur le cliché. En effet, une réflexion peut donner un signal non négligeable relativement loin de la condition de Bragg dans certaines conditions, en particulier pour les échantillons très fins. Enfin, une réflexion en position de Bragg exacte (situé sur la sphère d'Ewald) aura donc un $R_{Sg} = 0$.

$$R_{Sg} = \frac{S_g}{S_g^\phi} \quad (3.6)$$

En fixant le paramètre R_{Sg}^{max} à une valeur inférieure à 1, les réflexions sélectionnées seront moins influencées par les imperfections du cristal. Cela est dû au fait que le premier effet de ces imperfections dans l'espace réciproque peut être décrit comme la convolution d'un diagramme de diffraction parfait et d'une fonction d'atténuation. Considérer l'intégralité ou presque de l'intensité des réflexions (c-a-d avec un R_{Sg} très inférieur à 1) les rend moins sensibles à cette perturbation. En intégrant seulement une part de la réflexion, l'influence de cette perturbation est plus grande.

- Les paramètres S_g^{max} (matrix) et g^{max} (matrix) déterminent le nombre de faisceaux qui entrent dans la matrice de structure, et qui seront ensuite utilisés dans le calcul des intensités dynamiques. Ce sont les grandeurs homologues du S_g^{max} (data) et g^{max} (intégration) mais reliés aux intensités calculées et non observées. S_g^{max} (matrix) est déterminé à partir de l'équation vectorielle 3.7 :

$$\mathbf{S}_g = \frac{|\mathbf{K}|^2 - |\mathbf{K} + \mathbf{g}|^2}{2|\mathbf{K}|} \quad (3.7)$$

En plus des paramètres de sélection précédents qui sont spécifiques à la procédure d'affinement dynamique, d'autres paramètres tels que l'épaisseur du cristal et l'orientation de chaque cliché sont à considérer et doivent être optimisés. Ces étapes sont primordiales si l'on souhaite de les I^{cal} soient représentatives des I^{obs} .

Détermination de l'épaisseur moyenne du cristal

En théorie

Au cours d'une acquisition par PEDT, l'épaisseur du cristal traversée par le faisceau d'électrons va varier avec l'angle d'inclinaison du porte objet. De plus, le cristal choisi n'est pas nécessairement d'épaisseur homogène sur toute la zone sélectionnée. Or il est difficile de décrire les intensités diffractées à partir d'un cristal de forme irrégulière. Les récentes études de L. Palatinus et al. [45], montrent que dans la plupart des expériences en diffraction électronique, le cristal peut être approximé comme une collection de petites sections parallèles de largeurs constantes et d'épaisseurs variables (Figure 3.4). Les intensités diffractées peuvent être calculées comme une somme incohérente de tous les clichés de diffractions émergeant de chacune de ces petites sections. De ce fait, la position des sections les unes par rapport aux autres n'est pas importante et la connaissance de la forme exacte du cristal n'est pas nécessaire. La forme du cristal peut alors être simplifiée en l'approximant par quelques formes géométriques simples telles que le cylindre, les formes en coin ou de lentilles. Dans le cas de données de précession des électrons, les intensités sont bien moins sensibles aux variations d'épaisseur du cristal et donc, l'approximation de la forme du cristal en une forme géométrique simple est suffisante pour décrire les effets de variation d'épaisseur.

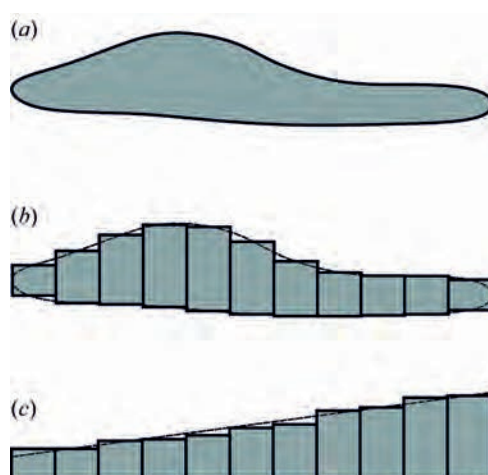


FIGURE 3.4 – (a) Schéma représentant un cristal d'épaisseur irrégulière. (b) Approximation du cristal par des sections de largeurs constantes (c) Approximation de la forme du cristal après réarrangement des sections donnant le même cliché de diffraction. Ce schéma est tiré de la publication de L. Palatinus et al., (2015) [45].

En pratique

L'épaisseur du cristal doit être affinée pour chaque cliché de diffraction du jeu de données PEDT. Cette procédure est incluse dans le programme Dyngo associé à JANA2006 [46,69] (Figure 3.5). Elle consiste à calculer le facteur pondéré sur les amplitudes ($wR1_{all}$) en fonction de l'épaisseur et permet d'obtenir le type de courbe présentée sur la Figure 3.5 a. Ce calcul est effectué en considérant le modèle structural et permet d'avoir une première estimation de la qualité du jeu de données et du modèle. Lorsque l'optimisation de l'épaisseur fonctionne bien, la courbe $wR1_{all}$ en fonction de l'épaisseur présente un seul minimum sur le cliché considéré. On peut remarquer sur la Figure 3.5 b que sans l'utilisation de la précession les données se prêtent très mal à cette étape d'optimisation. En moyenne, les courbes d'optimisation d'un jeu de données acquis sans précession ne présentent pas de minimum net et les $wR1_{all}$ observés sont bien supérieurs à ceux obtenus à partir de données collectées avec précession. Une fois que l'optimisation de l'épaisseur est réalisée sur tous les clichés, une épaisseur moyenne pour le cristal est déterminée au cours d'un premier cycle de calcul. Comme tous les clichés proviennent du même cristal, il est supposé d'épaisseur constante et une correction sera ensuite appliquée pour prendre en compte les variations d'épaisseur dues à la forme du cristal et à l'inclinaison de celui-ci au cours de l'acquisition des données.

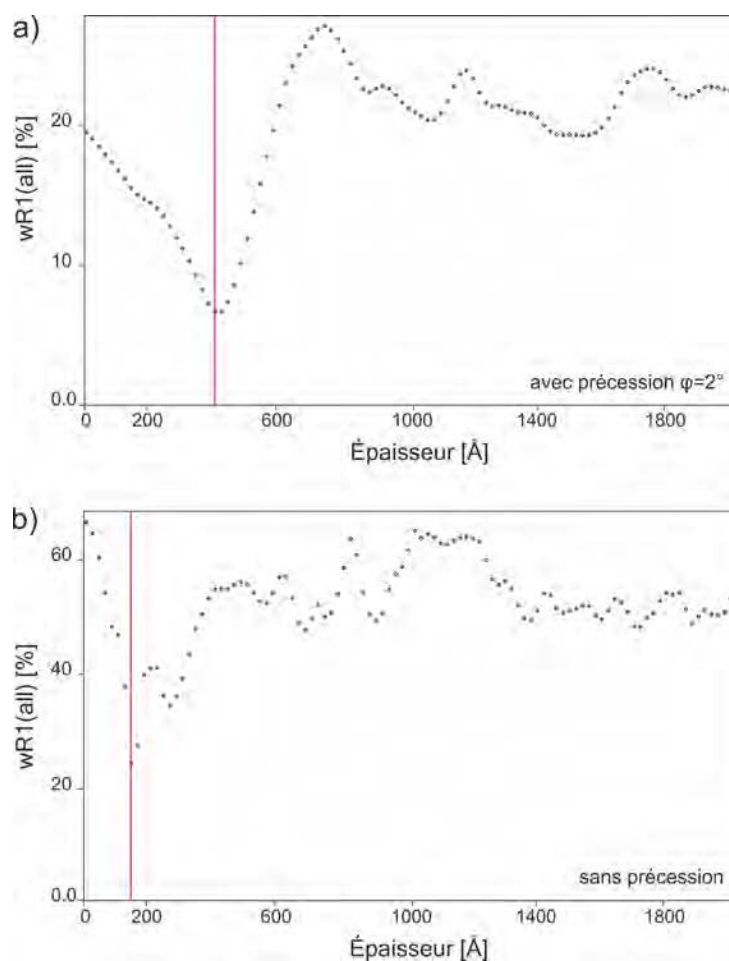


FIGURE 3.5 – Exemple de courbes d’optimisation de l’épaisseur d’un cristal de PrVO_3 calculées pour le même cliché de diffraction à partir d’un jeu de données de PEDT a) avec précession et b) sans précession.

Optimisation de l’orientation des clichés

L’orientation d’un diagramme de PEDT est déterminée par le réseau choisi et la matrice d’orientation du cristal. Cependant de nombreux effets peuvent provoquer une différence entre l’orientation calculée et l’orientation réelle. Ces effets concernent notamment le manque de précision de la matrice d’orientation dû en parti au manque de précision de la position exacte du goniomètre ou, aux faibles mouvements du cristal pendant l’acquisition. Il est nécessaire d’ajuster l’orientation pour chaque cliché du jeu de données. A l’inverse de l’épaisseur moyenne qui est un paramètre inclus dans l’affinement par la méthode des moindres carrés, l’orientation est optimisée séparément. En effet, un changement de l’orientation induit un changement de l’erreur d’excitation S_g . Ce paramètre étant un paramètre de sélection des réflexions, le nombre de réflexions considérés dans

l'affinement (dans la matrice de structure A) peut être modifié. Par conséquent, les intensités ne sont pas des fonctions monotones des paramètres d'orientation et l'affinement par la méthode des moindres carrés, qui est basé sur l'hypothèse d'un gradient continu, pourrait être déstabilisé.

protocole d'optimisation

La déviation d'orientation est décrite par deux angles d'Euler :

- Φ : rotation autour de l'axe z pendant l'acquisition des données. C'est l'axe qui pointe de l'échantillon vers le faisceau d'électrons. il définit la direction de l'angle d'inclinaison.
- Θ : petit écart autour de l'angle d'inclinaison du porte objet lors de la collecte PEDT (Figure 3.6).

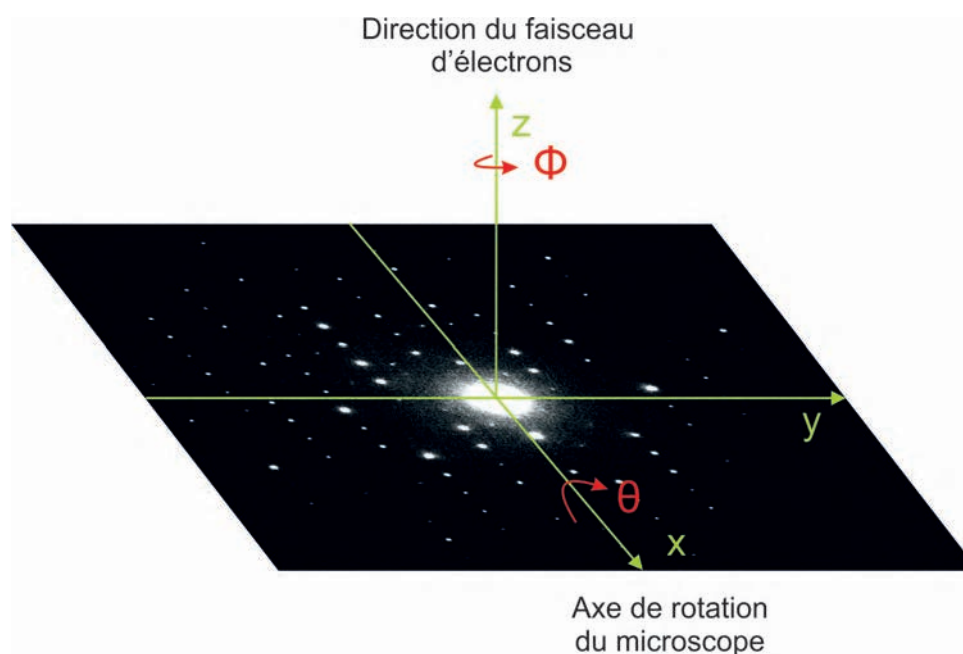


FIGURE 3.6 – Représentation des angles Φ et Θ sur un des cliché d'un jeu de données de PEDT.

Initialement et avant toute procédure d'optimisation, l'orientation du cristal est définie par la matrice d'orientation. Cette condition correspond à Φ et $\Theta = 0$. La procédure initiale recherchait la nouvelle orientation [36,45] en fixant pour débiter un $\Theta = \Theta_{recherche}$. Par la suite, un minimum pour le facteur $wR1_{all}$ était recherché autour de l'orientation initiale comme une fonction de l'angle azimutal d'inclinaison et de son amplitude : $\Phi = n \times 60^\circ$, avec $n = 0, \dots, 5$ (recherche hexagonale). Si pour une des orientations, le $wR1_{all}$ était

plus faible que celui de départ, l'orientation était actualisée et la procédure se répétait avec le même $\Theta_{recherche}$. Autrement le $\Theta_{recherche}$ était divisé par deux et l'optimisation reprenait à partir de la même orientation Φ avec un quadrillage plus fin. Aujourd'hui, une autre procédure est utilisée par le logiciel Dyngo appelée « downhill simplex method » [143]. C'est un algorithme d'optimisation heuristique adapté pour minimiser des fonctions continues dans des espaces à N dimensions. Le résultat de cette optimisation est donné par les deux valeurs de déviation $\Delta\Theta$ et $\Delta\Phi$ pour chaque cliché.

La Figure 3.7 illustre la dépendance de $wR1_{all}$ avec l'angle de précession. Ces graphiques proviennent d'une procédure plus complète d'optimisation et ne sont représentés ici que pour visualiser l'influence de la précession. Sans précession, les intensités sont très influencées (facteur $wR1_{all}$) par une faible désorientation correspondant, sur la représentation, à un écart par rapport à la position (0,0) (Figure 3.7 b). L'utilisation de la précession avec des angles suffisants permet de diminuer l'influence des désorientations sur les intensités et donc sur le facteur $wR1_{all}$ (Figure 3.7 a).

La qualité de l'optimisation est fonction de la précision de la matrice d'orientation or celle ci peut être limitée par celle du goniomètre du microscope, l'incertitude de la matrice d'orientation elle même, ou bien, de petits mouvements du cristal pendant l'acquisition dû à l'irradiation par le faisceau d'électrons. Cependant, les tests ont montré que cette optimisation était bénéfique à l'affinement en donnant des structures plus proches des références et de meilleurs facteurs de mérite. La déviation $\Delta\Theta$ par rapport à l'angle de rotation initial est attendue autour de 0,1 ou 0,2 °, c'est à dire quelques fractions de degré. C'est généralement le cas mais il peut arriver que les paramètres d'orientations divergent vers des valeurs élevées supérieures à 1°. C'est notamment le cas pour les structures avec de petits paramètres de maille puisque il y a en moyenne moins de réflexions par clichés et donc moins d'informations ou de sensibilité dans certaines directions. Également, le procédé d'optimisation peut échouer lorsque des clichés sont dominés par quelques très fortes réflexions. Pour éviter des résultats aberrants, les clichés pour lesquels la déviation calculée $\Delta\Theta$ est supérieure à 0,5 ° sont supprimés pour la suite de l'affinement. Cette valeur a été choisie arbitrairement en considérant que pour un pas d'environ 1° entre chaque cliché pendant l'acquisition, il paraît peu probable d'avoir une erreur sur la mesure de l'inclinaison du porte objet (angle Θ) de plus de la moitié de ce pas.

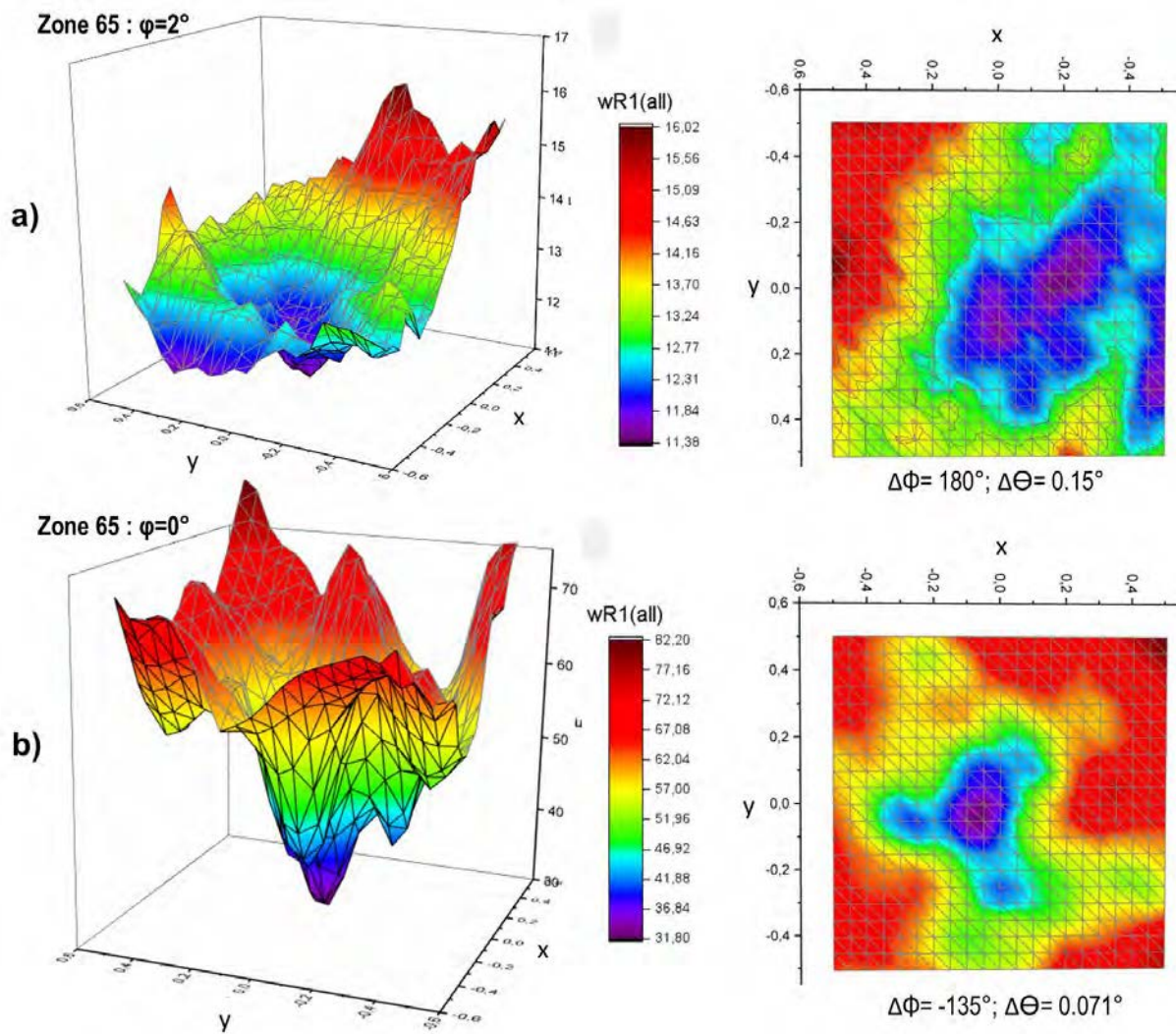


FIGURE 3.7 – Optimisation de l'orientation représentée par un graphique 3D pour la zone 65 du jeu de données PrVO_3 -1 (a) enregistrée avec un angle de précession de 2° et b) sans précession. Les valeurs des déviations $\Delta\Theta$ et $\Delta\Phi$ sont ramenées en coordonnées cartésiennes dans le plan (x,y) .

3.2 Procédure et étude de cas : PrVO_3 et CaTiO_3

3.2.1 L'affinement dynamique : pour quels matériaux ?

Dans un laboratoire de Sciences des Matériaux comme le CRISMAT, de nombreuses thématiques visent la synthèse de nouveaux matériaux, engendrant des besoins importants de caractérisations structurales. Le premier outil qui est le plus utilisé en routine est la diffraction des rayons X que ce soit sur monocristal ou sur poudre. En particulier, la diffraction des rayons X sur monocristal est la méthode privilégiée de résolution structurale mais elle implique de synthétiser des cristaux de tailles suffisantes, ce qui n'est pas toujours

réalisable. Dans le cas particulier des films minces épitaxiés, la limitation résidera dans le faible nombre de réflexions accessibles dû à la géométrie, à la taille de l'échantillon et à la présence d'un substrat. Dans le cas d'échantillons pulvérulents, la limitation peut venir de la structure à analyser ou de sa microstructure. Si celle-ci possède de grands paramètres de maille et/ou une structure modulée incommensurable (cf. Chapitre 2) le chevauchement des pics de diffraction peut rendre une résolution structurale *ab-initio* difficile voire impossible. Notons que la diffraction des neutrons n'est pas une technique directement accessible au laboratoire et, si l'on prend en compte le volume important de matière nécessaire, elle ne peut pas être considérée comme une technique de résolution structurale « de routine ».

La PEDT est une technique de diffraction sur monocristal et bénéficie donc des avantages de cette dernière. Dans le chapitre précédent nous avons pu vérifier les possibilités de cette technique en terme de résolution structurale qui est devenue au CRISMAT, une technique « de routine ». La limitation concerne ici l'affinement du modèle structural avec l'approximation cinématique (fiabilité et précision). Les matériaux retenus pour tester les possibilités des affinements dynamiques sont les matériaux de structures perovskite largement étudiés au laboratoire. Le choix c'est d'abord porté sur le composé PrVO_3 car c'est un des matériaux susceptible d'être synthétisé et étudié sous forme de films minces. Il cristallise dans une structure perovskite déformée de groupe d'espace $Pnma$ avec 4 positions atomiques indépendantes dans la maille unitaire (1 Pr, 1V, et 2 O). La position du Vanadium est fixée par la symétrie (Tableau en Annexe B.1). Cet oxyde de métaux de transition (MT) affiche un large panel de propriétés fonctionnelles liées à des variations structurales. Les déplacements atomiques vont influencer sur les transferts d'électrons entre les sites voisins et jouent un rôle important dans les propriétés, notamment magnétiques de ce composé [144, 145]. Dans ce type de système, la connaissance de la structure cristalline fine est donc une clé importante dans la compréhension des mécanismes de couplage [146]. Dans les tout premiers essais d'affinements dynamiques pour ce composé, le paramètre de déplacement atomique associé au praséodyme avait tendance à être négatif. Nous avons alors décidé de faire des tests sur un autre composé de structure similaire mais constitué d'atomes plus légers afin de voir quel pouvait être l'influence du numéro atomique sur ce type de résultat. Le choix c'est alors porté sur CaTiO_3 qui est également un composé susceptible d'être déposé sous forme de films minces. Cet aspect est important car l'ob-

tention de la structure cristalline fine d'un composé déposé sous forme de films minces est un véritable challenge comme nous le verrons dans le dernier chapitre de ce manuscrit. L'idée a donc été, dès le départ, de pouvoir comparer les résultats obtenus pour les deux composés. La poudre devant servir de référence pour la mise en place d'une méthodologie fiable qui sera appliquée par la suite aux composés déposés sous forme de films minces.

3.2.2 Partie expérimentale

Synthèse des poudres de $PrVO_3$ et $CaTiO_3$

Les échantillons ont tous été synthétisés par réaction en phase solide. Les poudres d'oxydes de précurseurs ont été pesées avec précision ($\pm 10^{-4}$ g) en quantité stœchiométrique. Elles ont ensuite été broyées mécaniquement dans un mortier en agate pendant 5 min afin d'obtenir un mélange homogène, puis densifiées sous forme de pastilles (~ 8 mm de diamètre) à l'aide d'une presse uni-axiale (pression ~ 3 t.cm $^{-2}$). Par la suite, les pastilles ont été placées sur une plaque de platine dans une barquette en alumine puis mises dans un four tubulaire programmable et sous atmosphère contrôlée. Un ou plusieurs traitements thermiques spécifiques ont été appliqués à chaque composé.

Synthèse de $PrVO_3$

Les précurseurs oxydes Pr_6O_{11} et V_2O_5 ont été mélangés et compactés en pastilles avant d'être calcinés sous air à 1100°C pendant 48 heures pour former la phase intermédiaire $PrVO_4$. Après un broyage intermédiaire, la poudre a été de nouveau pressée et chauffée sous flux d'un mélange de gaz Ar :H $_2$ à 950°C [147].

Synthèse de $CaTiO_3$

Les précurseurs $CaCO_3$ et TiO_2 ont été mélangés et compactés sous forme de pastilles. Deux cycles thermiques ont été nécessaires à l'obtention de la phase. Un premier cycle thermique sous air à 1100°C pendant 16 heures suit d'un autre cycle de 16 heures sous air à 1300°C après une étape intermédiaire de rebroyage et pastillage. Pour chaque cycle la rampe de montée et descente en température a été fixée à 180°/h [148].

La qualité des phases obtenues a été vérifiée à l'aide de la diffraction des rayons X sur poudre. Les diagrammes présentant les affinements structuraux obtenus par la méthode

de Rietveld sont présentés sur la Figure 3.8.

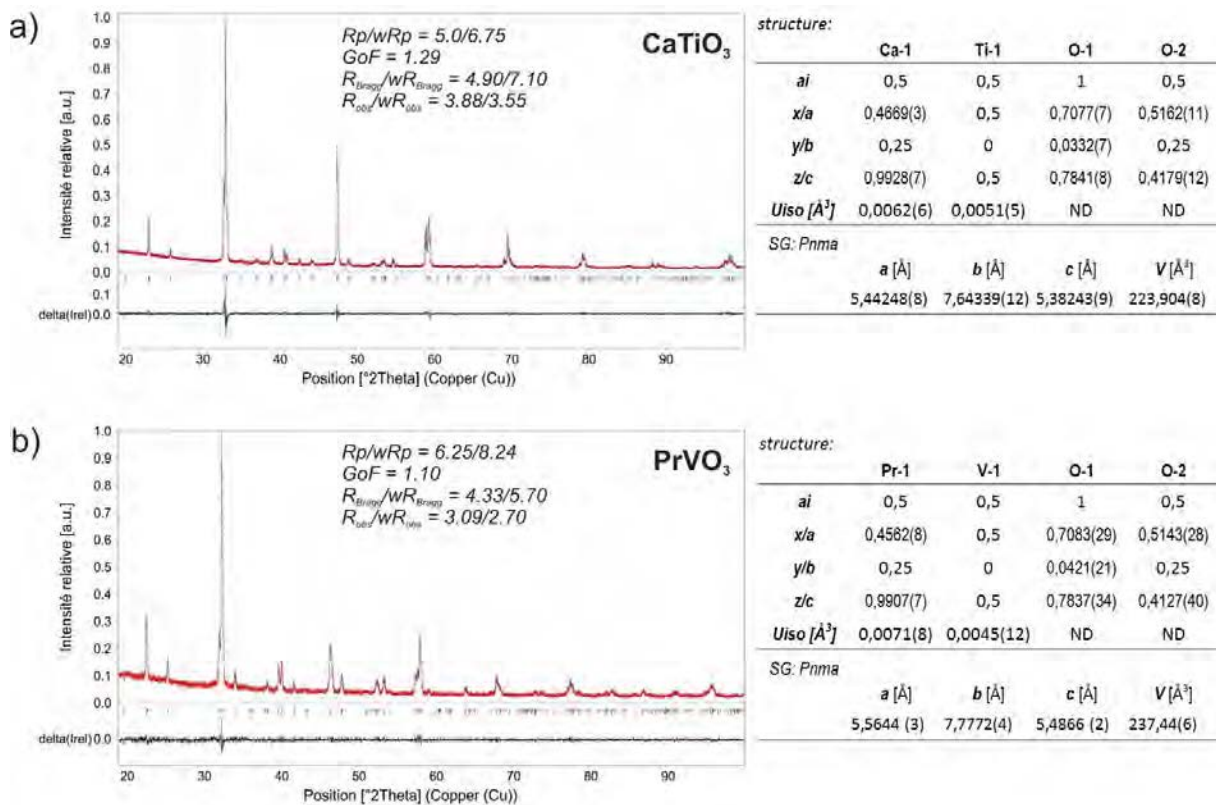


FIGURE 3.8 – Affinements Rietveld des composés a) CaTiO₃ et b) PrVO₃.

Acquisition des données PEDT

Pour chaque préparation une faible quantité de poudre a été broyée finement dans un mortier en agate et dispersée dans l'alcool (n-Buthanol). Une goutte de cette préparation a été déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Les données de PEDT ont été acquises sur différents cristaux de PrVO₃ et CaTiO₃ sur trois microscopes différents et avec des angles de précession variables. L'ensemble des détails expérimentaux sont résumés dans le Tableau 3.1. Un soin particulier a été apporté au choix du cristal avant chaque acquisition. Le cristal idéal étant très fin, ne présentant qu'un seul domaine diffractant (i.e. monocristallin), de la taille environ de la zone sélectionnée (sélection d'aire) ou illuminée (nano diffraction) et de préférence isolé pour éviter la contribution d'éventuels cristaux voisins. Dans les cas où il n'a pas été possible de trouver un cristal isolé, les données ont alors été recueillies sur le bord fin d'un cristal. Dans chaque cas, les données ont été recueillies sur la plus grande plage angulaire accessible du microscope

(voir Chapitre1) pour avoir l'information en trois dimensions du réseau réciproque la plus complète possible. Les premières études ont montré qu'il était préférable de choisir un angle de précession assez large [36]. Cet angle a été fixé à 2° sur le Philips CM120 et le Tecnai FEI G2. L'angle maximum de précession permettant de conserver de bons réglages sur le JEOL JEM 2010 (200kV) est de $1,5^\circ$.

3.2.3 Validation de la procédure

Dans cette partie, je présenterai en détail la procédure utilisée pour l'affinement dynamique avec l'exemple des données $PrVO_3$ -1 suivit des tests effectués sur chacun des paramètres influençant l'affinement afin de déterminer les conditions optimales. Les tests ont été effectués en parallèle par d'autres équipes sur 4 autres composés [46] :

- Des nanotubes de Ni_2Si de 15 nm de diamètre présentant une structure $Pnma$, $a = 5,000 \text{ \AA}$, $b = 3,726 \text{ \AA}$, $c = 7,053 \text{ \AA}$, avec trois atomes indépendants (Prague),
- Un composé de kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ de structure non centro symétrique (groupe d'espace $C1$) $a = 5,154 \text{ \AA}$, $b = 8,942 \text{ \AA}$, $c = 7,401 \text{ \AA}$, $\alpha = 91,69^\circ$, $\beta = 104,61^\circ$, $\gamma = 89,82^\circ$, avec 13 atomes indépendants sans inclure les hydrogènes (Prague).
- Un cristal d'orthopyroxene naturel de formule générale $(Mg_xFe_{1-x})_2Si_2O_6$: $Pbca$, $a = 18,302 \text{ \AA}$, $b = 8,882 \text{ \AA}$, $c = 5,208 \text{ \AA}$ avec 12 atomes indépendants (Lille).
- Un composé de mayenite cristallisant dans une structure en $I\bar{4}3d$ $a = 11,979 \text{ \AA}$, avec 5 positions atomiques majoritaires et huit positions additionnelles d'occupations variables (Pise).

Tous les paramètres structuraux affinés seront comparés à ceux des structures utilisées comme références (voir Tableaux en annexes B.1 et B.2). Tout comme les résultats obtenus à partir des procédures de charge flipping (sans affinement), d'affinement cinématique et d'affinement « deux ondes ». La structure de référence pour $PrVO_3$ provient de la diffraction des neutrons sur poudre [149] et celle de $CaTiO_3$ de la diffraction des rayons X sur monocristal [150], excepté pour les paramètres de déplacement atomique isotropiques qui sont tirés de la diffraction des neutrons sur poudre [151]. La dernière partie constituera en l'application de la procédure avec les paramètres recommandés sur l'ensemble des jeux de données de $PrVO_3$ et $CaTiO_3$.

TABLEAU 3.1 – Détails expérimentaux des données PEDT sur PrVO_3 et CaTiO_3 . Les réflexions observées sont celles pour lesquelles $I > 3\sigma(I)$.

jeu de données PEDT	PrVO_3 -1	PrVO_3 -2	PrVO_3 -3	PrVO_3 -4	PrVO_3 -5	PrVO_3 -6	PrVO_3 -7
Nb. de clichés	111	49	52	110	116	110	102
Gamme angulaire [deg]	110	48	51	105	115	93.1	101
Pas [deg]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,85	1,0
Angle de précession [deg]	2,0 et 0,0	2,0	2,0	1,5	1,5	1,4	1,2
Résolution [$\sin\theta/\lambda$]	0,7	0,7	0,7	0,70	0,70	0,75	0,75
Complétude [%]	97,9	57,9	69,5	82,2	84,1	85,1	98,3
$N_{refl.}(\text{obs})/N_{refl.}(\text{all})$ (cin.)	198/369	197/201	239/243	285/300	370/447	473/641	354/428
$R_{int}(\text{obs})/R_{int}(\text{all})$ (cin.)	30,49/32,09	15,13/15,14	17,31/17,30	34,15/34,16	38,93/39,16	37,99/38,26	44,37/44,63
$N_{refl.}(\text{obs})/N_{refl.}(\text{all})$ (dyn.)	2130/5906	2141/2570	1872/3004	3865/6799	4403/9702	4121/8277	3813/7412
$R_{int}(\text{obs})/R_{int}(\text{all})$ (dyn.)	39,66/40,86	34,02/34,02	38,43/38,47	78,07/78,08	71,75/71,84	86,26/86,29	76,16/76,25
Zone illuminée [nm^2]	70x70	220x220	220x220	200x200	200x200	200x200	200x200
Tension d'accélération [kV]	120	300			200		
Mode de diffraction	nano diffraction					Sélection d'aire	
jeu de données PEDT	CaTiO_3 -1	CaTiO_3 -2	CaTiO_3 -3	CaTiO_3 -4	CaTiO_3 -5	CaTiO_3 -6	CaTiO_3 -7
Nb. de clichés	40	42	52	88	59	101	88
Gamme angulaire [deg]	39	41	51	87	58	87.2	87.0
Pas [deg]	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Angle de précession [deg]	1,8	1,8	1,5	1,5	1,5	1,3	1,2
Résolution [$\sin\theta/\lambda$]	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8	0,8
Complétude [%]	50,8	63,5	80,4	90,5	66,7	84,0	81,4
$N_{refl.}(\text{obs})/N_{refl.}(\text{all})$ (cin.)	142/182	173/221	236/262	338/550	203/232	301/550	386/565
$R_{int}(\text{obs})/R_{int}(\text{all})$ (cin.)	28,08/28,17	21,44/21,67	27,04/27,16	30,02/30,57	26,49/26,53	39,79/40,24	33,54/33,98
$N_{refl.}(\text{obs})/N_{refl.}(\text{all})$ (dyn.)	1413/2658	1293/2665	2334/4366	3137/7573	2134/3260	2888/8081	3362/6937
$R_{int}(\text{obs})/R_{int}(\text{all})$ (dyn.)	70,10/70,18	75,48/75,58	56,71/56,74	64,08/64,26	52,63/52,66	77,93/78,10	77,51/77,66
Zone illuminée [nm^2]			200 x 200				
Tension d'accélération [kV]			200				
Mode de diffraction				Sélection d'aire			

L'affinement dynamique en pratique : exemple de $PrVO_3$

Replaçons nous dans le contexte du début de ces travaux en 2013 où des études préliminaires concernant l'utilisation de la théorie dynamique avaient déjà été effectuées sur des échantillons de silicium, d'orthopyroxène et un oxyde de gallium-indium-étain à partir de quelques clichés en axe de zone [36]. Après les tout premiers tests effectués sur des données PEDT sur $PrVO_3$ à Prague, une première procédure standard pour l'affinement a été déterminée par Lukas Palatinus. Les valeurs à considérer « par défaut » pour les paramètres de sélections et de calculs étaient : $R_{Sg}^{max} = 0,75$, $S_g^{max}(\text{data}) = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$, $S_g^{max}(\text{matrix}) = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$, $g^{max}(\text{matrix}) = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$ et $N(\text{step}) = 128$. Pour l'intégration, les paramètres sont : $S_g^{max}(\text{intégration}) = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$ et $g^{max}(\text{intégration}) = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$.

La procédure suivie pour chaque jeu de données est illustrée dans le cas des données notées $PrVO_3-1$ et résumée sur le schéma de principe de la Figure 3.9.

- La structure du composé est d'abord résolue (Chapitre 1) en utilisant le mode standard d'intégration des intensités du programme PETS. Dans cet exemple, le modèle initial a été corrigé pour retirer un atome d'oxygène erroné placé près de l'atome de praséodyme. La Figure 3.10 a montre la carte de potentiel électrostatique en 3 dimensions qui émerge de l'algorithme de charge flipping. Cette carte est interprétée en terme de positions atomiques par le programme SUPERFLIP pour donner le modèle structural initial (Modèle 0 sur le schéma de la Figure 3.9) de $PrVO_3-1$ (Figure 3.10 b). Dans cette exemple, la carte de densité est complète et permet de décrire tous les atomes.
- Ce modèle est affiné une première fois dans JANA2006 en utilisant l'approximation cinématique et sans appliquer de contrainte. C'est ce résultat (Modèle 1 sur le schéma 3.9) qui sera utilisé comme structure de départ pour l'affinement dynamique. Les résultats de l'affinement sont présentés dans le Tableau 3.2.
- Les données provenant de l'intégration dynamique des intensités par le programme PETS [68] sont combinées au modèle affiné (Modèle 1 du schéma 3.9) à l'aide d'un fichier type "*nom_dyn.cif_pets*" généré après l'intégration. Si besoin les paramètres de déplacement atomique sont corrigés avant de débiter les optimisations.
- La première étape de l'affinement dynamique est l'estimation de l'épaisseur du cristal pour chaque cliché. Les paramètres de sélection et de calcul sont tous fixés

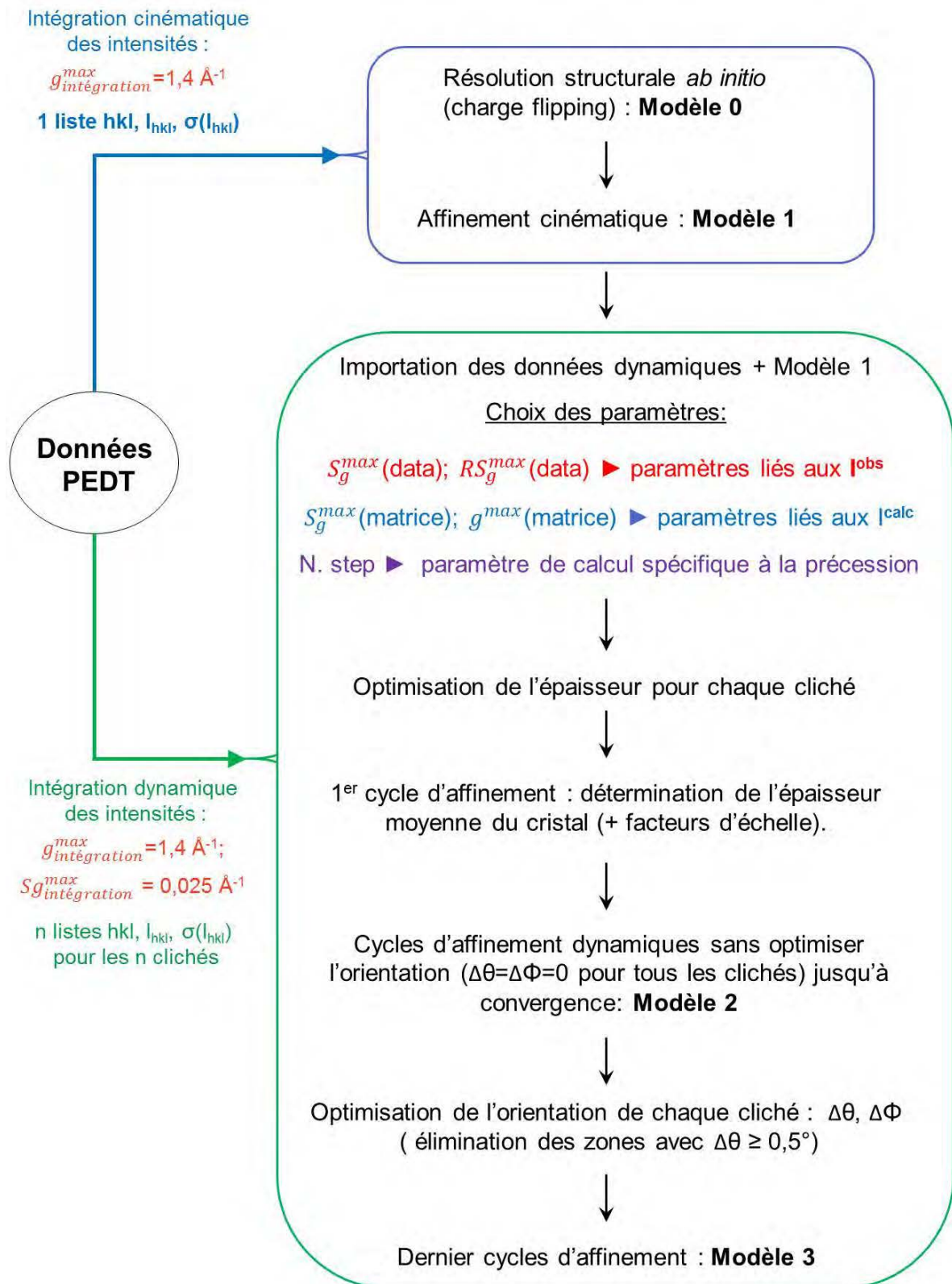


FIGURE 3.9 – Schéma de principe de la procédure d'affinement dynamique.

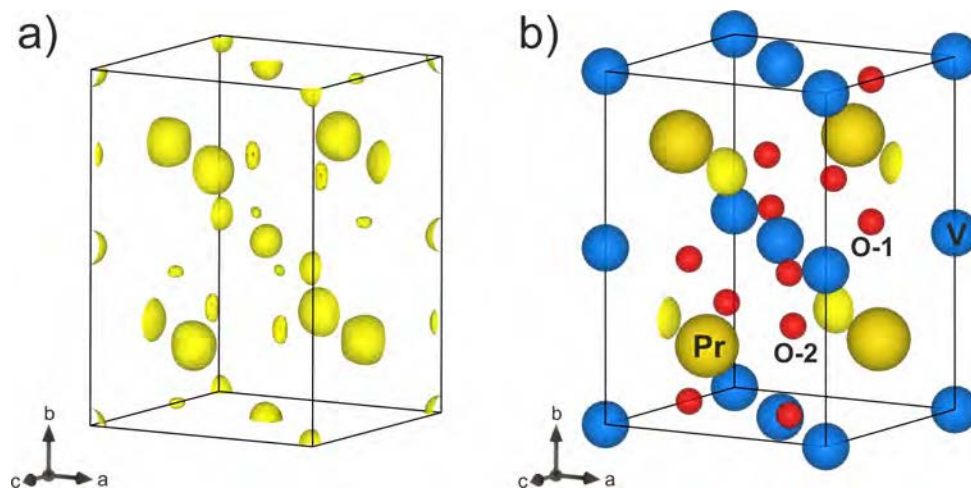


FIGURE 3.10 – a) Carte de potentiel électrostatique en 3d obtenue après la procédure de charge flipping pour $PrVO_3$ -1. b) Structure correspondante sans affinement.

à leurs valeurs par défaut ($g^{max}(\text{matrix}) = 2 \text{ \AA}^{-1}$; $N_{step} = 128$; $S_g^{max}(\text{matrix}) = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$; $S_g^{max}(\text{data}) = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$ et $R_{Sg}^{max} = 0,75$). Le résultat se présente sous forme d'une courbe représentant le facteur pondéré sur les amplitudes ($wR1_{all}$) en fonction de l'épaisseur (en \AA). L'épaisseur pour laquelle le facteur $wR1_{all}$ est le meilleur est retenue comme l'épaisseur du cristal pour le cliché sélectionné. Un facteur d'échelle est également attribué à chaque zone pour rendre les intensités calculées et observées du même ordre de grandeur. Il arrive que pour certains axes de zone, l'optimisation fonctionne mal (courbe rouge sur la Figure 3.11 b), mais si l'optimisation de la majorité du jeu de données est satisfaisante (courbe noire la Figure 3.11 b), l'épaisseur moyenne n'est pas affectée (Figure 3.11). C'est le cas pour les données $PrVO_3$ -1 où les courbes d'optimisations de la majorité des clichés convergent vers des épaisseurs proches. Notons que ceci est plutôt bon signe quand à la qualité du jeu de données. Suite à cette étape, une épaisseur commune est choisie pour le cristal en faisant une moyenne sur tous les clichés sélectionnés pendant un premier cycle de calcul. La valeur moyenne obtenue pour l'exemple $PrVO_3$ -1 est de environ 275 \AA .

- Un affinement du modèle structural par la méthode des moindres carrés est alors effectué jusqu'à convergence du calcul. Les paramètres inclus dans l'affinement sont les coordonnées atomiques, les facteurs de déplacement atomique isotropiques, le facteur d'échelle de chaque cliché et l'épaisseur commune du cristal. Les paramètres d'affinement sont laissés à leurs valeurs par défaut dans cette étape. Le résultat

a)

Parameters for electron diffraction data

Orientation matrix: U11 -0.04606 U12 0.08687 U13 -0.1233
 U21 0.12967 U22 -0.04081 U23 -0.10782
 U31 -0.11125 U32 -0.08261 U33 -0.07414

Maximal diffraction vector $g(\max)$: 2 Number integration steps: 128
 Maximal excitation error (Matrix): 0.01 Use dynamic approach:
 Maximal excitation error (Refine): 0.025 Apply correction for crystal tilt:
 Limit on RSg: 0.75

Number of threads: 4 Select zones for refinement Define zones of equal thicknesses
 Dyngo commands:

Run optimizations except of scale optimize also: Thickness
 Orientation

Zone #: 1 R(all) = ----- Select zones for editing
 H -1 K -0.08203 L 0.26935 prec.angle 2
 alpha -55 beta 0

EDScale 1 EDThick 400 EDXNorm 0 EDYNorm 0
 EDPhi 0 EDTheta 0

Esc Ok

paramètres par défaut

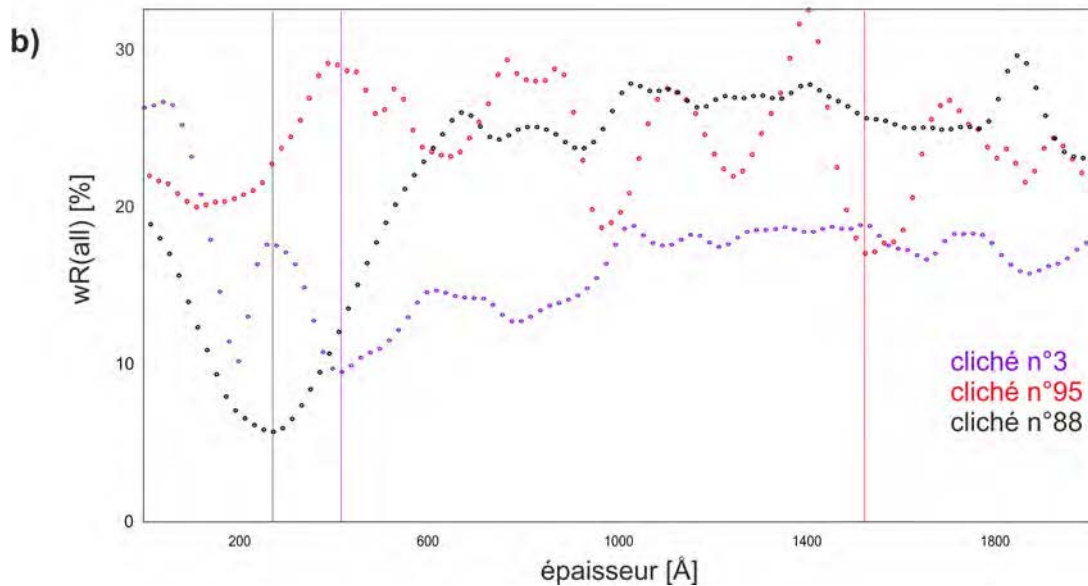


FIGURE 3.11 – a) Interface JANA2006 pour l’affinement dynamique avec les paramètres de sélection et de calcul fixés à leur valeurs par défaut. Ces paramètres sont encadrés en rouge. Les paramètres concernant l’épaisseur sont entourés en vert. b) Exemple de trois résultats d’optimisation de l’épaisseur pour trois axes zones : une courbe typique avec un seul minimum net de $wR1_{all}$ pour une épaisseur (noir), une courbe d’optimisation présentant plusieurs minima quasi équivalents (violet) et une courbe d’optimisation sans minimum net qui aboutit à l’obtention d’une épaisseur aberrante (rouge).

correspondant à cette structure est reporté dans le Tableau 3.2. Cet affinement initial constituera le point de départ pour les tests sur les paramètres de sélections

et de calculs (Modèle 2 du schéma 3.9) .

- C'est à cette étape que l'orientation est optimisée pour chaque cliché. Elle se fait suivant la procédure expliquée précédemment en cherchant le minimum pour $wR1_{all}$ comme une fonction de l'inclinaison de la normale par rapport au plan enregistré. Le résultat est obtenu sous forme de deux valeurs de déviation pour l'angle Φ et Θ (encadré vert sur la Figure 3.12). Les clichés dont le résultat d'orientation n'était pas satisfaisant ont été éliminés ($\Delta\Theta \geq 0,5^\circ$). Dans le cas de données sur $PrVO_3-1$ l'affinement de l'orientation a échoué pour 3 des 111 zones du jeu de données qui ont donc été supprimées pour la suite de la procédure. Afin de mieux visualiser le principe d'optimisation, une procédure d'orientation plus complète a été réalisée pour deux axes de zone du jeu de données et sont présentées sur la Figure 3.12. La courbe de la Figure 3.12 a montre le cas d'une optimisation réussie où un minimum net correspond à une déviation $\Delta\Theta$ raisonnable alors que la courbe de la Figure 3.12 b a un minimum pour une déviation $\Delta\Theta$ supérieure à la limite acceptée.
- L'affinement est ensuite relancé jusqu'à convergence du calcul.

Les structures obtenues ont été comparées à la structure de référence (Tableau en Annexe B.1). L'écart de position des atomes dans la maille est décrit par deux grandeurs en Å notées : ADRA (Average Distance from Reference Atoms) et MDRA (Maximum Distance from Reference Atoms) [46]. Le ADRA représente l'écart moyen en Å entre les positions atomiques obtenues après affinement et celles de la structure de référence et le MDRA indique l'écart le plus grand .

Les résultats d'affinement de $PrVO_3-1$ avec les paramètres par défaut sont présentés dans le Tableau 3.2 et sur l'histogramme de la Figure 3.13. Il montrent une nette amélioration de la structure en allant de l'affinement cinématique à l'affinement dynamique. En terme de paramètres de positions atomiques, les valeurs du ADRA diminuent de 0,141(26) Å à 0,019(3) Å et celles pour le MDRA de 0,240(40) Å à 0,030(4) Å. Avec un écart par rapport à la référence quasiment 10 fois plus faible, ceci représente un gain considérable de précision. On remarque également que les valeurs des facteurs $R1_{obs}$ et $wR1_{all}$ sont bien meilleures en utilisant la théorie dynamique pendant l'affinement. Un autre paramètre affiné est le facteur de déplacement atomique isotropique pour chaque atome. Si

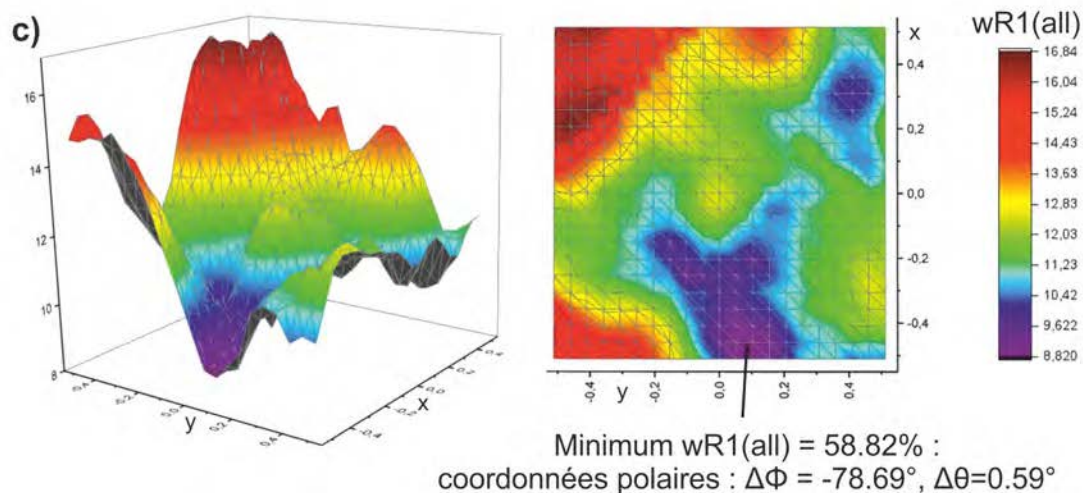
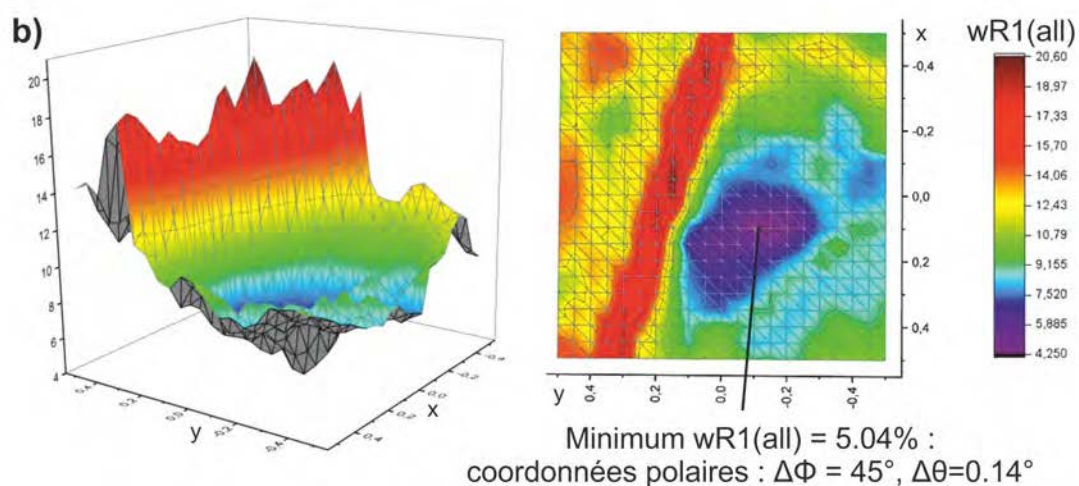
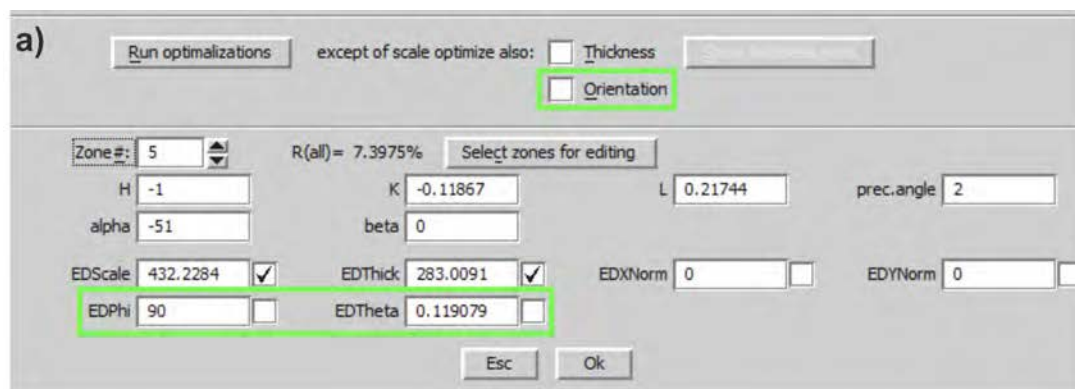


FIGURE 3.12 – a) Exemple de résultats d'optimisation de l'orientation pour un des clichés du jeu de données $\text{PrVO}_3\text{-1}$ dans l'interface JANA2006 dédiée à l'affinement dynamique. Les valeurs des déviations $\Delta\Phi$ et $\Delta\theta$ sont encadrées en vert. b) Exemple de résultats d'optimisations de l'orientation pour deux des clichés du jeu de données $\text{PrVO}_3\text{-1}$. Les angles $\Delta\theta$ et $\Delta\Phi$ sont ramenés en coordonnées cartésiennes dans le plan (x, y) et l'axe vertical représente le facteur $wR1_{all}$. L'optimisation est correcte lorsque la courbe ne présente qu'un minimum net pour $wR1_{all}$ et que ce minimum correspond à une valeur de $\Delta\theta$ inférieure à $0,5^\circ$. La courbe b) montre un cliché dont l'optimisation de l'orientation est raisonnable, alors que la courbe c) montre l'exemple d'un cliché pour lequel le minimum se situe à la limite de la zone autorisée ($\pm 0,5$) avec un manque de sensibilité dans une direction.

l'affinement cinématique ne donne pas de valeurs fiables, avec l'affinement dynamique les valeurs des U_{iso} sont toutes positivement définies pour cet exemple avec des valeurs raisonnables en comparaison de celles de la structure de référence. A noter qu'un affinement « deux ondes » a aussi été réalisé avec les mêmes paramètres par défaut. Il constitue une amélioration intermédiaire entre l'utilisation de la théorie cinématique et la théorie totalement dynamique. L'optimisation de l'orientation est elle aussi bénéfique sur la structure et les facteurs R. L'historique de la Figure 3.13 illustre le gain de précision pour les paramètres de position obtenus en allant de l'affinement cinématique à un affinement dynamique « multi-ondes ». On peut remarquer aussi que la structure initiale non affinée était déjà très proche de la structure de référence et que, dans cet exemple, l'affinement cinématique a dégradé le modèle. Cet exemple illustre parfaitement les doutes que l'on peut avoir sur les paramètres structuraux issus de l'affinement cinématique, surtout dans ce cas, où les distances inter atomiques et les angles semblent raisonnables. La Figure 3.14 montre la précision atteinte par l'affinement dynamique par rapport au cinématique en superposant les structures affinées avec la structure du $PrVO_3$ de référence. La prise en compte des effets dynamiques dans l'affinement avec les paramètres par défaut permet bien d'améliorer de façon significative le modèle initial.

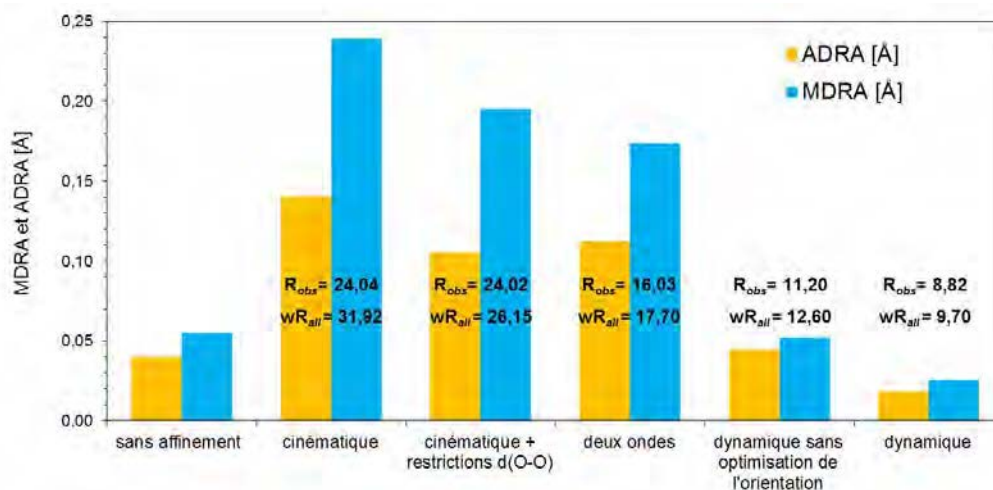


FIGURE 3.13 – Evolution de la précision des structures en fonction du type d'affinement pour $PrVO_3$ -1 avec les paramètres par défaut.

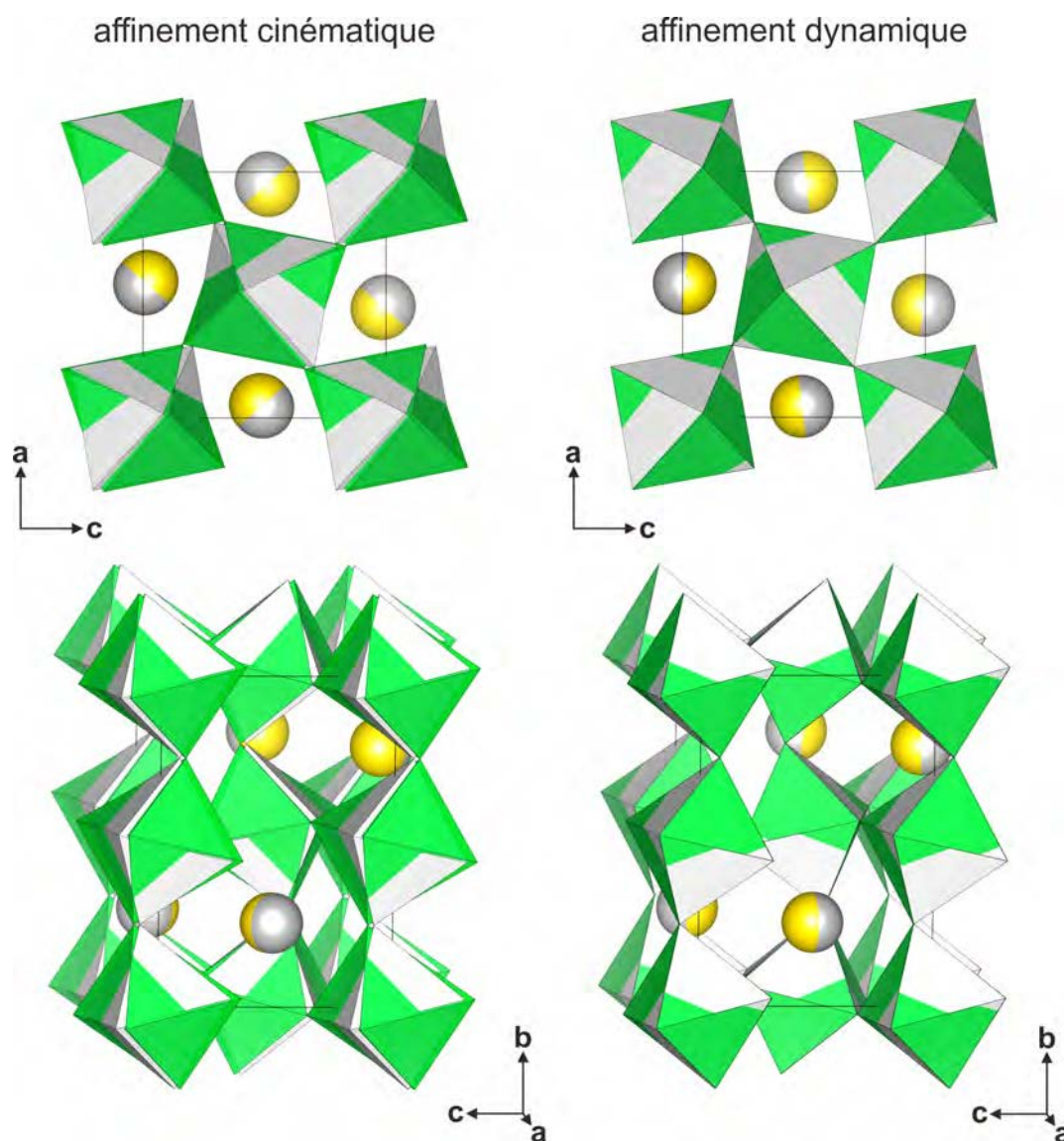


FIGURE 3.14 – Représentation des structures de PrVO_3-1 après l’affinement cinématique et après l’affinement dynamique (octaèdres verts et Pr jaune) superposées à la structure de référence (octaèdres blancs et Pr gris).

Détermination des paramètres optimaux

En partant des premières observations sur PrVO_3-1 , nous avons cherché à voir l’influence des paramètres sur la qualité de l’affinement pour connaître les valeurs limites et essayer de déterminer des valeurs optimales. Dans ce sens, des tests ont été effectués en partant de la structure affinée sans optimisation de l’orientation. Un seul paramètre été modifié à chaque test, tous les autres étant fixés à leur valeur par défaut. Une fois un des paramètres modifié, la procédure est reprise à partir de la structure affinée avec les paramètres par défaut sans optimisation de l’orientation. Elle est affinée de nouveau sans

orientation avec la nouvelle série de paramètres, puis l'orientation est optimisée, suivit des derniers cycles d'affinement. Les tests ont été réalisés sur plusieurs jeux de données $PrVO_3$ et de $CaTiO_3$ dont quatre seront présentés ici. Ces jeux de données ont été choisis parce qu'ils ont été acquis sur des microscopes différents, avec un angle de précession variable et qu'ils permettent tous les quatre d'obtenir un modèle complet dans l'étape initiale de résolution structurale. Ce point est important pour que les tests soient représentatifs.

- $PrVO_3$ -1 données acquises sur le Philips CM120 avec un angle de précession de 2° et une complétude de 97,9%.
- $PrVO_3$ -3 : acquises sur le Tecnai G2 FEI avec un angle de précession de 2° et une complétude de 69,5%.
- $PrVO_3$ -6 : données provenant du JEOL JEM 2010 avec un angle de précession de $1,4^\circ$ et une complétude de 85,1%.
- $CaTiO_3$ -4 : données JEOL, $\phi = 1,5^\circ$ complétude = 90,5%.

Concernant les paramètres :

- Le ratio R_{Sg}^{max} varie de 1,0 à environ 0,2 avec un pas de 0,1. La valeur minimale choisie est limitée par le nombre de réflexions nécessaire à l'affinement (~ 10 fois le nombre de paramètres affinés).
- La valeur du $S_g^{max}(\text{data})$ est comprise entre 0,005 et $0,025\text{\AA}^{-1}$ avec un pas de 0,005. La limite pour ce paramètre suit la même logique que le précédent et sa valeur maximale de 0,025 correspond à celle du $S_g^{max}(\text{intégration})$.
- Le $g^{max}(\text{matrix})$ varie de 1,2 à $2,0\text{\AA}^{-1}$ avec un pas de 0,2 sachant que le g^{max} d'intégration est fixé à 1,4 pendant l'étape d'extraction des données.
- $S_g^{max}(\text{matrix})$ est compris entre 0,005 et $0,25/0,30\text{\AA}^{-1}$.
- Le nombre d'estimations sur le circuit de précession est testé pour les valeurs 32, 48, 64, 96, 128 et 256 (384).

La qualité des résultats est évaluée en fonction de plusieurs critères. Le plus important est la précision des paramètres de positions obtenus qui sont représentés par les valeurs du ADRA et du MDRA (en \AA). Les deux critères suivants sont les valeurs des $R1_{obs}$ et $wR1_{all}$ et la durée de l'affinement. Le dernier critère est la possibilité d'obtenir des paramètres de déplacement atomique isotropiques positivement définis. Le nombre de paramètres affinés pour chaque test est de : N facteurs d'échelles (N = nombre de clichés

du jeu de données) + 11 paramètres structuraux + 1 épaisseur moyenne du cristal. Après l'affinement de l'orientation, en moyenne 3 zones ont été supprimées. Dans le cas des affinements cinématiques le nombre de paramètre est de 12 quel que soit le jeu de données (11 structuraux et un facteur d'échelle). Dans les tableaux de résultats, la lettre D (= défini) dans la colonne du ADP_{iso} des tableaux de résultats indique que les facteurs d'agitation thermique isotropiques obtenus sont définis positivement et de valeurs raisonnables pour les 4 atomes indépendants. Dans le cas contraire le sigle ND (non défini) est indiqué suivit des atomes concernés en indice. Les résultats des tests sur les paramètres sont présentés dans les Tableaux : 3.2 , 3.4 et 3.5 pour les tests sur $PrVO_3$. Et le Tableau 3.3 pour le $CaTiO_3$ -4. Sur chaque tableau, les encadrements bleus indiquent quels affinements sont considérés comme convenables. La ligne en gras est celle qui correspond à l'affinement avec les paramètres par défaut. Elle est répétée pour chaque paramètre pour plus de lisibilité. Tous les affinements ont été effectués en suivant la procédure complète c'est à dire orientation incluse sauf pour l'affinement qui est noté « dynamique sans orientation » avec les paramètres par défaut. Les tests pour lesquels le nombre de réflexions observées est indiqué en rouge signifie qu'il y a trop peu de réflexions par rapport aux nombre de paramètres affinés.

Conclusion

Les paramètres de sélection optimaux suivants ont été définis :

- R_{Sg}^{max} : le ratio entre l'erreur d'excitation maximale pour une réflexion par rapport à l'amplitude du mouvement de précession est le paramètre qui s'avère le plus important dans la sélection des réflexions. Une valeur optimale est difficile à déterminer de façon exacte puisqu'elle dépend du jeu de données. Les résultats à retenir pour les paramètres structuraux sont obtenus pour les valeurs qui assurent plus de 10 fois le nombre de réflexions par rapport au nombre de paramètres affinés (typiquement R_{Sg}^{max} compris entre 0,4 et 0,6) sans pour autant être trop élevées pour éviter d'augmenter trop fortement les facteurs R en incluant des réflexions moins bien couvertes par le circuit de précession et plus susceptibles d'être faussées. Dans la publication [46], la valeur du ratio optimal est estimée à environ 0,4. Concernant les résultats présentés ici, le R_{Sg}^{max} optimal semble légèrement plus élevé (environ 0,5). L'explication est certainement que le nombre de réflexions si-

TABLEAU 3.2 – Résultats des tests d'affinement effectués pour PrVO₃-1 en faisant varier les paramètres. Seul un paramètre est modifié à chaque test, les autres étant fixés par défaut. $N_{param.} = 123$: 11 paramètres structuraux, 111 facteurs d'échelle et 1 épaisseur commune ~ 275 Å pour le cristal.

Paramètres	Valeurs	R1(obs)	wR1(all)	Nrefl.(obs)	Nrefl.(all)	ADRA [Å]	MDRA [Å]	ADP _{iso}
Sans affinement		-	-	1053	2947	0,040(2)	0,055(3)	-
Cinématique		24,04	31,92	197	369	0,14(3)	0,24(4)	ND _{O2}
Cinématique + restrictions O-O		24,02	26,15	197	369	0,11(2)	0,20(3)	D
Deux ondes		16,03	17,7	1630	4631	0,112(6)	0,174(8)	ND _{Pr}
Dynamique sans orient		11,20	12,60	1700	4961	0,045(4)	0,052(6)	D
Dynamique avec orient.		8,82	9,70	1627	4717	0,019(3)	0,026(4)	D
RS _g ^{max} (data)	0,20	7,36	8,84	521	1681	0,033(6)	0,040(7)	D
RS _g ^{max} (data)	0,30	8,10	9,23	776	2583	0,019(5)	0,020(6)	D
RS _g ^{max} (data)	0,40	8,83	10,10	1047	3415	0,023(5)	0,030(6)	D
RS _g ^{max} (data)	0,50	8,69	9,84	1262	3937	0,022(5)	0,028(6)	D
RS _g ^{max} (data)	0,60	8,98	9,92	1447	4437	0,017(5)	0,023(5)	D
RS _g ^{max} (data)	0,65	9,05	9,99	1515	4556	0,019(3)	0,027(4)	D
RS _g ^{max} (data)	0,70	8,93	9,88	1573	4633	0,020(3)	0,027(5)	D
RS_g^{max}(data)	0,75	8,82	9,70	1627	4717	0,019(3)	0,026(4)	D
RS _g ^{max} (data)	0,80	8,93	9,88	1668	4867	0,0238(3)	0,032(5)	D
RS _g ^{max} (data)	0,85	9,26	10,05	1720	4871	0,025(3)	0,034(4)	D
RS _g ^{max} (data)	1,00	9,43	10,32	1750	4841	0,030(3)	0,034(5)	D
S _g ^{max} (data)	0,005	6,46	7,47	434	1193	0,042(5)	0,063(8)	D
S _g ^{max} (data)	0,010	8,03	8,70	925	2542	0,039(4)	0,056(6)	D
S _g ^{max} (data)	0,015	8,58	9,28	1287	3576	0,024(3)	0,042(5)	D
S _g ^{max} (data)	0,0175	8,65	9,33	1473	4221	0,017(3)	0,026(5)	D
S _g ^{max} (data)	0,020	9,24	9,97	1579	4542	0,0185(3)	0,027(5)	D
S_g^{max}(data)	0,025	8,82	9,70	1627	4717	0,019(3)	0,026(4)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,005	8,94	9,60	1648	4772	0,015(3)	0,022(4)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,0075	8,77	9,62	1594	4601	0,020(3)	0,026(4)	D
S_g^{max}(matrix)	0,01	8,82	9,70	1627	4717	0,019(3)	0,026(4)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,0125	9,00	9,84	1650	4806	0,024(3)	0,033(4)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,015	9,08	9,98	1640	4766	0,027(3)	0,037(4)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,02	8,70	9,52	1637	4766	0,026(3)	0,033(4)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,025	8,78	9,55	1640	4762	0,025(3)	0,031(4)	D
N step	32	12,72	13,44	1669	4872	0,032(5)	0,044(0)	D
N step	48	10,02	10,65	1671	4878	0,023(4)	0,027(5)	D
N step	64	9,19	10,10	1651	4829	0,017(4)	0,022(4)	D
N step	96	8,95	9,80	1625	4726	0,024(4)	0,034(4)	D
N step	128	8,82	9,70	1627	4717	0,019(3)	0,026(4)	D
N step	256	8,81	9,72	1609	4662	0,020(4)	0,028(4)	D

TABLEAU 3.3 – Résultats des tests d'affinement effectués pour CaTiO_3 -4 en faisant varier les paramètres. Seul paramètre est modifié à chaque test, les autres étant fixés par défaut. $N_{\text{parm.}} = 122 : 11$ structuraux, 110 facteurs d'échelle et 1 épaisseur $\sim 415 \text{ \AA}$.

Paramètres	Valeurs	R1(obs)	wR1(all)	Nrefl.(obs)	Nrefl.(all)	ADRA [Å]	MDRA [Å]	ADP _{iso}
Sans affinement	-	-	-	752	1149	0,0647(10)	0,1183(16)	-
Cinématique	27,07	30,55	243	307	0,0596(140)	0,0767(140)	D	
Deux ondes	17,93	21,19	1820	3507	0,0291(40)	0,0522(40)	D	
Dynamique sans orient	17,93	21,25	2201	6105	0,0094 (25)	0,0178(3)	D	
Dynamique avec orient.	15,59	18,50	2135	5768	0,0070(25)	0,0116(30)	D	
RS_g^{max} (data)	0,20	9,88	12,13	561	1667	0,0155(33)	0,0215(30)	D
RS_g^{max} (data)	0,30	11,79	13,99	874	2505	0,0119(36)	0,0184(40)	D
RS_g^{max} (data)	0,40	13,47	15,91	1172	3379	0,0130(33)	0,0168(40)	D
RS_g^{max} (data)	0,50	13,83	16,66	1440	4185	0,0089(26)	0,0117(30)	D
RS_g^{max} (data)	0,60	14,72	17,38	1694	4852	0,0121(25)	0,0192(30)	D
RS_g^{max} (data)	0,70	15,28	18,11	1985	5491	0,0097(29)	0,0156(40)	D
RS_g^{max}(data)	0,75	15,59	18,50	2135	5768	0,0070(25)	0,0116(30)	D
RS_g^{max} (data)	0,80	15,73	18,76	2177	5759	0,0087(22)	0,0165(30)	D
RS_g^{max} (data)	0,90	16,22	19,66	2322	6038	0,0093(26)	0,0130(30)	D
RS_g^{max} (data)	1,00	17,32	21,18	2466	6121	0,0102(23)	0,0178(40)	D
S_g^{max} (data)	0,01	12,15	14,63	1258	2815	0,0111(23)	0,0153(30)	D
S_g^{max} (data)	0,015	14,64	17,80	1749	4195	0,0078(22)	0,0112(30)	D
S_g^{max} (data)	0,020	15,37	18,37	2004	5122	0,0095(29)	0,0149(30)	D
S_g^{max}(data)	0,025	15,59	18,50	2135	5768	0,0070(25)	0,0116(30)	D
g^{max} (matrix)	1,0	13,20	16,17	1186	1413	0,0172(53)	0,0200(80)	D
g^{max} (matrix)	1,2	14,97	17,75	1647	2472	0,0091(43)	0,0139(50)	D
g^{max} (matrix)	1,4	15,45	18,38	1914	3729	0,0088(36)	0,0125(40)	D → ~ 15 min
g^{max} (matrix)	1,6	15,76	18,67	2089	5622	0,0068(22)	0,0117(30)	D
g^{max} (matrix)	1,8	15,70	18,59	2071	5589	0,0078(25)	0,0126(30)	D
g^{max}(matrix)	2	15,59	18,50	2135	5768	0,0070(25)	0,0116(30)	D → ~ 18 min
S_g^{max} (matrix)	0,005	16,04	18,85	2111	5102	0,0122(35)	0,0257(40)	D → ~ 13 min
S_g^{max}(matrix)	0,01	15,59	18,50	2135	5768	0,0070(25)	0,0116(30)	D → ~ 18 min
S_g^{max} (matrix)	0,0125	15,81	18,80	2056	5509	0,0080(25)	0,0125(30)	D → ~ 29 min
S_g^{max} (matrix)	0,015	15,59	18,55	2041	5519	0,0074(25)	0,0107(30)	D → ~ 43 min
S_g^{max} (matrix)	0,020	15,13	17,82	2062	5581	0,0077(28)	0,0126(30)	D → ~ 95 min
S_g^{max} (matrix)	0,025	15,18	17,76	2046	5513	0,0066(28)	0,0089(30)	D → ~ 135 min
N step	48	16,54	19,32	2149	5887	0,0134(25)	0,0239(40)	D → ~ 17 min
N step	64	15,39	17,99	2029	5574	0,0079(22)	0,0142(30)	D
N step	96	15,82	18,65	2110	5701	0,076(22)	0,0130(30)	D
N step	128	15,59	18,50	2135	5768	0,0070(25)	0,0116(30)	D
N step	256	15,82	18,65	2110	5701	0,0068(25)	0,01105(30)	D → ~ 22 min

TABLEAU 3.4 – Résultats des tests d'affinement effectués pour $PrVO_3$ -3 en faisant varier les paramètres. Seul paramètre est modifié à chaque test, les autres étant fixés par défaut. $N_{param.} = 64$: 11 paramètres structuraux, 52 facteurs d'échelle et 1 épaisseur commune ~ 447 Å pour le cristal.

Paramètres	Valeurs	R1(obs)	wR1(all)	Nrefl.(obs)	Nrefl.(all)	ADRA [Å]	MDRA [Å]	ADP _{iso}
Sans affinement		-	-	521	622	0,0335(22)	0,0570(30)	-
Cinématique		25,41	29,55	239	243	0,0399(223)	0,0505(600)	ND
Cinématique + restrictions O-O		25,24	29,58	239	243	0,0389(223)	0,0500(300)	ND
Deux ondes		15,85	15,15	1579	2618	0,0607(38)	0,0825(60)	D
Dynamique sans orient		12,67	13,03	1608	2682	0,0350(45)	0,0404(70)	ND _{O1}
Dynamique avec orient.		10,21	10,24	1567	2608	0,0331(34)	0,0398(50)	D
$RS_g^{max}(\text{data})$	0,30	8,74	8,57	680	1239	0,0458(45)	0,0575(70)	D
$RS_g^{max}(\text{data})$	0,40	9,56	9,49	938	1672	0,0390(43)	0,0482(70)	D
$RS_g^{max}(\text{data})$	0,50	10,06	9,96	1176	2077	0,0311(38)	0,0345(60)	D
$RS_g^{max}(\text{data})$	0,60	10,16	10,10	1392	2378	0,0320(37)	0,0376(60)	D
$RS_g^{max}(\text{data})$	0,70	10,07	10,19	1516	2535	0,0326(38)	0,0362(60)	D
$RS_g^{max}(\text{data})$	0,75	10,21	10,24	1567	2608	0,0331(34)	0,0398(50)	D
$RS_g^{max}(\text{data})$	0,80	10,23	10,33	1596	2642	0,0333(34)	0,0386(50)	D
$RS_g^{max}(\text{data})$	0,90	10,19	10,34	1663	2709	0,0270(34)	0,0305(50)	ND _{O1}
$RS_g^{max}(\text{data})$	1,00	10,68	11,13	1700	2741	0,0274(38)	0,0325(60)	ND _{O1/O2}
$RS_g^{max}(\text{data})$	1,50	11,51	12,82	1789	2851	0,0277(38)	0,0331(60)	ND _{O1}
$S_g^{max}(\text{data})$	0,010	8,57	8,65	697	1150	0,0387(49)	0,0397(80)	D
$S_g^{max}(\text{data})$	0,015	9,10	9,20	1071	1750	0,0344(38)	0,0404(60)	D
$S_g^{max}(\text{data})$	0,0175	9,69	9,71	1234	2030	0,0338(38)	0,0403(60)	ND _{O1}
$S_g^{max}(\text{data})$	0,020	9,86	10,07	1389	2271	0,0347(38)	0,0485(60)	ND _{O1}
$S_g^{max}(\text{data})$	0,025	10,21	10,24	1567	2608	0,0331(34)	0,0398(50)	D
$g^{max}(\text{matrix})$	1,2	9,67	9,92	1145	1678	0,0375(42)	0,0511(70)	D
$g^{max}(\text{matrix})$	1,4	10,21	10,24	1567	2608	0,0331(34)	0,0398(50)	D
$g^{max}(\text{matrix})$	1,6	10,44	10,38	1564	2607	0,0330(38)	0,0370(60)	D
$g^{max}(\text{matrix})$	1,8	10,27	10,28	1564	2602	0,0315(37)	0,0360(60)	ND _{O1/O2}
$g^{max}(\text{matrix})$	2	10,21	10,24	1567	2608	0,0331(34)	0,0398(50)	D
$S_g^{max}(\text{matrix})$	0,005	10,83	10,83	1562	2604	0,0337(38)	0,0347(60)	ND _{O1}
$S_g^{max}(\text{matrix})$	0,0075	10,47	10,54	1561	2607	0,0326(38)	0,0386(60)	D
$S_g^{max}(\text{matrix})$	0,010	10,21	10,24	1567	2608	0,0331(34)	0,0398(50)	D
$S_g^{max}(\text{matrix})$	0,0125	10,23	10,24	1562	2611	0,0308(34)	0,0341(50)	D
$S_g^{max}(\text{matrix})$	0,015	10,16	10,18	1562	2609	0,0318(34)	0,0366(50)	D
$S_g^{max}(\text{matrix})$	0,0175	10,00	10,03	1566	2612	0,0325(34)	0,0391(50)	ND _{O2}
$S_g^{max}(\text{matrix})$	0,02	9,89	9,96	1564	2610	0,0315(34)	0,0381(50)	D
$S_g^{max}(\text{matrix})$	0,03	9,97	10,12	1566	2613	0,0319(34)	0,0370(50)	D
N step	32	16,58	16,19	1569	2613	0,0457(53)	0,0661(80)	ND
N step	48	13,76	14,04	1564	2607	0,0459(52)	0,0607(80)	ND
N step	64	12,10	12,17	1563	2600	0,0328(45)	0,0427(70)	ND
N step	96	10,95	10,85	1564	2613	0,0327(38)	0,0440(60)	ND _{O1}
N step	128	10,21	10,24	1567	2608	0,0331(34)	0,0398(50)	D
N step	256	10,08	10,17	1552	2595	0,0325(34)	0,0401(50)	D
N step	384	10,07	10,15	1550	2595	0,0320(34)	0,0407(50)	ND _{O1}

TABLEAU 3.5 – Résultats des tests d'affinement effectués pour PrVO₃-6 en faisant varier les paramètres. Un seul paramètre est varié à chaque test, les autres sont fixés à leur valeur par défaut. $N_{param.} = 122$, épaisseur du cristal = 595 Å.

Paramètres	Valeurs	R1(obs)	wR1(all)	Nrefl.(obs)	Nrefl.(all)	ADRA [Å]	MDRA [Å]	ADP _{iso}
Sans affinement		-	-	1179	1622	0,0437(22)	0,0635(30)	-
Cinématique		30,83	36,81	336	384	0,0408(123)	0,0446(140)	ND
Cinématique + restrictions O-O		31,23	37,14	336	384	0,0456(120)	0,0600(140)	ND _{O1/O2}
Deux ondes		24,93	28,58	2911	5857	0,0393(52)	0,0609(80)	D
Dynamique sans orient.		24,46	28,31	3029	6194	0,0151(52)	0,0245(90)	D
Dynamique avec orient.		20,56	24,10	2975	3027	0,0137(45)	0,0154(70)	D
RS _g ^{max} (data)	0,30	15,53	17,97	1191	2474	0,0246(52)	0,0360(80)	D
RS _g ^{max} (data)	0,40	16,92	19,53	1627	3336	0,0269(49)	0,0428(80)	D
RS _g ^{max} (data)	0,50	18,32	20,99	1977	4098	0,0220(48)	0,0277(80)	D
RS _g ^{max} (data)	0,60	18,79	21,82	2359	4888	0,0230(45)	0,0313(70)	D
RS _g ^{max} (data)	0,70	20,15	23,40	2781	5645	0,0161(45)	0,0248(70)	D
RS_g^{max}(data)	0,75	20,56	24,10	2975	3027	0,0137(45)	0,0154(70)	D
RS _g ^{max} (data)	0,80	21,10	24,96	3147	6312	0,0149(45)	0,0170(70)	D
RS _g ^{max} (data)	0,90	22,39	26,71	3368	6681	0,0156(49)	0,0191(80)	D
RS _g ^{max} (data)	1,00	23,55	28,22	3494	6912	0,0200(49)	0,0216(80)	ND _{O2}
S _g ^{max} (data)	0,005	13,08	15,91	896	1582	0,0212(60)	0,0237(100)	D
S _g ^{max} (data)	0,010	16,93	20,23	1766	3177	0,0199(49)	0,0237(80)	D
S _g ^{max} (data)	0,015	19,33	22,68	2394	4489	0,0179(49)	0,0196(80)	D
S _g ^{max} (data)	0,020	19,85	23,20	2812	5498	0,0160(45)	0,0207(70)	D
S_g^{max}(data)	0,025	20,56	24,10	2975	3027	0,0137(45)	0,0154(70)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,005	21,24	24,71	2938	5960	0,0156(45)	0,023(70)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,0075	20,58	23,87	2826	5766	0,0170(45)	0,0222(70)	D
S_g^{max}(matrix)	0,010	20,56	24,10	2975	3027	0,0137(45)	0,0154(70)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,015	20,63	24,16	2916	5935	0,0129(45)	0,0160(70)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,02	20,25	23,78	2902	5931	0,0135(45)	0,0145(70)	D
S _g ^{max} (matrix)	0,025	20,29	23,88	2914	5910	0,0136(45)	0,0180(70)	D
N step	48	22,78	25,96	2871	5811	0,0258(45)	0,0368(70)	ND _{O1/O2}
N step	68	20,67	24,14	2975	6035	0,0169(45)	0,0208(70)	D
N step	96	20,57	24,10	2995	6059	0,0149(45)	0,0227(70)	D
N step	128	20,56	24,10	2975	3027	0,0137(45)	0,0154(70)	D
N step	256	20,49	24,04	2892	5868	0,0140(45)	0,0207(70)	D

gnificatives par cliché est moins grand en raison de la taille réduite de la maille élémentaire. De la même façon, contrairement à la plupart des résultats des tests effectués sur différents échantillons [46] et ceux des données PrVO₃-1, les structures des données PrVO₃-3,6 et CaTiO₃-3 ne sont pas significativement détériorées

par une augmentation drastique du R_{Sg}^{max} , en revanche les paramètres de déplacement isotropiques ont tendance à être négatifs et les facteurs R plus élevés. On peut remarquer également que pour des angles de précession plus faibles (données $CaTiO_3$ -3 et $PrVO_3$ -6), les facteurs R augmentent plus fortement avec la valeur du R_{Sg}^{max} . De façon générale il semble préférable de choisir un R_{Sg}^{max} qui assure juste un peu plus de réflexions que 10 fois le nombre de paramètres affinés.

- $S_g^{max}(\text{data})$: ce paramètre influence également le nombre de réflexions prises en compte. Les résultats montrent qu'il est préférable de fixer $S_g^{max}(\text{data}) = \text{infini}$ (0,025 ici puisque c'était la valeur autorisée pendant l'extraction et l'intégration des intensités) et laisser le ratio R_{Sg}^{max} assurer à lui seul la sélection. Par la suite, $S_g^{max}(\text{data})$ sera considéré comme infini pour des valeurs supérieures à $g^{max} \phi R_{Sg}^{max}$ c'est à dire environ $0,03 \text{ \AA}^{-1}$ pour la plupart des expériences de PEDT [46].
- $g^{max}(\text{matrix})$: en fixant une valeur de $g^{max}(\text{matrix})$ inférieur au $g^{max}(\text{data})$ utilisé pendant l'intégration des données, le nombre de réflexions utilisées pour les calculs est plus faible ce qui diminue les facteurs R mais influence négativement les paramètres structuraux. Ceci est une situation que l'on souhaite éviter. On peut remarquer que pour un nombre de réflexions équivalent (à partir du moment où $g^{max}(\text{matrix}) \geq g^{max}(\text{data})$), les facteurs d'affinement sont meilleurs en augmentant $g^{max}(\text{matrix})$. Ce paramètre est donc à fixer à une valeur légèrement supérieure à celle du g^{max} d'intégration par sécurité. L'augmentation de ce paramètre allonge également la durée de l'affinement sans que ce soit un facteur limitant dans le cas de nos composés perovkite. Dans l'exemple donné sur le tableau de résultat pour $CaTiO_3$ -4, la durée de l'affinement passe de 15 à 18 minutes pour 122 paramètres affinés en augmentant $g^{max}(\text{matrix})$ de 1,4 à 2,0 \AA^{-1} .
- $S_g^{max}(\text{matrix})$: c'est le paramètre qui agit le plus sur la durée de l'affinement. En effet, le temps de calcul augmente de façon cubique avec le nombre de faisceaux considérés par $S_g^{max}(\text{matrix})$ (Figure 3.2.3). Si globalement les paramètres structuraux et les facteurs R tendent à s'améliorer légèrement avec une augmentation de ce paramètre, cette amélioration n'est pas assez significative comparée à l'allongement du temps d'affinement. En revanche, pour des valeurs inférieures à 0,01 \AA^{-1} , la structure a tendance à se dégrader [46] sans que l'on puisse expliquer ce phénomène. De ce fait, la valeur recommandée reste celle par défaut ($S_g^{max}(\text{matrix})$)

= 0,01 Å) qui donne des résultats satisfaisants sans alourdir le calcul.

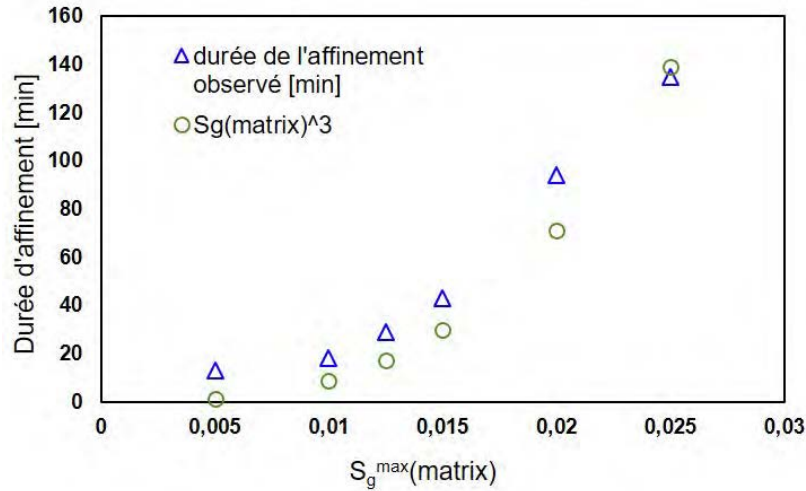


FIGURE 3.15 – Graphique représentant la durée totale de l'affinement des données CaTiO₃-3 en fonction du paramètre $S_g^{max}(\text{matrix})$. Les données bleues sont les durées observées, les vertes montrent que la durée de l'affinement varie de façon cubique avec $S_g^{max}(\text{matrix})$.

- N_{step} : l'affinement est peu sensible à ce paramètre à partir de 96 étapes. Une petite amélioration est possible au delà de cette valeur mais le temps d'affinement est lui aussi augmenté. Pour la majorité des cas la valeur de 96 étapes est suffisante avec une possibilité de l'augmenter en fin d'affinement pour gagner un peu en précision.

Dans nos quatre exemples, nous considérons que pour l'ensemble des lignes encadrées en bleu dans les Tableaux 3.2, 3.3, 3.4, et 3.5, les structures sont satisfaisantes. De façon générale, si les valeurs choisies pour les paramètres ne sont pas extrêmes en partant de données PEDT suffisamment complètes, les résultats pour les paramètres de positions doivent rester équivalents. Cette constatation est un point favorable pour cette technique qui s'avère robuste si certaines précautions sont respectées. Ces résultats sont en accord avec ceux des autres équipes [46], et nous retrouvons les paramètres recommandés à savoir : $R_{S_g}^{max} > 10$ fois le nombre de paramètre affinés, $S_g^{max}(\text{data}) = \text{infini}$, $g^{max}(\text{matrix}) = 2,0\text{\AA}^{-1}$, $N_{step} = 128$.

Résultats des affinements avec les paramètres recommandés

Dans cette dernière partie, les affinements ont été réalisés sur toutes les données en utilisant les paramètres recommandés. Pour démontrer la fiabilité des structures qui émergent

de cette procédure, les résultats d'affinement dynamiques seront comparés aux structures sans affinement, après affinement cinématique, « deux ondes », et dynamique sans affinement de l'orientation.

Les résultats d'affinement du $PrVO_3$ -1 et $CaTiO_3$ -4 sont détaillés dans le Tableau 3.6 pour les facteurs de reliabilité et les valeurs de ADRA et MDRA. Les paramètres structuraux des solutions sont comparés à ceux de la référence (Annexe B.2 [150, 151]) dans le Tableau 3.8 et sur la Figure 3.16.

Tous les autres résultats pour $PrVO_3$ et $CaTiO_3$ sont donnés en Annexe :

- $PrVO_3$: voir Tableaux B.3 et B.4 pour les résultats globaux des affinements et les Tableaux B.7, B.8 et B.9 pour les paramètres structuraux.
- $CaTiO_3$: voir Tableaux B.5 et B.6 pour les résultats globaux des affinements et les Tableaux B.10, B.11 et B.12 pour les paramètres structuraux. Les données $CaTiO_3$ -2 et 3 ont été combinées entre elles pour augmenter la complétude et avoir suffisamment de réflexions pour affiner le modèle sans avoir besoin d'augmenter trop drastiquement le paramètre R_{Sg}^{max} et donc les facteurs R.

Dans tous les exemples présentés, l'affinement qui utilise la théorie dynamique améliore significativement les paramètres de position issus de l'affinement cinématique ainsi que l'erreur sur ces paramètres. Le Tableau 3.9 résume brièvement les résultats d'affinement avec les paramètres recommandés. La distance entre la position des atomes affinés et les atomes de la référence est donnée pour chaque jeu de données ainsi que les facteurs d'affinement principaux et la valeur du ADRA. Des valeurs moyennes de ADRA pour $PrVO_3$ et $CaTiO_3$ sont calculées à titre indicatif en utilisant les jeux de données qui permettent de décrire le modèle structural complet après l'étape de résolution structurale. L'histogramme de la Figure 3.17 montre l'évolution des paramètres ADRA et MDRA moyens sur les données $PrVO_3$ et $CaTiO_3$ pour les structures non affinées et affinées à partir des procédures cinématiques, « deux ondes » et dynamiques (U isotropiques).

En passant d'un affinement cinématique à un dynamique les écarts à la structure de référence sont les suivant :

- $PrVO_3$ -1 : $ADRA_{PVO-1}^{cin.} = 0,141(26) \text{ \AA}$; $ADRA_{PVO-1}^{dyn.} = 0,017(5) \text{ \AA}$; $MDRA_{PVO-1}^{cin.} = 0,114(40) \text{ \AA}$ et $MDRA_{PVO-1}^{dyn.} = 0,029(5) \text{ \AA}$.
- $CaTiO_3$ -4 : $ADRA_{CTO-4}^{cin.} = 0,060(14) \text{ \AA}$; $ADRA_{CTO-4}^{dyn.} = 0,009(3) \text{ \AA}$; $MDRA_{CTO-4}^{cin.} = 0,077(14) \text{ \AA}$ et $MDRA_{CTO-4}^{dyn.} = 0,012(3) \text{ \AA}$.

TABLEAU 3.6 – Résultats des affinements pour les données de PrVO₃-1 avec et sans précession et CaTiO₃-4 en utilisant les paramètres recommandés d'après les tests.

Données	Affinement	GoF(obs)	GoF(all)	R1(obs)	wR1(obs)	wR1(all)	Nrefl.(obs)	Nrefl.(all)	Nparam.	ADRA[Å]	MDRA[Å]	ADP	
PrVO₃-1 $\phi = 2,0^\circ$ complétude : 97,9 % $e_{\text{cris.}} = 275 \text{ \AA}$ $RS_{\text{g}}^{\text{max}} = 0,5$	Charge Flipping	-	-	-	-	-	752	1449	-	0,065(2)	0,118(3)	-	
	Cinématique	9,86	7,17	24,04	26,19	26,43	197	369	12	0,14(3)	0,239(40)	-	
	Cinématique + restrictions	9,90	7,19	23,46	26,30	26,50	197	369	12	0,087(14)	0,102(14)	D	
	Deux ondes	3,16	2,08	13,26	14,61	17,11	1254	3968	12	0,112(6)	0,174(8)	D	
	Dynamique sans orient.	2,52	1,72	11,81	11,91	14,55	1419	4684	123	0,020(4)	0,036(6)	D	
	Dynamique	2,02	1,50	9,11	9,18	12,21	1403	4599	123	0,017(4)	0,030(6)	D	
	Dynamique ADP aniso.	2,01	1,79	9,08	9,11	12,15	1403	4599	139	0,016(4)	0,028(6)	D	
	Charge Flipping	-	-	-	-	-	958	1548	-	0,076(2)	0,118(3)	-	
	Cinématique	19,00	17,04	31,45	35,72	35,79	298	369	12	0,051(26)	0,074(40)	ND	
	Deux ondes	13,72	10,25	31,46	33,28	33,47	1637	2937	123	0,018(8)	0,033(12)	ND	
PrVO₃-1 $\phi = 0,0^\circ$ complétude : 97,9 % $e_{\text{cris.}} = 226 \text{ \AA}$ $RS_{\text{g}}^{\text{max}} = 0,5$	Dynamique sans orient.	17,28	12,90	37,55	41,77	41,86	1625	2927	123	0,032(11)	0,055(20)	ND	
	Dynamique	10,85	8,17	24,95	26,35	26,57	1636	2934	122	0,028(6)	0,046(11)	ND	
	Charge Flipping	-	-	-	-	-	752	1149	-	0,065(1)	0,1183(16)	-	
	Cinématique	19,65	17,40	27,06	30,51	30,55	243	307	12	0,060(14)	0,077(14)	D	
	Deux ondes	7,70	4,69	17,07	19,48	20,23	1442	4183	97	0,029(3)	0,052(4)	D	
	Dynamique sans orient.	7,30	4,48	16,57	18,62	19,58	1483	4352	100	0,012(3)	0,015(4)	D	
	Dynamique	6,31	3,92	13,83	15,69	16,66	1440	4185	97	0,009(3)	0,012(3)	D	
	Dynamique ADP aniso.	6,29	3,90	13,76	15,56	16,51	1440	4185	113	0,006(3)	0,015(3)	D	
	Rietveld DNP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,008(6)	0,008(9)	D
	Rietveld DRXP	-	-	3,88	3,47	3,57	93	125	11	0,040(4)	0,052(6)	-	
CaTiO₃-4 $\phi = 1,5^\circ$ complétude : 90,5 % $e_{\text{cris.}} = 415 \text{ \AA}$ $RS_{\text{g}}^{\text{max}} = 0,5$	Charge Flipping	-	-	-	-	-	752	1149	-	0,065(1)	0,1183(16)	-	
	Cinématique	19,65	17,40	27,06	30,51	30,55	243	307	12	0,060(14)	0,077(14)	D	
	Deux ondes	7,70	4,69	17,07	19,48	20,23	1442	4183	97	0,029(3)	0,052(4)	D	
	Dynamique sans orient.	7,30	4,48	16,57	18,62	19,58	1483	4352	100	0,012(3)	0,015(4)	D	
	Dynamique	6,31	3,92	13,83	15,69	16,66	1440	4185	97	0,009(3)	0,012(3)	D	
	Dynamique ADP aniso.	6,29	3,90	13,76	15,56	16,51	1440	4185	113	0,006(3)	0,015(3)	D	
	Rietveld DNP	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,008(6)	0,008(9)	D
	Rietveld DRXP	-	-	3,88	3,47	3,57	93	125	11	0,040(4)	0,052(6)	-	

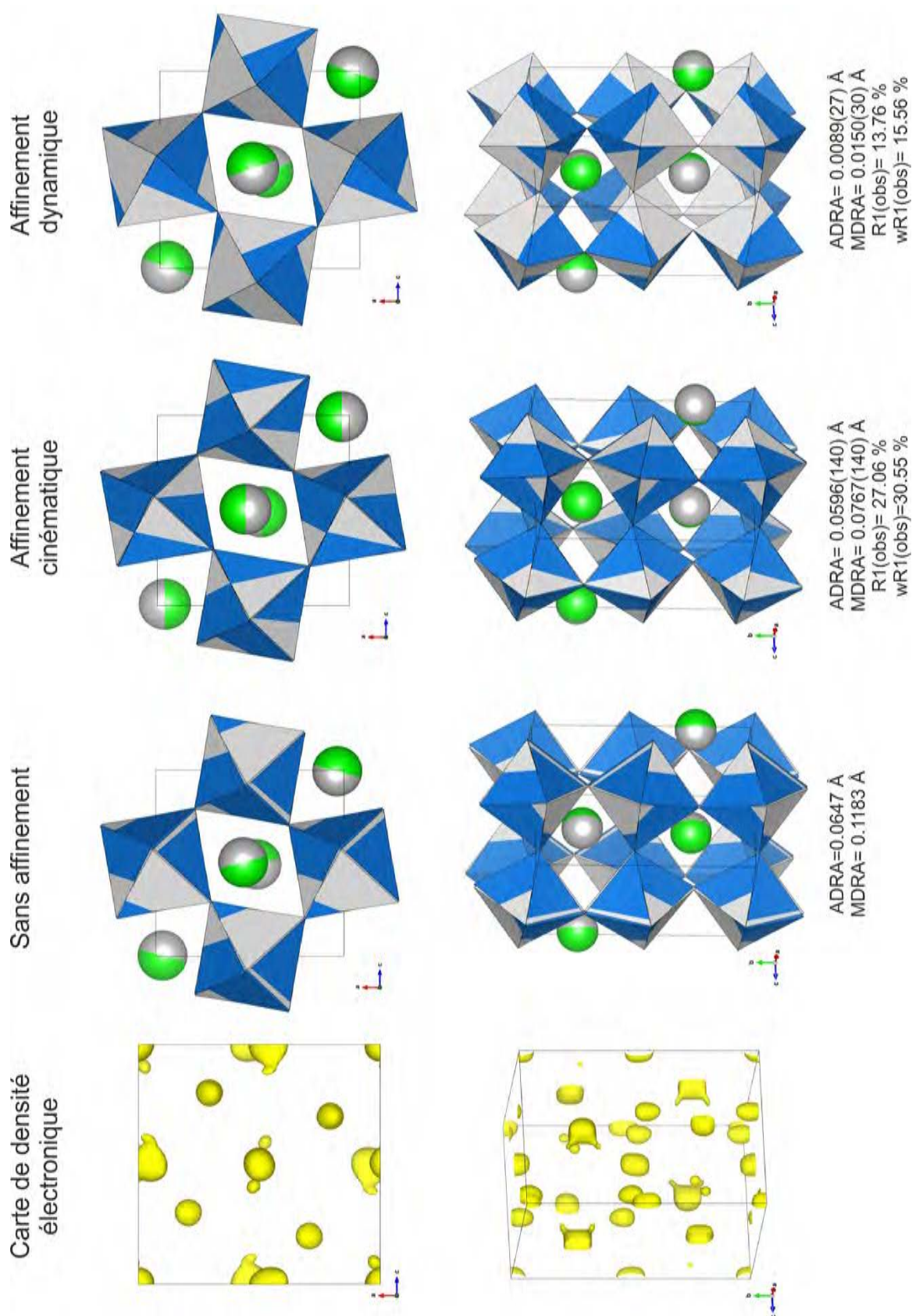


FIGURE 3.16 – Représentation de la structure de $CaTiO_3$ -4 sans affinement (carte de potentiel et modèle structural), après l'affinement cinématique et après l'affinement dynamique (U anisotropiques) (octaèdres bleus et Ca vert) superposée à la structure de référence (octaèdres blancs et Ca gris).

TABLEAU 3.7 – Paramètres structuraux pour les données PrVO_3 -1 : $\phi = 2,0^\circ$, complétude = 97,9%, épaisseur affinée $_{\text{cristal}} = 275 \text{ \AA}$, dans la maille orthorhombique $Pnma$: $a = 5,5601(2) \text{ \AA}$, $b = 7,7771(3) \text{ \AA}$, $c = 5,4856(2) \text{ \AA}$. La colonne CF correspond aux résultats de la procédure de charge flipping.

Atome	Paramètres	CF	Cinématique	Dynamique	ΔCF	ΔCin	ΔDyn
Pr-1	x	0,4543	0,4444(13)	0,4557(2)	-0,0009(5)	-0,0108(13)	0,0005(5)
	z	0,9887	0,9932(14)	0,9920(4)	-0,0041(7)	0,0004(14)	-0,0008(4)
	Uiso[\AA^3]	-	0,004(2)	0,0085(3)	-	-0,005(2)	0,0003(3)
V-1	Uiso[\AA^3]	-	0,017(4)	0,0081(4)	-	0,012(4)	0,0030(4)
O-1	x	0,7102	0,700(6)	0,7053(6)	0,0032(3)	-0,007(6)	-0,0017(6)
	y	0,0486	0,043(55)	0,0431(5)	0,0057(2)	0,000(5)	0,0002(5)
	z	0,7891	0,837(5)	0,7963(6)	-0,0047(3)	0,043(5)	0,0025(6)
	Uiso[\AA^3]	-	0,018(8)	0,0058(8)	-	0,009(8)	-0,0027(8)
O-2	x	0,5117	0,517(7)	0,5173(8)	-0,0074(3)	-0,007(7)	-0,0018(8)
	z	0,4197	0,392(6)	0,4141(8)	0,0015(4)	-0,027(6)	-0,0041(8)
	Uiso[\AA^3]	-	0,007(8)	0,012(1)	-	-0,002(8)	0,003(4)
Distance par rapport à l'atome de référence [\AA]							
	Pr-1	0,023(2)	0,079(8)	0,017(4)			
	O-1	0,055(2)	0,24(3)	0,017(4)			
	O-2	0,042(2)	0,15(3)	0,025(5)			
Paramètres de déplacement anisotropiques [\AA^3] obtenus pour l'affinement dynamique							
		U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ca-1	valeur	0,0091(6)	0,0089(6)	0,0079(5)	0	0	0
Ti-1	valeur	0,005(1)	0,0089(13)	0,0092(9)	0	0	0
O-1	valeur	0,007(2)	0,0032(24)	0,008(2)	0,0020(17)	-0,0028(18)	0
O-2	valeur	0,012(4)	0,013(4)	0,015(3)	0	0	0

— Sur l'ensemble des données PrVO_3 (en excluant PrVO_3 -4) : $\text{ADRA}_{\text{PVO}}^{\text{cin.}} = 0,073(10) \text{ \AA}$; $\text{ADRA}_{\text{PVO}}^{\text{dyn.}} = 0,025(5) \text{ \AA}$; $\text{MDRA}_{\text{PVO}}^{\text{cin.}} = 0,107(18) \text{ \AA}$ et, $\text{MDRA}_{\text{PVO}}^{\text{dyn.}} = 0,031(2) \text{ \AA}$.

— De la même façon pour les données CaTiO_3 : $\text{ADRA}_{\text{CTO}}^{\text{cin.}} = 0,050(17) \text{ \AA}$; $\text{ADRA}_{\text{CTO}}^{\text{dyn.}} = 0,013(3) \text{ \AA}$; $\text{MDRA}_{\text{CTO}}^{\text{cin.}} = 0,0798 \text{ \AA}$ et, $\text{MDRA}_{\text{CTO}}^{\text{dyn.}} = 0,0212(50) \text{ \AA}$.

En regardant les résultats plus en détails, les paramètres les plus précis sont obtenus pour les données les plus complètes sauf pour le PrVO_3 -4 (Figure 3.18). C'est le seul exemple pour lequel l'affinement n'améliore pas le modèle initial. Ce résultat surprenant

TABLEAU 3.8 – Paramètres structuraux de $CaTiO_{3-4}$ (Pnma), $\phi=1.5^\circ$; complétude = 90,5 %; épaisseur affinée $_{crystal} = 415 \text{ \AA}$, et décrit dans la maille orthorhombique Pnma : $a = 5,4423(3) \text{ \AA}$, $b = 7,6401(5) \text{ \AA}$, $c = 5,3796(1) \text{ \AA}$. La colonne CF correspond aux résultats de la procédure de charge flipping.

Atome	Paramètres	CF	Cinématique	Dynamique	ΔCF	ΔCin	ΔDyn
Ca-1	x	0,4647	0,456(1)	0,4636(3)	0,0007	-0,008(1)	-0,0004(3)
	z	0,9962	0,993(1)	0,9920(4)	0,0030	-0,000(1)	-0,0012(4)
	Uiso[\AA^3]	-	0,014(2)	0,0127(5)	-	0,001(2)	-0,0001(5)
Ti-1	Uiso[\AA^3]	-	0,007(1)	0,0087(4)	-	0,000(1)	0,0012(4)
O-1	x	0,7057	0,704(2)	0,7123(4)	-0,0055	-0,008(2)	0,0011(4)
	y	0,0353	0,041(2)	0,0365(6)	-0,0018	0,004(2)	-0,0006(6)
	z	0,7984	0,796(2)	0,7886(5)	0,0092	0,007(2)	0,0006(5)
	Uiso[\AA^3]	-	0,004(2)	0,0090(7)	-	-0,008(2)	-0,0029(8)
O-2	x	0,5244	0,522(2)	0,5152(6)	0,0082	0,006(2)	-0,0010(6)
	z	0,4078	0,415(3)	0,4283(8)	-0,0208	-0,013(3)	-0,0003(8)
	Uiso[\AA^3]	-	0,004(3)	0,010(1)	-	-0,008(3)	-0,002(1)
Distance par rapport à l'atome de référence [\AA]							
	Ca-1	0,0163(4)	0,084(7)	0,007(2)			
	O-1	0,059(1)	0,06(1)	0,008(3)			
	O-2	0,118(2)	0,08(1)	0,012(3)			
Paramètres de déplacement anisotropiques [\AA^2] obtenus pour l'affinement dynamique							
		U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ca-1	valeur	0,0138(9)	0,006(2)	0,014(1)	0	-0,0035(9)	0
Ti-1	valeur	0,0096(7)	0,005(2)	0,012(1)	0,0019(7)	0	0
O-1	valeur	0,010(1)	0,017(3)	0,007(2)	0,003(1)	0,005(1)	0
O-2	valeur	0,016(2)	0,006(4)	0,008(2)	0	-0,002(1)	0

peut s'expliquer car même si la complétude du jeu de donnée (82,2%) semble suffisante, sur la carte de potentiel obtenue par charge flipping, les informations sur les atomes d'oxygène sont très partielles (voir Figure 3.19). Pour assurer une information suffisante sur tous les atomes, il est possible de combiner les données. C'est l'exemple de $CaTiO_{3-1}$ et $CaTiO_{3-2}$. Les jeux de données acquis sur deux cristaux différents ont été combinés pour augmenter la complétude et améliorer le modèle avant et après affinement. Séparément, les données n'ont pas une complétude très satisfaisante et dans chaque cas, un modèle structural est déterminé mais il est peu précis, notamment pour les atomes d'oxygène. Si dans cet exemple, il est possible de comparer les résultats avec une référence, dans

TABLEAU 3.9 – Distances entre les atomes des structures affinées après affinement dynamique (avec les U isotropiques) avec les paramètres recommandés et ceux des structures de référence pour PrVO_3 et CaTiO_3 .

données	complétude[%]	$R1_{obs}$	wR1(all)	Δ Pr-1[Å]	Δ O-1[Å]	Δ O-2[Å]	ADRA[Å]
PVO-1	97,9	9,11	12,21	0,0057(14)	0,0290(50)	0,0176(60)	0,0174(41)
PVO-2	57,9	11,41	12,55	0,0150(40)	0,0510(90)	0,0660(50)	0,0438((60)
PVO-3	69,5	9,88	9,82	0,0326(13)	0,0280(40)	0,0371(60)	0,0327(33)
PVO-4	82,2	18,29	22,30	0,0280(50)	0,1336(60)	0,0330(100)	0,0580(70)
PVO-5	84,1	17,86	20,81	0,0310(30)	0,0275(60)	0,0303(120)	0,0296(70)
PVO-6	85,1	18,32	20,99	0,0157(15)	0,0277(80)	0,0227(50)	0,0220(48)
PVO-7	81,3	18,55	21,16	0,0183(20)	0,0380(70)	0,0089(80)	0,0217(57)
données	complétude[%]	$R1_{obs}$	wR1(all)	Δ Ca-1[Å]	Δ O-1[Å]	Δ O-2[Å]	ADRA[Å]
CTO-1+2	70,7	20,10	24,25	0,0111(30)	0,0265(70)	0,0151(50)	0,0176(50)
CTO-3	80,4	16,50	18,95	0,0030(30)	0,0205(50)	0,0170(70)	0,0135(50)
CTO-4	90,5	13,83	16,66	0,0068(19)	0,0082(30)	0,0117(30)	0,0089(26)
CTO-5	66,7	17,20	29,99	0,0107(30)	0,0141(50)	0,0269(50)	0,0172(43)
CTO-6	84,0	15,93	18,75	0,0038(19)	0,0037(30)	0,0179(40)	0,0085(30)
CTO-7	81,4	14,42	15,96	0,0031(14)	0,0158(20)	0,0235(30)	0,0141(21)

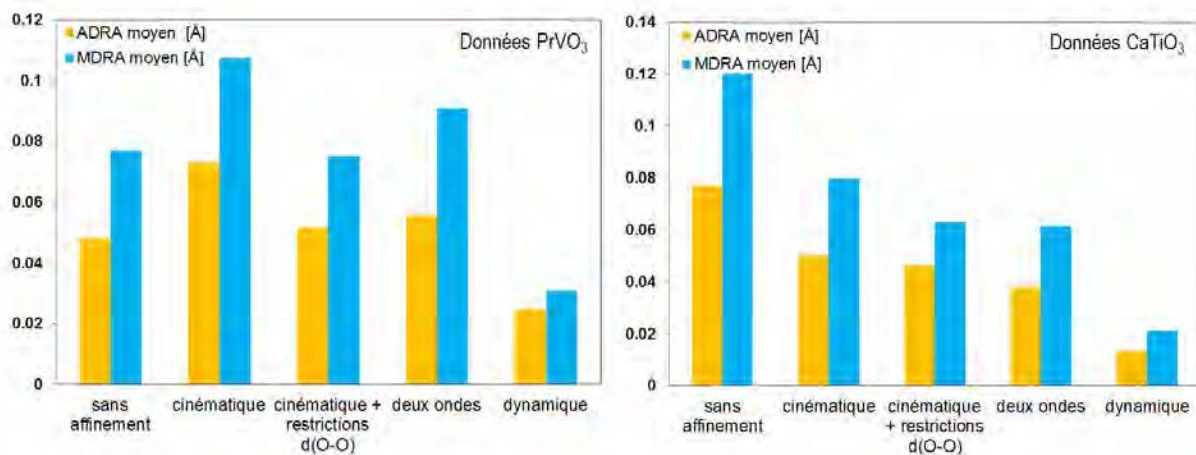


FIGURE 3.17 – Histogrammes représentant les valeurs de ADRA et MDRA moyennes pour l'ensemble des données CaTiO_3 et PrVO_3 dans le cas des structures non affinées, et après les affinements cinématiques, « deux ondes » et dynamiques.

le cas d'un composé nouveau, il est nécessaire de partir d'un modèle qui décrit bien toutes les positions atomiques afin de pouvoir accorder de la confiance à l'affinement. Pour ce travail, j'ai choisi de combiner des données qui avaient des facteurs R proches pendant l'affinement pour que les deux jeux de données aient le même poids pendant la

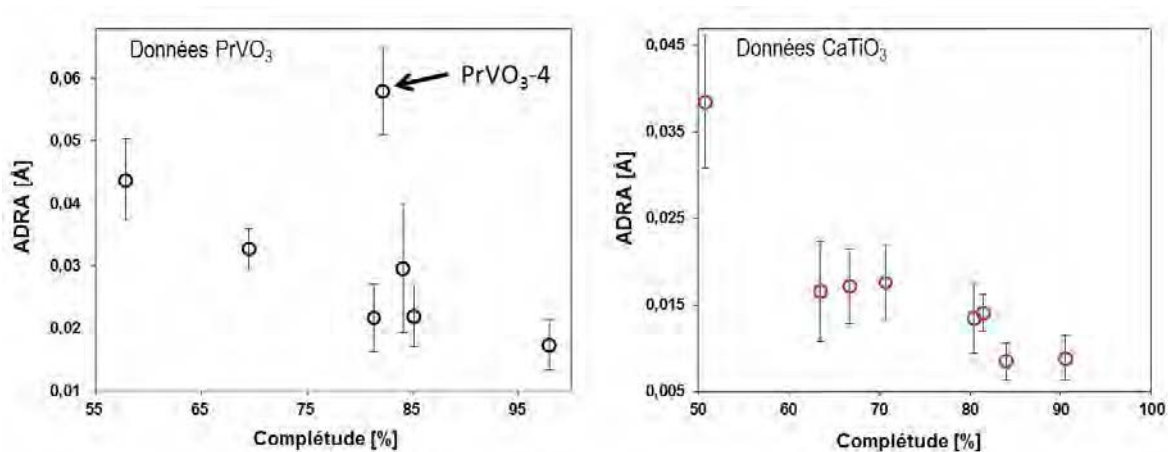


FIGURE 3.18 – Graphique représentant la dépendance du ADRA avec la complétude des données PEDT pour CaTiO_3 et PrVO_3 .

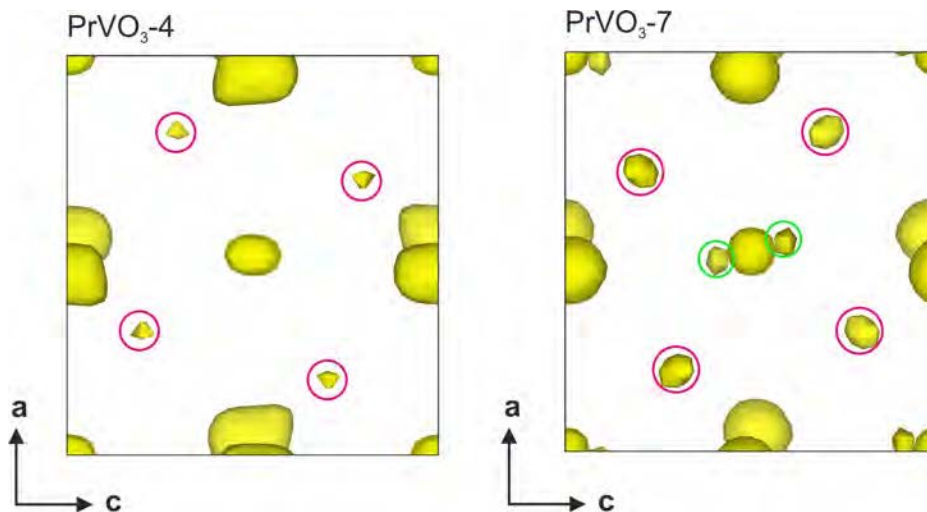


FIGURE 3.19 – Projection (010) de la carte de potentiel de $\text{PrVO}_3\text{-4}$ et $\text{PrVO}_3\text{-7}$. Les potentiels correspondant à O-1 sont entourés en roses, ceux correspondant à O-2 en vert.

procédure. De façon générale, lorsque les données suffisent à déterminer un modèle qui décrit tous les atomes, il y a toutes les chances pour que l'affinement dynamique améliore les paramètres structuraux et atteigne une précision de l'ordre de $0,02 \text{ \AA}$ de différence comparé à des données de diffraction des neutrons sur poudre ou sur monocristal. Notons que les résultats pour CaTiO_3 sont systématiquement meilleurs que ceux des données acquises sur les cristaux de PrVO_3 . Ces résultats sont d'autant plus encourageants qu'ils sont bien meilleurs que ceux des affinements Rietveld à partir des données DRXP que ce soit pour CaTiO_3 ou PrVO_3 . Les structures Rietveld sont éloignées des références avec des valeurs de $\text{ADRA}_{\text{CTO}} = 0,102(6) \text{ \AA}$ et $\text{ADRA}_{\text{PVO}} = 0,0453(8) \text{ \AA}$. Cela représente un

écart assez important.

Une remarque peut être faite concernant les résultats des affinements cinématiques sans et avec restrictions. En moyenne, l'affinement cinématique a tendance à dégrader le modèle pour PrVO_3 alors que pour CaTiO_3 cet affinement améliore légèrement le modèle initial. En appliquant des restrictions très souples, cela permet, dans le cas de PrVO_3 d'aider le modèle à tendre dans la bonne direction en passant d'un ADRA moyen (cinématique) de $0,0729 \text{ \AA}$, à $0,0517 \text{ \AA}$ avec les restrictions. L'écart maximal moyen est lui aussi minimisé. Dans l'exemple de CaTiO_3 les mêmes restrictions ont été appliquées mais elles n'améliorent que très légèrement les résultats de l'affinement cinématique car les distances O-O étaient déjà celles attendues sans restriction. Ce point est intéressant, car dans les cas où il n'est pas possible d'utiliser la procédure dynamique, comme c'était le cas pour les composés du Chapitre 2, le fait d'appliquer des contraintes souples sur les distances aide le modèle à aller dans la bonne direction et l'erreur commise reste raisonnable ($0,055 \text{ \AA}$).

Le dernier paramètre que l'on peut discuter est la possibilité d'obtenir des facteurs de déplacement atomique (isotropiques ou anisotropiques) de valeurs raisonnables. Dans la majorité des cas, ils ont tendance à être mieux définis (positifs et significatifs) avec l'affinement dynamique mais ce n'est pas un résultat absolu. Cette observation est davantage vérifiée pour les données CaTiO_3 que PrVO_3 et reste dépendante du jeu de données. Il y a deux cas où ces facteurs tendent à être négatifs ou trop fortement positifs. Le premier se produit lorsque la carte de densité représentant le potentiel électrostatique ne permet pas de décrire précisément la position de tous les atomes (étape initiale de résolution), c'est surtout le cas de la position oxygène O-2 pour PrVO_3 et CaTiO_3 . Le second est le cas du praséodyme qui est un atome lourd et pour lequel une correction de l'absorption serait sans doute nécessaire. Actuellement, les avancées de la procédure ne permettent pas encore d'appliquer ce type de corrections pendant l'affinement. Nous pouvons faire l'hypothèse que c'est la raison principale qui explique la différence entre les résultats observés entre le CaTiO_3 et le PrVO_3 .

3.3 Conclusion et perspectives

De façon générale, l'utilisation de la théorie dynamique pour l'affinement d'un modèle structural donne des résultats très satisfaisants et stables. Il représente une réelle avancée dans l'utilisation quantitative des données de diffraction électronique. Si les paramètres de sélection ne sont pas choisis pour des valeurs extrêmes, il y a toutes les chances pour que l'affinement améliore de façon très significative le modèle initial. Rappelons qu'en moyenne, les différences globales entre les structures de référence et celles obtenues par cette procédure sont inférieures 0,025 Å. L'approche dynamique étant efficace, nous sommes en droit de nous demander en quoi la PED est utile et si il est possible de s'en passer. La réponse réside en partie dans les données PEDT et EDT (sans précession) enregistrées simultanément sur le même cristal (PrVO₃-1). Dans le cas EDT, l'optimisation de l'épaisseur (Figure 3.5 b) fonctionne très mal et les facteurs $wR1_{obs}$ et $wR1_{all}$ restent très élevés (Tableau 3.6). En revanche, l'optimisation de l'orientation est satisfaisante en terme de valeur de Θ pour toutes les zones malgré des facteurs R très élevés. Dans cet exemple, les résultats en terme de positions atomiques sont légèrement moins bons que ceux obtenus avec la précession, mais restent très satisfaisants. Ce résultat s'explique par la complétude élevée du jeu de données et on peut considérer que l'acquisition hors axe de zone a permis de diminuer suffisamment les effets dynamiques (Figure 3.7). Il apparaît cependant clairement que sans précession il est difficile d'utiliser la procédure d'affinement dynamique avec confiance puisque les facteurs restent trop élevés et la détermination de l'épaisseur du cristal très incertaine (ici l'épaisseur a été initialement fixée manuellement).

Au delà de l'enjeu sur la précision de la structure, l'intérêt d'utiliser la théorie dynamique est aussi de diminuer les facteurs R. Le but étant de savoir si la valeur de ces facteurs est un indicateur suffisant de la qualité des paramètres de positions obtenus. C'est surtout le cas pour l'étude de structures nouvelles où il ne sera pas possible de comparer les résultats avec d'autres données. Si d'un jeu de données à l'autre les valeurs de R sont très différentes, et restent quelques fois assez élevées, elles sont toujours bien meilleures avec l'affinement dynamique que celles obtenues à partir des autres affinements cinématiques ou « deux ondes ». En revanche, il n'est pas encore possible de comparer la précision des paramètres structuraux d'un jeu de données à un autre en comparant leurs valeurs de R. Ces facteurs restent très dépendant du jeu de données. Cette constatation n'est pas une limitation puisque nous avons vu que mis à part dans le cas de données où

l'information est incomplète, l'affinement dynamique mène systématiquement à de bien meilleurs résultats. Une limitation actuelle pourrait venir de la durée de la procédure qui dépend du nombre de réflexions et de paramètres à affiner. Si les composés présentés dans ce chapitre ont globalement peu de paramètres structuraux à affiner et peu réflexions, dans le cas de structures plus complexes, le temps d'affinement est considérablement augmenté (de quelques minutes à plusieurs jours!). D'autre part, cette approche ne s'applique pas actuellement aux composés modulés, et n'a donc pas pu être utilisée avec les données du Chapitre 2.

Forts de la connaissance des possibilités et des limites de cette nouvelle approche, les résultats sur les échantillons PrVO_3 et CaTiO_3 (poudre), nous permettrons, d'utiliser cette procédure pour les échantillons de films minces épitaxiés. Dans ce cas, nous n'aurons pas de structure de référence et l'affinement dynamique sera le seul auquel nous pourrons faire appel.

ANALYSE STRUCTURALE DE FILMS MINCES ÉPITAXIÉS PAR PEDT

DANS cette dernière partie, la technique de PEDT sera appliquée à l'analyse structurale dans le cas particulier de films minces épitaxiés. Nous verrons au travers des exemples de CaTiO_3 , PrVO_3 et LaVO_3 , déposés sur SrTiO_3 , quelle contribution peut apporter cette technique et dans quelle mesure il est possible de palier à certaines limitations de l'analyse par diffraction des rayons X. Ce travail traitera en partie de la possibilité de résoudre la structure d'un matériau déposé sous forme de film mince, mais sera plus particulièrement focalisé sur l'étape d'affinement d'un modèle viable en utilisant la théorie dynamique présentée précédemment.

Le développement de la science des matériaux vers les « nanomatériaux » questionne les techniques de diffraction sur leurs capacités à caractériser la structure cristalline de ces objets de faible volume diffractant. Les films minces d'oxydes fonctionnels déposés sur des substrats monocristallins en sont une illustration. A ce titre, les matériaux dérivés de la perovskite sont parmi les plus étudiés car ils présentent un large spectre de propriétés (ferroélectricité, magnétisme, transition métal isolant [152–155] etc..) et suscitent un intérêt constant. De faibles modifications structurales peuvent induire des changements drastiques sur les propriétés observées et la contrainte d'épitaxie imposée par le substrat est un des moyens utilisé pour modifier l'état fondamental de ces matériaux afin d'obtenir une propriété nouvelle ou exacerbée. Le challenge sera alors, d'être capable de décrire finement les faibles variations structurales par rapport, notamment, au matériau massif de référence. Cette possibilité repose à la fois sur la précision de la méthode utilisée, mais également sur le caractère local de l'analyse.

Il arrive que des films de structures inconnues soient déposés cependant dans la majorité des cas la structure du composé massif que l'on souhaite déposer est bien référencée. Ainsi, bien que nous considérerons l'étape de résolution structurale, se sera principalement l'étape d'affinement du modèle existant qui sera traitée dans ce chapitre. Pour cela, nous verrons quelle contribution peut apporter la technique PEDT dans l'analyse structurale de films minces épitaxiés. Les films déposés pour cette étude sont des composés de type perovskite déformées CaTiO_3 , PrVO_3 et LaVO_3 déposés sur un substrat de SrTiO_3 .

4.1 Synthèse de films minces par ablation laser pulsé (PLD)

Un film mince est une couche d'un matériau d'une épaisseur allant de quelques nanomètres à quelques micromètres, déposé sur un autre matériau appelé substrat (monocristallin ou polycristallin). Grâce aux propriétés structurales du substrat, il est possible d'influencer voir d'imposer l'orientation de la croissance du matériau déposé mais également permettre la synthèse de phases méta-stables. De la même façon, les propriétés physiques du composé massif pourront être modifiées pour le composé déposé grâce aux contraintes induites par le substrat. Différentes techniques permettent de déposer un matériau sous forme de film minces. Elles se distinguent les unes des autres par les phénomènes phy-

siques et chimiques qui rentrent en jeu et le choix d'une méthode dépend, entre autre, du matériau à déposer et de la surface souhaitée. Dans le cadre de cette thèse, c'est la technique de dépôt par ablation laser pulsé (PLD) qui a été choisie car elle permet d'obtenir facilement des films de stœchiométrie cationique et d'épaisseurs contrôlées.

4.1.1 Principe de l'ablation laser pulsé

L'utilisation de la méthode d'ablation laser pulsé (PLD pour « Pulsed Laser Deposition ») pour le dépôt de films minces est relativement récente. Celle-ci s'est largement répandue dans le domaine de la recherche fondamentale sur les films minces d'oxydes à partir du moment où le développement technique des lasers pulsés a permis d'atteindre des énergies suffisantes pour créer des plasmas, notamment avec l'apparition des lasers excimers (contraction de « excited » et « dimers ») [156–158]. C'est une méthode privilégiée pour déposer des matériaux contenant plusieurs types de cations dont le transfert se fait de façon stœchiométrique [159]. La mise en œuvre de cette méthode est relativement simple et elle permet également de synthétiser des composés hors équilibre grâce aux contraintes induites par la structure du substrat choisi. Cependant, cette méthode ne permet de faire des dépôts uniformes que sur de petites surfaces ($\sim 1\text{cm}^2$).

L'ablation laser est une technique qui consiste à focaliser un faisceau laser pulsé avec une certaine énergie sur une cible de composition définie dans une enceinte sous atmosphère contrôlée. Au contact du laser, les couches superficielles de la cible sont vaporisées pour former un plasma dont l'expansion est appelée « la plume ». Les différents composants de la plume sont éjectés perpendiculairement à la surface de la cible et viennent se condenser et se cristalliser sur le substrat chauffé et placé en vis à vis à une certaine distance. Le taux d'ablation est directement lié à la fluence du laser (ou énergie par unité de surface déposée). Tandis que l'énergie de l'impulsion laser et la température du plasma agissent sur l'uniformité du film déposé, la propagation angulaire de l'ablation est gouvernée par l'angle entre la surface de la cible et le faisceau laser, ainsi que l'énergie transférée pendant l'impact. D'autre part, l'ablation est un processus réducteur chimiquement car si il est facile de contrôler le transfert des cations, celui de l'oxygène est plus délicat. C'est la raison pour laquelle, il est nécessaire de travailler en atmosphère oxydante (O_2 , O_3) afin d'atteindre la stœchiométrie attendue. Il est également possible d'agir sur la vitesse de déplacement des éléments dans le plasma par ajout de gaz inerte, cela peut permettre de

contrôler à la fois la stoechiométrie du film et la cinétique de dépôt. La dernière étape est la croissance du film par condensation des cations du plasma sur le substrat chauffé à la température désirée. La croissance est amorcée dès qu'un germe se forme et lorsque le taux de condensation des atomes à la surface du substrat devient plus important que le taux de particules ablatées, l'équilibre thermodynamique bascule en faveur de la croissance du film.

La croissance du film sur le substrat se fait en suivant trois étapes principales :

- Les premiers atomes ad-atomes arrivent à la surface du substrat où ils subissent le potentiel surfacique. Ils peuvent être soit, absorbés à la surface, soit désorbés et renvoyés dans l'atmosphère.
- Les atomes adsorbés se regroupent autour d'un « défaut » présent à la surface du substrat pour former les premiers amas qui constituent les germes. Cette étape est appelée la nucléation. La présence de défauts est nécessaire à l'adhésion des premiers atomes (défauts cristallins, marche cristallographique sur le substrat).
- La croissance du film, à proprement parlé commence lorsque les germes se sont regroupés et que les nouveaux atomes se déposent sur les premiers pour augmenter progressivement la taille des amas.

A noter que les interactions à l'interface entre le film et le substrat vont régir la dynamique du dépôt, en donnant lieu à différents modes de croissance possibles. Nous avons choisi dans ce manuscrit dédié à l'étude structurale de ne pas développer cet aspect qui est bien développé dans divers manuscrits dédiés plus spécifiquement à la synthèse et à l'étude de films minces [160–162] .

La contrainte à l'interface film-substrat

Lors de la synthèse d'un film mince, les atomes s'agencent pour s'adapter à la structure du substrat. L'objectif est souvent d'obtenir une croissance que l'on qualifie d'épitaxiée, c'est-à-dire une croissance orientée du film par rapport au substrat avec continuité du réseau cristallin à l'interface. Le substrat et le film doivent donc posséder un certain nombre de caractéristiques structurales communes, comme un paramètre de maille ou une structure cristallographique proches. On parle d'homo-épitaxie lorsque le matériau déposé est identique au substrat, ce qui est souvent utilisé pour créer une interface sans

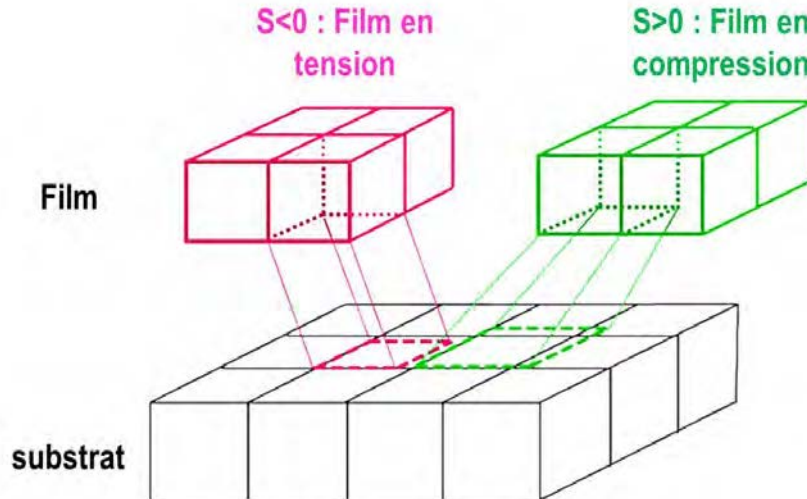


FIGURE 4.1 – Schéma du dépôt de film en tension et en compression sur un substrat.

impureté avant le dépôt d'un autre matériau. L'hétéro-épitaxie, quant à elle, représente la croissance d'un matériau sur un substrat de nature chimique différente. Dans ce cas, la bonne qualité de la croissance dépend, entre autre, du désaccord paramétrique existant entre le matériau déposé et le substrat, c'est-à-dire de la différence entre les paramètres de maille dans le plan des deux matériaux. Ce désaccord de maille (ou « mismatch » en anglais), noté S , se définit comme suit :

$$S = \frac{a_f - a_s}{a_s} \quad (4.1)$$

Où a_f et a_s représentent respectivement les paramètres de maille dans le plan du film et du substrat.

Si S est positif, cela signifie que le paramètre de maille du matériau déposé est supérieur à celui du substrat. On dit alors que le film est « en compression ». Dans le cas contraire, le film est dit « en tension » [163–165].

Pour obtenir une bonne adhérence du film sur le substrat, les contraintes mécaniques doivent être minimisées et, les interactions film-substrat doivent être les plus fortes possibles. Le substrat doit également présenter un minimum de défauts. Au niveau de l'interface, la maille du film et sa structure de façon générale, vont se déformer pour s'adapter à celle du substrat. La cohérence est ainsi conservée par une contrainte appliquée à l'ensemble du film. Au-delà d'une certaine épaisseur critique, une relaxation des contraintes est généralement observée. Dans les conditions optimales de dépôt, le film cherche à mi-

nimiser le désaccord de maille dans le plan.

Un film mince n'est généralement pas monocristallin mais il est constitué de grains, qui peuvent être légèrement inclinés les uns par rapport aux autres, avec chacun une orientation cristalline particulière. Un film est dit texturé lorsque tous les grains présentent la même direction de croissance, mais que les orientations des axes cristallins sont différentes entre le substrat et le film. Dans le cas d'un film parfaitement épitaxié, tous les grains présentent la même direction de croissance et les axes cristallins sont en accord avec ceux du substrat.

4.1.2 Dispositif expérimental

Au cours de ce travail, les synthèses de films minces ont été effectuées dans une enceinte ASTEMEC placée sous vide et équipée d'une entrée de gaz. Le système de pompage, constitué d'une pompe turbo-moléculaire couplée à une pompe primaire (Pfeiffer Vacuum) permet d'atteindre un vide limite de l'ordre de 1.10^{-8} mbar. Les mesures de pressions sont effectuées par deux jauges situées autour de la chambre. Le carrousel peut accueillir jusqu'à 8 cibles. La cible utilisée est mise en rotation pendant le dépôt pour limiter les phénomènes d'échauffement et de détérioration (perte de la stoechiométrie) dus aux impacts répétitifs du laser. La chambre est également équipée de hublots qui permettent de contrôler les alignements du laser et le déroulement du dépôt. L'un des hublot est utilisé pour le passage du laser dont l'énergie est contrôlée par une interface programmable. Le laser utilisé est un Compex Pro de Lambda Physik, de type Excimer KrF. L'enceinte du laser contient un mélange de gaz krypton, fluor, hélium et néon (F = 1,141 ppm, He = 2,30%, Kr = 3,03%). Le dispositif utilisé est représenté sur la Figure 4.2. Lorsqu'une décharge électrique est appliquée, des dimères excités KrF^* se forment et leurs relaxations provoquent l'émission d'un rayonnement de longueur d'onde spécifique $\lambda = 248$ nm. Ce faisceau est ensuite focalisé sur la cible à l'aide d'un système de lentilles pour atteindre une taille de l'ordre de 3×2 mm². L'angle d'incidence entre le faisceau et la cible est fixé à 45°. La fréquence d'impulsion peut varier de 1 à 10 Hz, la durée de l'impulsion du laser est de 20 ns et l'énergie du faisceau peut être ajustée entre 100 et 300 mJ, ce qui correspond à une fluence de 0,7 à 2 J/cm² sur la cible. La cible et le substrat sont placées en vis-à-vis et la distance les séparant (quelques cm) peut être ajustée pour optimiser les conditions de dépôt. Le substrat de 5mm x 5mm x 500 μm , est collé sur le support chauffant à l'aide

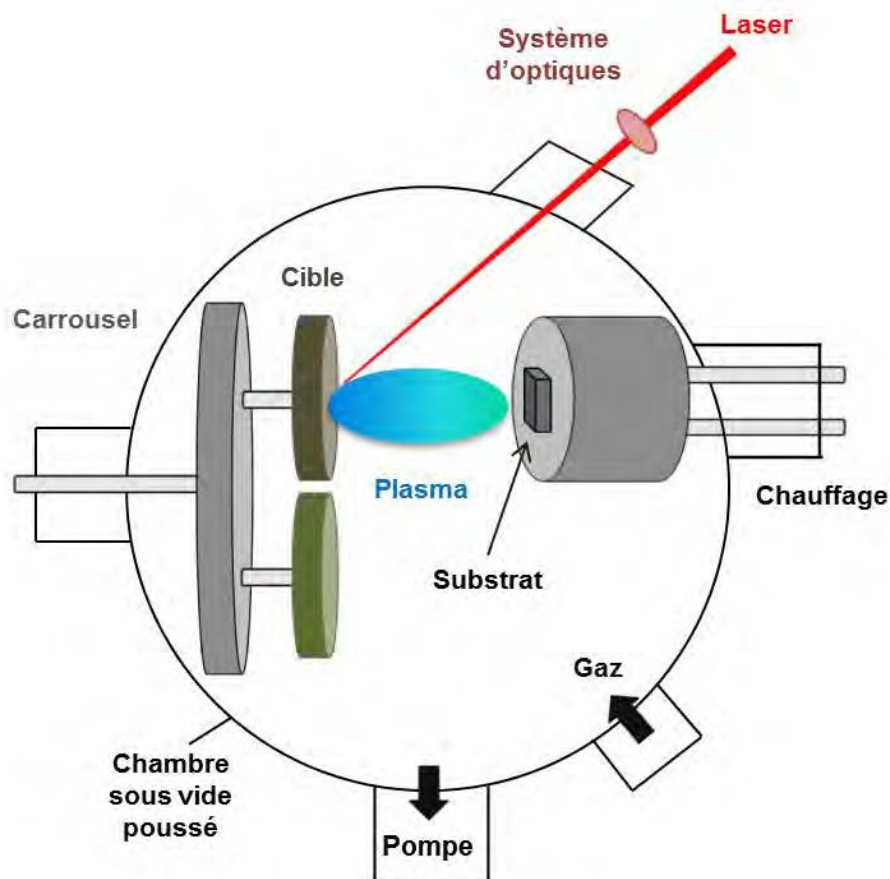


FIGURE 4.2 – Schéma de principe d'une chambre de dépôt par ablation laser pulsée (PLD).

d'une laque d'argent qui assure la conduction thermique. Les températures de dépôt sont contrôlées par un thermocouple et sont de l'ordre de 500-800°C.

La synthèse d'une nouvelle série de films débute par des étapes d'optimisations des paramètres de dépôt de façon à obtenir la bonne stœchiométrie, une surface uniforme et potentiellement, l'orientation de croissance souhaitée. Les paramètres ajustés sont la température, la pression partielle du dépôt, la distance film substrat, la fréquence et l'énergie du laser.

4.1.3 Matériaux utilisés

Les matériaux retenus pour tester les affinements dynamiques sur les films minces sont ceux étudiés dans le chapitre précédent : PrVO_3 ⁽¹⁾ et CaTiO_3 ⁽²⁾. Un film de LaVO_3 ⁽³⁾

(1). $a = 5,5606(2)\text{Å}$, $b = 7,7771(3)\text{Å}$ et $c = 5,4856(2)\text{Å}$.

(2). $a = 5,4458(3)\text{Å}$, $b = 7,6453(4)\text{Å}$ et $c = 5,3829(3)\text{Å}$.

(3). $a = 5,5552(1)\text{Å}$, $b = 7,8432(2)\text{Å}$ et $c = 5,5493(3)\text{Å}$.

est lui aussi retenu pour comparer l'analyse PEDT avec les résultats DRX déjà obtenus [166,167]. Ils possèdent tous une structure perovskite déformée se décrivant dans le groupe d'espace $Pnma$ avec 4 positions atomiques indépendantes dans la maille unitaire dont une fixée par symétrie (Tableaux B.1 et B.2).

Les films de PrVO_3 et LaVO_3 utilisés pour cette étude ont respectivement été synthétisés par Olivier Copie (stage postdoctoral 2012-2014) et par Hélène Rotella (Thèse 2010-2013). Les conditions de dépôt sont données à titre indicatif (Tableau 4.1).

Pour ce travail, l'effort de synthèse a porté sur le composé CaTiO_3 . Actuellement, les films à base de Ti sont très étudiés car ils suscitent un intérêt en terme de propriétés [168–171]. En effet, sous forme massive, CaTiO_3 est un composé dont la réponse diélectrique suit un comportement typique des composés ferroélectriques à l'approche des basses températures, mais pour lequel, la constante diélectrique sature à des valeurs élevées et ne présente pas la transition de phase ferroélectrique attendue (ferroélectrique incipient) [172]. Cependant, des études montrent que sur ce type de matériau (exemple de SrTiO_3 et KTaO_3) une faible perturbation peut induire un comportement ferroélectrique. La perturbation peut venir d'un dopage [172, 173], de l'application d'une contrainte mécanique (pression appliquée dans une enceinte), d'un champ électrique, par l'introduction de lacunes, ou encore en déposant l'échantillon sur un substrat [174–177]. Dans le cas particulier de CaTiO_3 , sa phase paraélectrique est plus stable que celle des autres ferroélectriques incipients et donc plus difficile à déstabiliser en la déposant sur un substrat. Cependant, une étude théorique prédit que CaTiO_3 pourrait potentiellement présenter de la ferroélectricité si sa structure est suffisamment mise en tension sur un substrat (au moins 1,5%) [178]. En terme d'analyse structurale ce composé présentera moins de problème d'absorption dû aux éléments lourds (Pr, La). Pour ces premiers tests, le fait de limiter le nombre de facteurs qui peuvent détériorer le résultat est un point important pour évaluer au mieux l'influence de chaque paramètre. Le substrat choisi pour déposer CaTiO_3 est SrTiO_3 ($Pm\bar{3}m$, $a_p = 3.9052(10)$ Å) car les paramètres $2a_p$ et $a_p\sqrt{2}$ sont bien plus élevés que ceux du CaTiO_3 massif, permettant ainsi d'appliquer une contrainte en tension sur le film. Les désaccords paramétriques théoriques suivant les directions **a**, **b** et **c** de la maille orthorhombique sont :

- $S_{a/a_p\sqrt{2}} = -1,44\%$
- $S_{b/2a_p} = -2,12\%$

$$- S_{c/ap\sqrt{2}} = -2,54\%$$

4.1.4 Conditions de synthèse de $\text{CaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$

Les conditions de dépôt ont été optimisées en faisant varier les paramètres tels que la température du substrat (550, 600 et 650 °C), la fréquence (1, 3 et 6 Hz), l'énergie du laser (de 150 à 120 mJ) et la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte, pendant le dépôt et au cours du refroidissement (10^{-2} mbar et 10^{-3} mbar). La distance cible substrat a été maintenue à 5 cm. Les étapes d'optimisation ont été réalisées sur des films de faibles épaisseurs (Figure 4.3) afin de pouvoir évaluer le taux de dépôt ($\sim 0,1 \text{ \AA} / \text{impulsion}$) et vérifier la qualité de la phase obtenue par diffraction des rayons X. Les conditions optimales ont ensuite été utilisées pour déposer des films plus épais destinés à l'étude structurale (65, 185 et 450 nm). En effet, les réflexions observées sur le diffractogramme RX enregistré sur un film épais ne permettent pas de déterminer l'épaisseur du film et donc d'estimer le taux de dépôt. Une cible céramique CaTiO_3 a été utilisée.

TABLEAU 4.1 – Paramètres de dépôt des films par PLD

	CaTiO_3	$\text{PrVO}_3\text{-1}$	$\text{PrVO}_3\text{-2}$	LaVO_3
paramètres	65, 185, 450 nm	45 nm	65 nm	200 nm
température [°C]	600	600	600	700
énergie [mJ]	130	300	300	300
fréquence [Hz]	3	2	2	2
P [mbar]	10^{-3}	5.10^{-4}	8.10^{-6}	10^{-5}
			(= P_{limite})	

4.2 Analyse structurale de films minces par DRX

L'étude structurale d'un film mince par DRX constitue la première étape de sa caractérisation. Elle permet d'estimer la nature et la qualité cristalline de la phase déposée. Cette technique présente l'avantage de ne pas altérer le matériau étudié. Elle apporte des informations sur l'orientation du film par rapport au substrat et sur le paramètre de maille hors-plan. Le résultat de l'étude se présente sous la forme d'un graphique représentant l'intensité des pics de diffraction en fonction de l'angle 2Θ (Figure 4.3). Les différentes

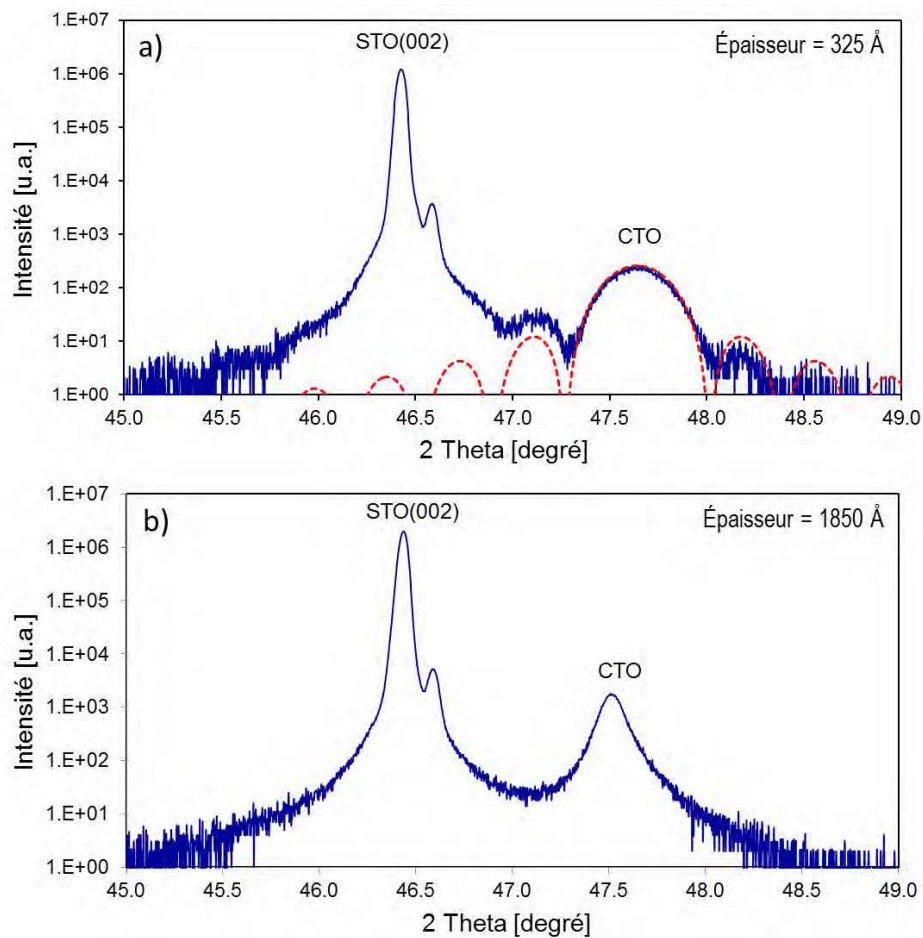


FIGURE 4.3 – Diagrammes DRX des films CaTiO_3 a) Film d'épaisseur évaluée à 325 Å ayant servi à l'optimisation des conditions de dépôt : $\text{FWHM}(\text{substrat}) = 0,045^\circ$, $\text{FWHM}(\text{film}) = 0,254^\circ [2\theta]$. b) Film de 185 nm d'épaisseur (CaTiO_3 -2) : $\text{FWHM}(\text{substrat}) = 0,045^\circ$, $\text{FWHM}(\text{film}) = 0,109^\circ [2\theta]$. Les courbes bleues et rouges sont les diagrammes mesurés et la modélisation de l'épaisseur suivant la relation 4.2.

réflexions sont mises en relation avec les plans cristallins de l'échantillon qui diffractent. Dans le cas d'un film mince, les plans diffractant sont ceux parallèles au plan du substrat : le paramètre accessible est donc celui qui se trouve dans la direction perpendiculaire au plan du substrat (hors du plan).

Dans le cas idéal, le film est orienté dans les trois directions de l'espace selon la structure du substrat, on parle alors de croissance épitaxiée. Dans ce cas, les films présentent une dispersion angulaire très faible par rapport à l'axe de croissance du film. Une méthode pour mesurer cette dispersion angulaire est d'effectuer un balayage en ω autour de la position de la réflexion ayant le maximum d'intensité théorique du substrat (rocking curve). Il est suivi d'un balayage en 2θ pour déterminer la position réelle du pic du substrat.

Un diffractogramme représentant l'intensité en fonction du déplacement angulaire 2Θ est obtenu (Figure 4.3). La largeur du pic à mi-hauteur (FWHM pour Full Width at Half Maximum en anglais) est reliée à la dispersion angulaire et donne donc une information sur le degré de désorientation du film. Il est important d'effectuer la mesure sur le substrat pour avoir une référence. Ainsi, pour une valeur de FWHM du substrat de $0,05^\circ$ (2θ) on estime que la qualité cristalline du film est bonne pour des valeurs allant jusqu'à $0,3^\circ$. Une relation permet de déterminer l'épaisseur des films à partir des franges d'épaisseur finie (aussi appelées « franges de Laue ») présentes autour du pic correspondant au film (Figure 4.3). La présence des franges est l'indicateur que les interfaces sont de bonne qualité et parfaitement parallèles entre elles. L'expérience montre que la formule 4.2 fonctionne tant que les franges sont visibles sur le diagramme et pour des épaisseurs inférieures à environ 600 \AA .

$$I \propto \left[\frac{\sin(2\pi N a \sin(\Theta/\lambda))}{\sin(2\pi a \sin(\Theta/\lambda))} \right]^2 \quad (4.2)$$

Avec N , le nombre de mailles élémentaires, a le paramètre hors du plan, Θ l'angle de diffraction en radian et λ la longueur d'onde des RX.

Pendant cette thèse, nous avons utilisé un diffractomètre haute résolution Bruker D8 Discover en géométrie Θ - Θ équipé d'un monochromateur et d'un Miroir de Goebel en germanium (220), d'une platine 5 axes, de fentes motorisées et d'un détecteur LynxEye (0D, 1D) qui utilise la raie $K\alpha_1$ du cuivre (longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

La diffraction des rayons X est la technique la plus utilisée et la plus accessible pour l'analyse structurale de films minces en laboratoire. La possibilité d'obtenir les relations d'épitaxie et la métrique du film par diffraction des rayons X nécessite l'utilisation d'un diffractomètre 4-cercles, car il faut analyser les réflexions asymétriques et donc pouvoir faire une rotation de l'échantillon autour de sa normale pendant l'acquisition des données. Si la diffraction des rayons X est une méthode fiable d'analyse structurale qui présente l'avantage d'être non destructive, des limitations apparaissent dans le cas des films minces. En raison de la présence du substrat, il n'est pas possible d'utiliser une acquisition en transmission qui serait plus adaptée pour les échantillons de faible volume. En configuration réflexion, une grande partie du réseau réciproque n'est pas accessible à cause de l'agencement des bras du diffractomètre. D'autre part, en raison du faible volume diffractant, l'acquisition de données nécessitent un long temps de comptage, avec un nombre de

réflexions accessibles très limité quelque soit la méthode de mesure [161, 179]. De plus, la contribution du substrat est bien supérieure à celle du film et dans le cas de films épitaxiés il arrive qu'il soit difficile de déconvoluer les contributions du film et du substrat puisque les réflexions sont très proches. De plus, la présence quasi systématique de domaines orientés est une complication supplémentaire dans l'analyse des données. Si on souhaite quantifier de faibles déformations structurales comme la rotation des octaèdres BO_6 dans le cas de perovskite, l'affinement d'un modèle structural fiable demande un nombre de réflexions bien plus important que celui généralement accessible en diffraction des rayons X.

Pour illustrer ce propos, nous pouvons citer l'exemple du composé LaVO_3 déposé sur SrTiO_3 ($S_{a/ap\sqrt{2}} = 0,48\%$, $S_{b/2ap} = 0,42\%$ et $S_{c/ap\sqrt{2}} = 0,58\%$) qui a fait l'objet de la thèse de Helène Rotella au laboratoire CRISMAT en 2013 [161]. Après de très nombreuses heures d'acquisitions, 26 coupes de l'espace réciproque ont été acquises en configuration coplanaires et non coplanaires grâce à un diffractomètre RX haute résolution 7 cercles (Rigaku SmartLab $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Parmi les réflexions intégrées, 14 seulement étaient significatives et ont été utilisées dans l'analyse structurale. Son travail par diffraction des rayons X a permis :

- la détermination des relations d'épitaxie, à savoir l'axe \mathbf{b} de la perovskite orthorhombique dans le plan du substrat suivant la direction $2a_p$ et la direction de croissance suivant la direction [101] du film [167].
- l'étude de la texturation du film avec la présence de domaines orientés à 90° dans le plan du substrat.
- la détermination de la métrique du film avec suffisamment de précision pour détecter une faible distorsion monoclinique par rapport au composé massif : SG $P2_1/m$, $a = 5.554(3) \text{ \AA}$, $b = 7.810(4) \text{ \AA}$, $c = 5.555(5) \text{ \AA}$ et $\beta = 89.45(8)^\circ$.
- une première évaluation des angles V-O-V : $156,6(4.4)^\circ$ autour des directions [100] et [001] et $171,6(4.8)^\circ$ autour de [010] (SG : $Pnma$) [166].
- de réaliser un affinement très partiel de la structure dans le groupe d'espace $Pnma$ afin d'évaluer avec 14 réflexions les distorsions de la structure au travers des angles V-O-V : $180(6)^\circ$ suivant les axes \mathbf{a} et \mathbf{c} et $172(5)^\circ$ suivant \mathbf{b} (SG : $Pnma$). Dans le matériaux massif ces angles sont respectivement de $158,8^\circ$ et $155,4^\circ$ [167].

Une étude a également été menée en diffraction électronique (SAED), pour confirmer les relations d'épithaxie [167] et une acquisition PEDT a également été réalisée. Elle a permis de déterminer la structure dans le groupe d'espace $Pnma$, mais aussi de l'affiner en $Pnma$ et $P2_1/m$ en utilisant l'approximation cinématique. Au moment de cette étude (2013-début 2014) il n'était pas encore possible d'utiliser l'affinement dynamique. Nous reviendrons dans la suite de ce manuscrit sur l'analyse de ce film à partir des données PEDT.

4.3 Analyse structurale de films minces par PEDT

4.3.1 Préparation des échantillons

Pour accéder aux informations recherchées (relation d'épithaxie, structure, microstructure, ...) la méthode de choix consiste à préparer des coupes transversales des échantillons de façon à obtenir une vue de l'interface film/substrat. Quelle que soit la méthode utilisée pour préparer les échantillons, elle sera destructrice. Ceci est clairement un désavantage de l'observation de films au MET. Dans cette thèse deux méthodes ont été utilisées pour obtenir des coupes :

- la combinaison d'un amincissement mécanique puis ionique.
- l'utilisation d'un FIB (Focused Ion Beam).

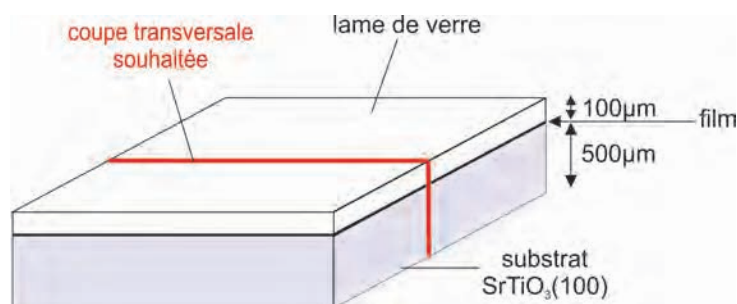


FIGURE 4.4 – Schéma présentant la géométrie d'un film en vue de la préparation d'une coupe transversale par amincissement mécanique puis ionique (ion slicer JEOL).

Je ne détaillerai ici que la procédure mécanique et ionique utilisée pour préparer la majorité des coupes de films minces étudiées. Tout d'abord, une couche protectrice de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur est collée grâce à une colle époxy sur la face film de l'échantillon.

Cette couche pouvant être une lame de verre, un morceau de substrat aminci ou un autre échantillon film/substrat en collant les deux films l'un contre l'autre (Figure 4.4). L'échantillon est ensuite coupé de façon à obtenir des coupes transversales d'environ 400 μm d'épaisseur qui sont ensuite amincies sur chaque faces jusqu'à une épaisseur inférieure à 100 μm à l'aide de disques de polissages de granulométrie de plus en plus fine (6 μm , 3 μm , 1 μm). La coupe doit être suffisamment fine pour que l'étape suivante d'amincissement ionique ne soit pas trop longue et amorphise le moins possible la préparation. Pour la suite de la procédure, l'échantillon est collé sur un support spécifique puis placé sous vide ($P \sim 2.10^{-5}$ mbar) dans l'amincisseur ionique (ion slicer de JEOL) (Figure 4.5 b). L'appareil utilisé au laboratoire produit un faisceau d'ions Ar^+ , accélérés par une tension variable de 1 à 8 kV et balayant la surface de l'échantillon selon un angle d'attaque donné (sur une gamme de $\pm 6^\circ$). Pour les échantillons présentés dans cette thèse, une tension de 6kV a été appliquée pendant une heure ou deux avec un angle de balayage de 1° , suivit d'une tension de 5 kV jusqu'à la formation d'une zone relativement mince sans trop abimer l'échantillon. Un trou est réalisé en augmentant l'angle d'attaque à 2 ou 3° . Lorsque la préparation est percée, on considère que les zones autour du trou sont assez minces pour l'observation au MET (Figure 4.5 c). Une étape de nettoyage finalise la procédure en appliquant une tension très faible qui a pour but d'éliminer les parties amorphisées. La lame amincie est finalement collée sur une rondelle de cuivre adaptée au porte objet du microscope. Ce procédé de préparation reste relativement long (3-4 jours) et ne permet pas d'obtenir un échantillon viable à chaque fois, surtout dans le cas d'échantillons isolants.

Une dernière approche plus simple et rapide a également été utilisée. Il s'agit de gratter la surface du film à l'aide d'une pointe diamantée et de broyer légèrement les morceaux obtenus dans de l'alcool (n-buthanol) de façon similaire à la préparation des échantillons en poudre. Une goutte de la préparation contenant des fragments du film et du substrat en suspension est alors déposée sur une grille de cuivre (ou de nickel) recouverte d'une membrane poreuse. PrVO_3 -1 est le seul échantillon qui a été préparé par grattage de la surface du film et les morceaux observés s'apparentent à des vues planes.

4.3.2 Acquisition des données

Contrairement aux cas des cristaux, les collectes de données sur les coupes transversales ont été faites sans aucune automatisation de la procédure. En effet, après chaque

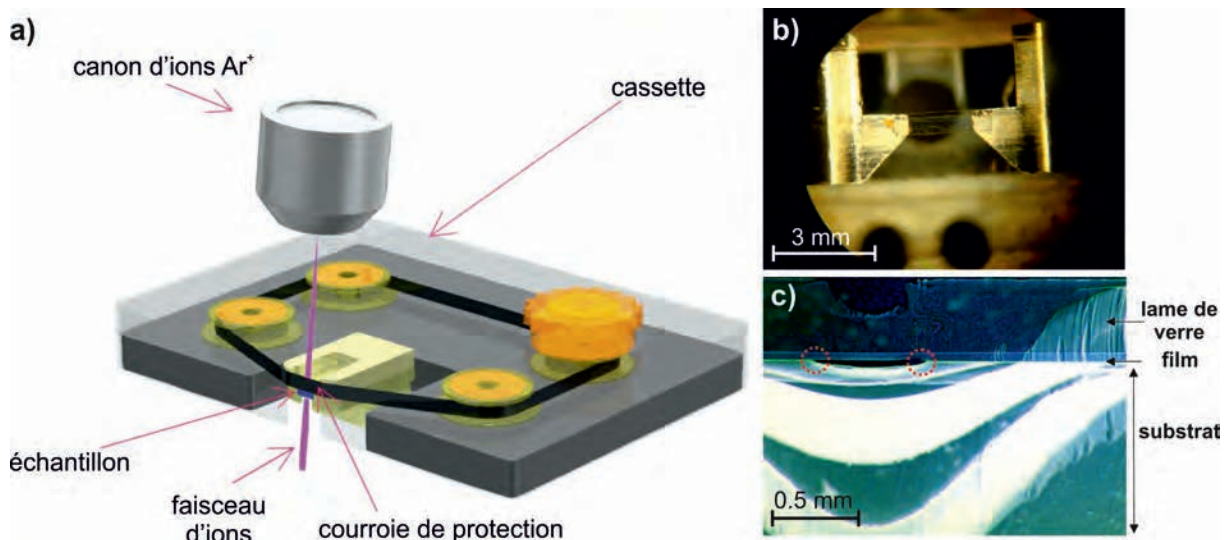


FIGURE 4.5 – a) Schéma du fonctionnement de l'amincisseur ionique (JEOL). b) Coupe amincie mécaniquement collée sur le support de l'amincisseur ionique. c) Image de la coupe transversale après l'amincissement ionique. Les zones entourées en rouges sont celles qui sont susceptibles d'être observables au MET.

rotation du goniomètre, la dérive de l'échantillon est corrigée en passant en mode image sans modifier la taille ou l'intensité du faisceau pour s'assurer que tous les clichés sont enregistrés dans les mêmes conditions d'illumination. De cette façon, il y a très peu de lumière en mode image et il est bien plus difficile de repérer le domaine du film sélectionné et de corriger sa dérive. La durée d'acquisition d'un jeu de données d'une centaine de clichés est d'environ 90 minutes sur ce type d'échantillon. Toutes les collectes ont été réalisées en sélectionnant la zone d'intérêt avec le diaphragme de sélection d'aire le plus petit dont dispose le microscope (200 nm avec le JEOL 2010 et 220 nm au FEI Tecnai).

Les données notées $\text{CaTiO}_3\text{-1}$ ont été obtenues sur un film de 450 nm dans les zones suivantes (Figure 4.6a) :

- s : sur le substrat,
- a : dans les premiers 200 nm du film,
- b : zone comprise entre 350 et 450 nm située directement au dessus de la zone a.

Les données notées $\text{CaTiO}_3\text{-2}$ sont celles obtenues sur un film de 185 nm (Figure 4.6 b). $\text{PrVO}_3\text{-1}$ correspond au film gratté et $\text{PrVO}_3\text{-2}$ à un film de 45 nm. Un jeu de données a également été enregistré sur un cristal de CaTiO_3 maclé provenant d'un échantillon pulvérulent. Pour LaVO_3 , des données ont été collectées sur le film et sur un cristal maclé. Les paramètres d'acquisitions PEDT sont résumés dans les Tableaux 4.2 (CaTiO_3) et 4.3

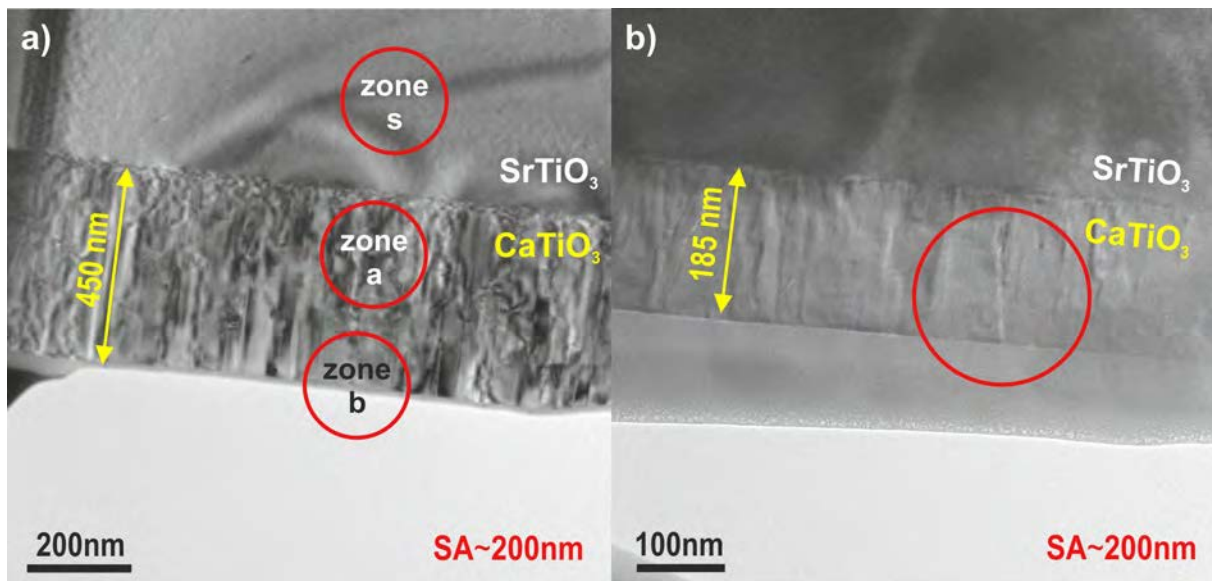


FIGURE 4.6 – Images des films CaTiO_3 -1 et 2 déposés sur SrTiO_3 de : a) 450 nm d'épaisseur et b) 185 nm d'épaisseur. Les zones entourées en rouges correspondent aux zones sélectionnées par le diaphragme de sélection d'aire pour les acquisitions PEDT.

(PrVO_3 et LaVO_3).

4.3.3 CaTiO_3 déposé sur SrTiO_3

Nous avons choisi de débiter l'étude structurale avec un film très épais de $\text{CaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. En faisant ce choix, nous désirons savoir si les données PEDT (résolution et affinement) sont suffisamment précises pour détecter une évolution de la structure entre la zone a située plus proche de l'interface film-substrat et la zone b située à l'extrémité du film. La structure de la zone b est attendue relaxée étant donné l'épaisseur du film étudié (450 nm). Bien évidemment, la taille du diaphragme utilisé permettra d'obtenir des structures moyennées sur l'épaisseur considérée et les 200 « premiers » nanomètres représentent déjà une épaisseur suffisante pour la relaxation du film. Un autre jeu de données PEDT provient d'un film de 185 nm d'épaisseur. Le choix de films épais permet entre autre, d'offrir suffisamment de liberté pendant l'acquisition pour s'affranchir de la contribution du substrat.

Avant d'aller plus loin, il est nécessaire de définir ce qui sera appelé déformation de la structure pendant ce chapitre. Il y a deux façons de se situer pour décrire l'influence du substrat sur la structure du composé déposé. La première consiste à définir la déformation comme l'écart de la structure du composé déposé par rapport au matériau massif de

TABLEAU 4.2 – Détails expérimentaux des données PEDT de CaTiO_3 -1, 2 et sur un cristal de CaTiO_3 maclé. Les réflexions collectées et indépendantes sont observées lorsque $I > 3\sigma(I)$. Les nombres de réflexions correspondent aux domaines I et II combinés. La complétude est évaluée dans le SG $Pnma$

données PEDT	CaTiO ₃ -1a	CaTiO ₃ -1b	CaTiO ₃ -2	CaTiO ₃
	[10-210] nm	[350-450] nm	[10-185] nm	massif maclé
Nb. de clichés	116	107	91	48
Gamme angulaire [deg]	99	89,4	80	47
Pas [deg]	0,85	0,83	0,88	1
Angle de précession [deg]	1,2	1,2	1,2	2,0
Zone sélectionnée [nm ²]	200 x 200			220x220
Tension d'accélération [kV]	200			300
Mode de diffraction	Sélection d'aire			
Résolution [$\sin\theta/\lambda$]	0,7	0,7	0,70	0,72
Complétude [%] domaine I	71,9	75,0	65,0	42,7
Complétude [%] domaine II	93,0	74,4	65,0	72
Complétude [%] I + II	100	100	97,6	86,9
$N_{(obs)/(all)}$ collec. (cin.) I+II	2419/3299	1975/2745	1399/2326	784/1166
$N_{(obs)/(all)}$ indep. (cin.) I+II	401/444	366/418	309/400	227/282
$N_{(obs)/(all)}$ collec. (dyn.) I+II	5796/8451	4880/7902	3282/6655	1572/2946

référence à cause de l'influence du substrat. C'est la description la communément utilisée dans la communauté des films minces. Dans ce cas, plus on se situera proche de l'interface film-substrat plus la structure sera contrainte et dite déformée. La seconde possibilité sera d'évaluer la déformation en fonction de l'amplitude des rotations des octaèdres. Dans ce chapitre, nous avons choisi d'utiliser la première description.

Paramètres de maille et relation d'épitaxie

Les premières caractérisations ont été réalisées par des méthodes conventionnelles de microscopie électronique sur un film de 65 nm d'épaisseur. Grâce à l'imagerie haute résolution couplée à la diffraction électronique, nous pouvons constater que la croissance du film de CaTiO_3 se fait en colonnes (Figure 4.7) avec la présence de deux domaines majoritaires notés I et II dont la largeur est d'une soixantaine de nanomètres environ. A partir de l'image haute résolution et de clichés de diffraction SAED il est possible de déterminer les relations d'épitaxie, mais dans notre cas, nous avons préféré utiliser les

TABLEAU 4.3 – Détails expérimentaux des données PEDT pour PrVO_3 -1 et 2 et sur un film et un cristal maclé de LaVO_3 . Les réflexions collectées et indépendantes sont observées lorsque $I > 3\sigma(I)$. Les nombres de réflexions correspondent aux domaines I et II combinés. La complétude des données est évaluée dans le SG $Pnma$.

données PEDT	PrVO_3 -1	PrVO_3 -2	LaVO_3	LaVO_3
	[0-185] nm	45 nm	[50-200] nm	cristal maclé
Nb. de clichés	108	108	64	56
Gamme angulaire [deg]	94,8	92,7	63	55
Pas [deg]	0,88	0,85	1,0	1,0
Angle de précession [deg]	1,2	1,4	1,2	1,2
Zone sélectionnée [nm^2]	200 x 200			220 x 220
Tension d'accélération [kV]	200			300
Mode de diffraction	Sélection d'aire			
Résolution [$\sin\theta/\lambda$]	0,75	0,70	0,70	0,70
Complétude [%] domaine I	77,5	72,1	51,2	62,0
Complétude [%] domaine II	80,4	99,5	66,5	64,7
Complétude [%] I + II	100	100	95,1	97,5
$N_{(obs)/(all)}$ collec. (cin.) I+II	1526/2371	2232/2579	1209/1885	1965/2022
$N_{(obs)/(all)}$ indep. (cin.) I+II	239/243	281/346	274/380	459/462
$N_{(obs)/(all)}$ collec. (dyn.) I+II	2998/6621	5557/7245	3262/4613	4321/4637

données PEDT qui donnent une meilleure vue d'ensemble du réseau réciproque. De cette façon, des données ont été enregistrées à la fois sur les zones a et b du film CaTiO_3 -1 mais également sur la zone correspondant au substrat (Figure 4.6 a). Pour ces trois zones le repère du microscope reste le même et les réseaux réciproques reconstruits pour chaque zone peuvent directement être comparés. Le pic associé au CaTiO_3 sur le diagramme DRX du film CaTiO_3 -1 indique un paramètre hors du plan de 3,8144 Å.

Il apparait clairement qu'avec la PEDT, nous ne seront pas limité par le nombre de réflexions. En effet, après environ 90 minutes d'acquisition pour chaque jeu de données, le nombre de réflexions collectées est supérieur à 1000 avec l'intégration cinématique (Tableau 4.2) (zone a : 2419 et zone b : 1975) et à 2000 avec l'intégration dynamique.

Les données acquises sur le substrat SrTiO_3 nous ont permis dans un premier temps de calibrer la longueur de caméra de façon à avoir les paramètres de maille les plus précis possibles (Tableau 4.4). Les données CaTiO_3 -1 des zones a et b ont été indexées dans une maille orthorhombique de paramètres $a \sim a_p\sqrt{2}$, $b \sim 2a_p$, $c \sim a_p\sqrt{2}$ dont les valeurs sont indiquées dans le Tableau 4.4. Le choix d'une maille orthorhombique n'exclut pas

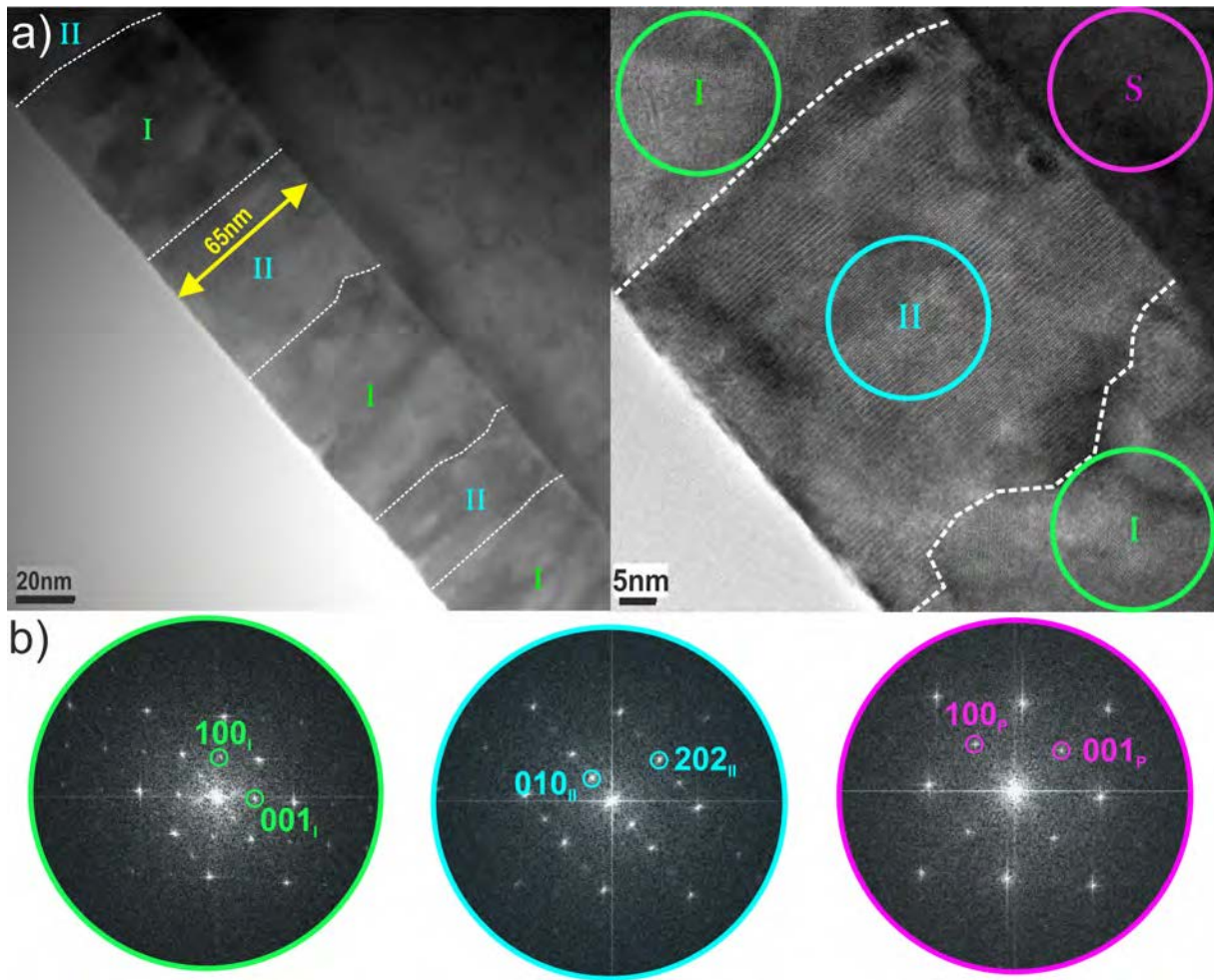


FIGURE 4.7 – a) Image d'un film de $\text{CaTiO}_3 / \text{SrTiO}_3$ de 65 nm d'épaisseur. Les domaines colonnaires d'environ 60 nm sont délimités par les pointillés. b) Agrandissement du film dans une zone où les deux domaines majoritaires notés I et II sont indiqués. Les transformées de Fourier sont associés aux domaines I (vert), II(bleu) et au substrat (rose). L'indexation des réflexions est faite dans une maille orthorhombique pour les domaines I et II et dans la maille perovskite pour le substrat.

la possibilité d'une déformation monoclinique du film au niveau de l'interface, mais la précision des angles observés à partir des données PEDT ne permet pas de détecter une telle déformation. Une légère évolution des paramètres de maille est néanmoins identifiable de la zone a vers la zone b. Les mesures PEDT montrent une augmentation significative du paramètre b dans la zone la plus proche de l'interface film-substrat avec de façon concomitante des paramètres a et c qui apparaissent quasiment identiques dans la zone a (compte tenu de la précision des paramètres PEDT).

En combinant les images HRTEM et les données PEDT, nous avons pu déterminer avec précision les relations d'épitaxie. Sur la transformée de Fourier (TF) issue du domaine

TABLEAU 4.4 – Paramètres de maille issus des données PEDT sur le film CaTiO₃-1/SrTiO₃

		a_p [Å]	$2a_p$ [Å]	$a_p\sqrt{2}$ [Å]	V [Å ³]
Substrat référence	SrTiO ₃ ($Pm\bar{3}m$)	3,9052(10)	7,8106(10)	5,5229(10)	59,56(0)
Substrat PEDT	SrTiO ₃ ($Pm\bar{3}m$)	3,9050(7)	7,8100(14)	5,5225(10)	59,55(1)
		a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Film CaTiO ₃	zone a	5,438(1)	7,691(4)	5,426(1)	226,94(1)
	zone b	5,435(1)	7,656(4)	5,405(1)	224,95(1)
Massif référence	CaTiO ₃ ($Pnma$)	5,4458(3)	7,6453(4)	5,3829(3)	224,1(0)

noté I sur la Figure 4.7, le motif de diffraction est caractéristique du plan (010)* d'une perovskite orthorhombique $a_p\sqrt{2} \times 2a_p \times a_p\sqrt{2}$ avec la présence de réflexions 100 et 001. Les réflexions associées à la TF du domaine II sont reliées aux réflexions 010 et 202. A partir des données PEDT, les sections du réseau réciproque ont été générées pour les zones a et b du film CaTiO₃-1 et pour le substrat suivant : la direction perpendiculaire à la coupe transversale (selon l'axe z du microscope) et suivant la normale au plan du substrat (selon l'axe x du microscope) (Figure 4.8). L'exploitation de ces coupes permet de confirmer l'orientation des deux domaines majoritaires (I et II) retrouvés de façon identique dans les zones a et b. Deux autres domaines minoritaires sont présents mais pour l'analyse structurale, seuls les domaines suivants seront exploités :

- un domaine majoritaire noté I associé aux réflexions les plus intenses (domaine indéxé en vert sur la Figure 4.8). Il correspond à une croissance suivant l'axe [001] du substrat, selon la direction [101] du film indéxé dans une maille $a \sim a_p\sqrt{2}$, $b \sim 2a_p$, $c \sim a_p\sqrt{2}$. Autrement dit, la direction $\mathbf{b} \sim 2a_p$ du film suivant $2a_p$ du substrat.
- un second domaine II correspond lui aussi à une direction de croissance [101] et l'axe \mathbf{b} de CaTiO₃ suivant $2a_p$ du substrat mais il est orienté à 90° par rapport au domaine I par une rotation autour de la direction [101] du film (Figure 4.8).

Ces deux domaines sont ceux qui sont retrouvés majoritairement sur l'ensemble des zones du film (Figure 4.7 a). Cependant, le diaphragme de sélection d'aire utilisé pour l'acquisition est plus étendu qu'un domaine seul (~ 60 nm) et sur chaque jeu de données, il y a la présence des deux contributions mais également celles des domaines minoritaires correspondant à l'axe \mathbf{b} du film hors du plan du substrat.

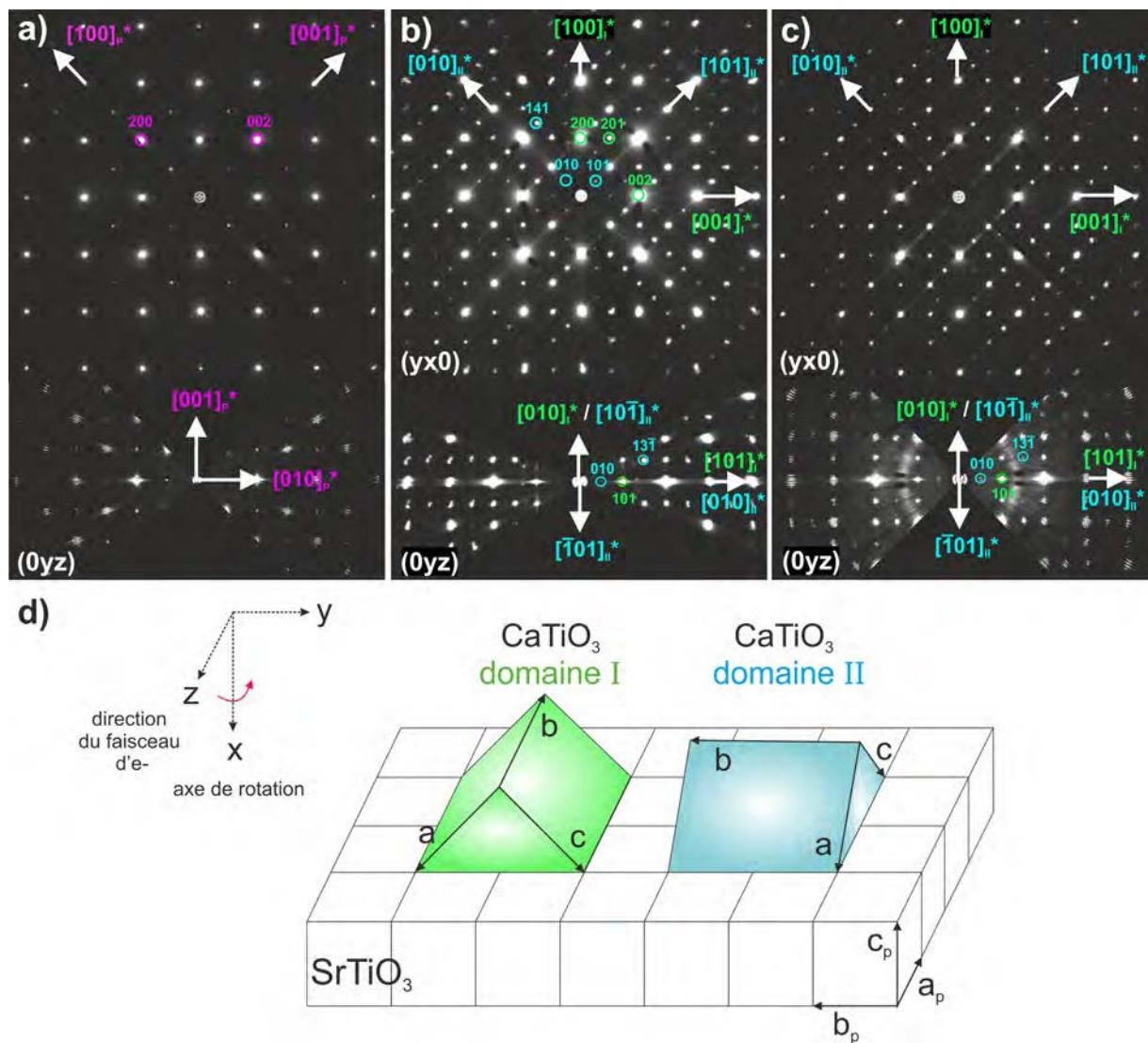


FIGURE 4.8 – Sections du réseau réciproque suivant l'axe z et suivant l'axe x dans le repère du microscope au niveau : a) du substrat, b) de la zone a du film et, c) de la zone b du film CaTiO_3 -1. d) Schéma des deux domaines majoritaires I et II du film CaTiO_3 déposé sur SrTiO_3 ($Pm\bar{3}m$). Le repère du microscope est indiqué par rapport à la coupe transversale de l'échantillon.

Résolution et affinement structural

En raison de la présence des domaines, il a été difficile d'étudier la symétrie du film CaTiO_3 -1 à partir des sections reconstruites du réseau réciproque et de savoir si le groupe d'espace $Pnma$ du composé massif correspondant est conservé ou non. L'analyse s'est faite en se basant principalement sur les sections du domaine majoritaire I (réflexions les plus intenses), normalement moins affectées que celles du domaine II pour les zones a et b. Dans le cas de la zone a, indexée avec le domaine I il apparaît que les directions a et c sont très difficiles à différencier, en particulier dans la zone la plus proche du substrat où les

paramètres a et c sont très proches. Par rapport au CaTiO_3 massif $Pnma$, sur les sections $(0kl)^*$ et $(h0l)^*$ (Figure 4.9) du film, il semble qu'il y ait conservation des conditions d'extinctions sur les axes telles que : $h = 2n$ sur $h00$, $l = 2n$ sur $00l$ et $k = 2n$ sur $0k0$. Le plan $(h0l)^*$ n'apporte pas de condition supplémentaire, ce qui est en accord avec un miroir m orthogonal à \mathbf{b} . En revanche, les conditions $k + l = 2n$ sur $(0kl)^*$ et $h = 2n$ sur $(hk0)^*$ sont en partie masquées par la présence de réflexions associées au domaine II et à celles des domaines minoritaires. Des études DRX déjà réalisées sur les films de PrVO_3 et LaVO_3 [167] ont mis en évidence l'existence d'une faible distorsion monoclinique et la possibilité de décrire le film dans un groupe $P2_1/m$. Dans notre cas le film CaTiO_3 est plus contraint que ceux de PrVO_3 et LaVO_3 (désaccords paramétriques plus élevés) et il possède les mêmes relations d'épitaxie. Ces informations laissent suspecter une possible distorsion monoclinique pour le film CaTiO_3 bien que la précision des analyses PEDT (paramètres et symétrie) ne permettent ni de rejeter, ni de confirmer cette hypothèse.

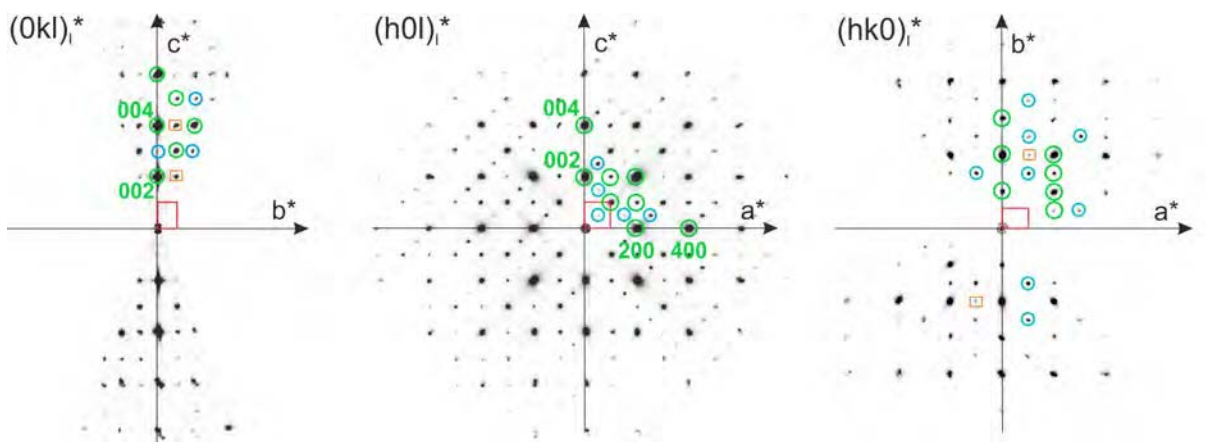


FIGURE 4.9 – Sections reconstruites du réseau réciproque à partir du domaine majoritaire I de la zone a du film CaTiO_3 -1. Les réflexions en vert sont celles autorisées par le SG $Pnma$ pour le domaine I. Les bleues sont les réflexions non autorisées par le SG mais qui sont dûes au domaines II. Les réflexions encadrées en oranges sont celles qui ne peuvent s'expliquer que par un autre domaine minoritaire.

Pour les étapes de résolution et d'affinement, nous avons décidé de conserver le groupe $Pnma$ pour les deux domaines I et II car la majorité des réflexions qui violent les conditions de ce groupe d'espace s'expliquent principalement par la présence du domaine II orienté à 90° . D'autre part, les tests avec un groupe d'espace $P2_1/m$ ont montré que les paramètres structuraux sont dégradés de façon significative (distances O-O $< 2,6 \text{ \AA}$ ou $> 3 \text{ \AA}$). La raison est que les réflexions supplémentaires qui sont prises en compte par le groupe

$P2_1/m$ appartiennent en majorité au domaine II et ont des intensités du même ordre de grandeur que celles du domaine I. Les réflexions qui ne sont pas indexées par l'un des domaines I ou II proviennent des domaines minoritaires orientés avec l'axe \mathbf{b} hors du plan du substrat. La différenciation entre les directions \mathbf{a} et \mathbf{c} de la zone a a été faite pendant l'importation des données et la recherche de groupe d'espace dans le logiciel JANA2006 en choisissant la combinaison d'axes qui donnait le plus petit $R_{interne}$.

L'étape de résolution structurale (SUPERFLIP) a été d'abord réalisée séparément pour les domaines I et II mais les résultats ne permettaient pas d'obtenir un modèle complet et précis. En observant les cartes de potentiels (Figure 4.10 a), l'existence de domaines atomiques cationiques allongés suivant une direction particulière est caractéristique de données incomplètes (voir complétudes du Tableau 4.2) et les domaines associés à l'oxygène sont difficilement identifiables, en particulier pour l'oxygène qui forme les plans carrés autour du Ti (O1) (Figure 4.10 a). Pour améliorer la complétude des données, les domaines I et II ont alors été combinés. La fusion des données paraît raisonnable car ces domaines ont la même direction de croissance [101] sur le substrat. Autrement dit, les structures des deux domaines subissent les mêmes contraintes et on peut donc supposer qu'elles sont équivalentes. De plus, le domaine II, bien que moins présent que le I dans les zones a et b sélectionnées, est non négligeable. Ce choix permet d'obtenir environ 400 réflexions indépendantes significatives pour la zone a et 366 pour la zone b avec des jeux de données complets. Après combinaison, que ce soit pour les zones a ou b , les solutions initiales permettent une description complète de la structure (Figure 4.10 b).

Les modèles obtenus ont été affinés à partir des données PEDT dans le SG $Pnma$ en suivant les procédures cinématique et dynamique décrites au chapitre précédent. Pour l'affinement dynamique, les données ont été réintégrées avec les paramètres d'intégration suivant : $g^{max}(integration) = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$, $S_g^{max}(integration) = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$. Les axes de zones étant affinés séparément pendant l'affinement dynamique, toutes les réflexions collectées sont considérées comme indépendantes. Cela représentent plus de 5700 réflexions pour la zone a et 4880 pour la zone b avant la sélection des réflexions. Les paramètres de sélection appliqués pour les affinements dynamiques des données CaTiO_3 sont résumés dans le Tableau 4.5. Ils ont été choisis en accord avec les tests réalisés dans le chapitre précédent. De cette façon, le paramètre principal de sélection des réflexions R_{Sg}^{max} a été fixé pour assurer plus de 10 fois le nombre de paramètres affinés. Le nombre de paramètres

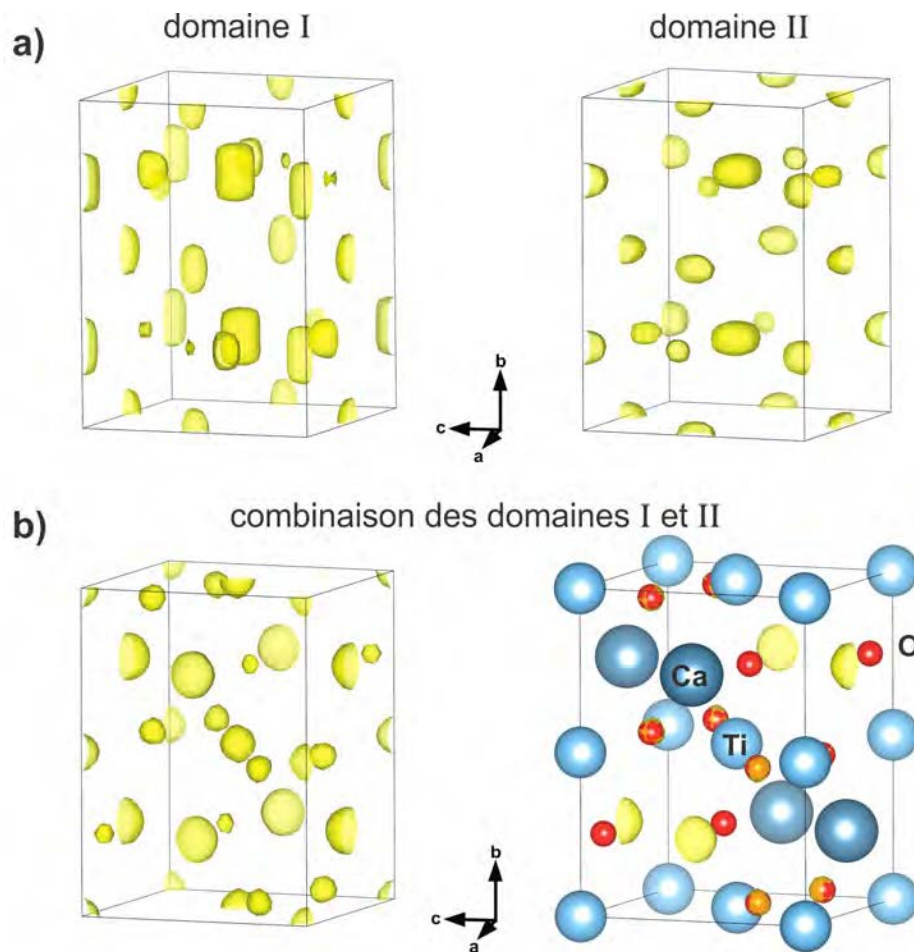


FIGURE 4.10 – a) Cartes de potentiels électrostatiques obtenues pour les domaines I et II après la procédure de résolution structurale du CaTiO_{3-1} de la zone a. b) Résultat de la procédure de résolution structurale après combinaison des données des domaines I et II : carte de potentiel à gauche et modèle superposée à droite.

affinés (Tableau 4.6) correspond à la somme des 12 paramètres structuraux, de l'épaisseur moyenne de l'échantillon et du nombre de clichés utilisés pour l'affinement.

Les résultats des affinements pour les zones a et b de CaTiO_{3-1} sont répertoriés dans le Tableau 4.6. Les valeurs de Δ sont les distances entre les atomes du modèle affiné dans le groupe $Pnma$ et ceux de la structure du composé massif (Tableau B.2). L'écart moyen (ADRA) a été calculé à partir de deux « références » : la structure CaTiO_3 déterminée sur monocristal [150] (ADRA_{RX}) et la structure équivalente du substrat dans une maille $a_p\sqrt{2} \times 2a_p \times a_p\sqrt{2}$ (ADRA_S). La comparaison avec le substrat permet de savoir si les structures obtenues vont dans le sens attendu compte tenu que le composé est en tension sur le substrat, à savoir une déformation induite par le substrat qui diminuerait l'amplitude des rotations des octaèdres décrites ici par les angles Ti-O-Ti (Tableau 4.6 et Figure 4.11).

TABLEAU 4.5 – Paramètres de sélection sur les réflexions appliqués aux données PEDT sur CaTiO_3 -1, 2 et sur un cristal maclé dans le groupe d'espace $Pnma$. Les paramètres communs sont $g^{max}(\text{matrix}) = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$; $S_g^{max}(\text{data}) = \text{infini}$; $N_{step} = 128$ et, $S_g^{max}(\text{matrix}) = 0,01 \text{ \AA}$.

	$R_{S_g}^{max}(\text{data})$	épaisseur affinée [\AA]	$N_{obs/all}$
CaTiO ₃ -1 zone a (I)	0,3	423(5)	947/1426
CaTiO ₃ -1 zone a (II)	0,3	416(5)	959/1695
CaTiO ₃ -1 zone b (I)	0,4	244(7)	862/1527
CaTiO ₃ -1 zone b (II)	0,4	262(7)	824/1454
CaTiO ₃ -2 (I)	0,45	257(8)	1050/2287
CaTiO ₃ -2 (II)	0,45	267(8)	955/1795
CaTiO ₃ -maclé (I)	0,55	482(4)	846/2066
CaTiO ₃ -maclé (II)	0,80	487(5)	221/306

La même procédure a été appliquée sur le film de 185 nm d'épaisseur (Tableau 4.7).

Malgré la présence de domaines, les résultats des affinements cinématiques et dynamiques semblent satisfaisants. D'une part, les facteurs R diminuent de façon très significative en allant de l'affinement cinématique au dynamique. D'autre part, les affinements réalisés sans imposer de contrainte sur le modèle (distances ou angles), permettent d'obtenir des structures cohérentes avec la chimie de ces composés : $d(O - O) \sim 2,75 \pm 0,05 \text{ \AA}$; $d(Ti - O) \sim 1,95 \pm 0,05 \text{ \AA}$ et $d(Ca - O) \sim 2,65 \pm 0,25 \text{ \AA}$. Les facteurs de déplacement atomique isotropiques et anisotropiques ont également pu être affinés et sont positivement définis. Sur ce type d'échantillon avec des domaines, les résultats des affinements cinématiques et dynamiques sont très proches. Ils sont bien plus proches que dans le cas des composés pulvérulents où les distances moyennes par rapport au composé de référence étaient bien différentes en allant du cinématique ($ADRA_{moyen} = 0,05 \text{ \AA}$) au dynamique ($ADRA_{moyen} = 0,013 \text{ \AA}$). Dans le cas des films, les ADRA cinématique et dynamique des zones a et b ou 2 sont quasiment identiques.

L'évolution des structures des zones a, b (CaTiO_3 -1) et du CaTiO_3 -2 peut être décrite avec les valeurs de $ADRA_{RX}$ et $ADRA_S$ et les valeurs des angles Ti-O-Ti CaTiO_3 -1 (Tableau 4.6) :

— zone a : $ADRA_{RX} = 0,1037(25) \text{ \AA}$ et $ADRA_S = 0,2430(28) \text{ \AA}$ (Tableau 4.6).

— zone b : $ADRA_{RX} = 0,0680(37) \text{ \AA}$ et $ADRA_S = 0,2780(39) \text{ \AA}$ (Tableau 4.6).

TABLEAU 4.6 – Résultats des affinements cinématique et dynamique (ADP aniso) pour les zones a et b du film $\text{CaTiO}_3\text{-1}$ dans le groupe d'espace $Pnma$. Les angles Ti-O-Ti sont ceux des structures affinées sans correction.

zone	$\text{CaTiO}_3\text{-1}$ zone a		$\text{CaTiO}_3\text{-1}$ zone b		Référence
	Cin	Dyn.	Cin	Dyn.	RX
$\Delta(\text{Ca})_{RX}$ [Å]	0,068(6)	0,0861(14)	0,046(8)	0,070(2)	-
$\Delta(\text{O-1})_{RX}$ [Å]	0,103(10)	0,119(2)	0,072(11)	0,077(4)	-
$\Delta(\text{O-2})_{RX}$ [Å]	0,114(13)	0,106(4)	0,114(15)	0,057(5)	-
ADRA_{RX} [Å]	0,095(10)	0,104(3)	0,077(11)	0,068(4)	0
ADRA_S [Å]	0,247(10)	0,243(3)	0,261(12)	0,278(4)	0,3381
ADP(aniso)	D	D	D	D	-
Nref. <i>obs/all</i>	402/444	1906/3121	367/418	1686/2881	-
Nparam.	12	192	12	158	-
R_{obs}	25,62	13,79	25,37	17,36	-
wR_{all}	32,09	16,01	32,37	19,88	-
Ti-O-Ti $_{(010)}$	161,6(6)°	162,1(2)°	160,1(6)°	159,0(3)°	155,72(8)°
Ti-O-Ti $_{(100)/(001)}$	162,4(8)°	161,7(2)°	162,5(9)°	159,5(2)°	156,68(9)°

TABLEAU 4.7 – Résultats des affinements cinématique et dynamique (ADP aniso) pour le film $\text{CaTiO}_3\text{-2}$ et le composé CaTiO_3 maclé dans le groupe d'espace $Pnma$.

zone	$\text{CaTiO}_3\text{-2}$		CaTiO_3 (maclé)		Référence
	Cin	Dyn.	Cin	Dyn. (ADP _{iso})	RX
$\Delta(\text{Ca})_{RX}$ [Å]	0,064(8)	0,070(2)	0,050(13)	0,066(3)	-
$\Delta(\text{O-1})_{RX}$ [Å]	0,129(11)	0,136(5)	0,127(20)	0,084(5)	-
$\Delta(\text{O-2})_{RX}$ [Å]	0,119(17)	0,111(6)	0,020(30)	0,046(7)	-
ADRA_{RX} [Å]	0,104(12)	0,106(4)	0,066(21)	0,066(5)	0
ADRA_S [Å]	0,241(13)	0,237(5)	0,348(22)	0,283(5)	0,3381
ADP(aniso)	D	D	$\text{ND}_{\text{Ti:O}_2}$	ND_{Ti}	-
Nref. <i>obs/all</i>	309/400	2005/4082	210/282	1067/2372	-
Nparam.	12	189	12	89	-
R_{obs}	24,54	19,91	27,50	13,42	-
wR_{all}	32,46	23,15	30,80	15,75	-
Ti-O-Ti $_{(010)}$	162,1(8)°	163,2(4)°	154(1)°	159,8(3)°	155,72(8)°
Ti-O-Ti $_{(100)/(001)}$	162,7(3)°	161,7(2)°	157(1)°	158,2(3)°	156,68(9)°

La zone a, plus proche de l'interface est plus déformée ce qui se traduit par des angles Ti-O-Ti plus grands que ceux de la zone b et une distance moyenne par rapport au substrat plus faible. Les angles obtenus à partir de la procédure dynamique sont de $162,1(2)^\circ$ autour de $[010]$ et $161,7(2)^\circ$ autour de $[100]$ et $[001]$ pour la zone a et, de $159,0(3)^\circ$ et $159,5(2)^\circ$ pour la zone b (Figure 4.11). Dans le composé massif, ces angles sont respectivement de $155,72(8)^\circ$ et $156,68(9)^\circ$. Cette tendance semble se confirmer lorsque l'on compare ce résultat à celui obtenu pour le film de 185 nm (CaTiO_3 -2) dont les résultats sont très proches de ceux de la zone a, mais avec une déformation qui semble un peu plus prononcée (Tableau 4.6). Les atomes de la zone a et b sont éloignés de $\Delta(Ca) = 0,017(2)\text{\AA}$, $\Delta(O1) = 0,048(5)\text{\AA}$ et $\Delta(O2) = 0,049(6)\text{\AA}$. La déformation observée à partir des affinements dynamiques va dans le sens d'une diminution de l'amplitude des rotations d'octaèdres en allant vers l'interface.

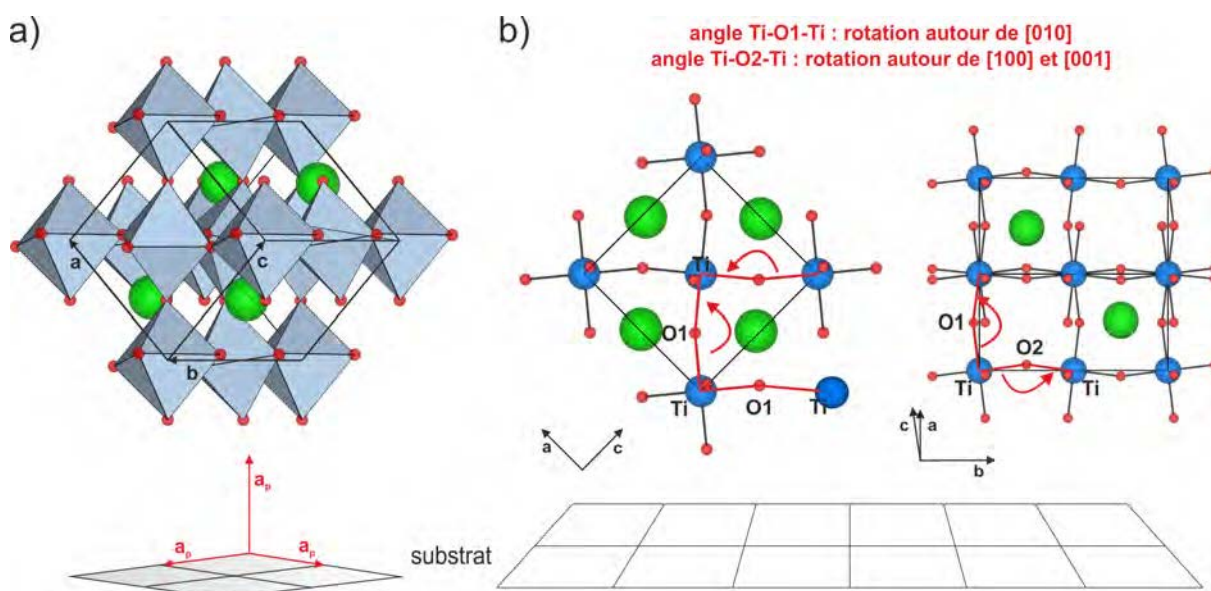


FIGURE 4.11 – a) Schéma représentant l'orientation du film de CaTiO_3 sur SrTiO_3 . b) Représentation des deux angles de rotations Ti-O-Ti de la structure. L'angle Ti-O1-Ti décrit la rotation autour de la direction $[010]$ du film et l'angle Ti-O2-Ti celle autour des directions $[100]$ et $[001]$.

L'exemple de films CaTiO_3 déposés sur SrTiO_3 , montre que les données PEDT permettent dans un premier temps de résoudre la structure de films minces et dans un second temps d'affiner le modèle initial en incluant les paramètres de déplacement atomique anisotrope. Bien que la procédure dynamique fonctionne dans le cas de données maclées, il est important de se demander à quel point les résultats obtenus sont fiables. L'affinement

semble assez précis pour rendre compte d'une évolution des déformations entre la zone a et la zone b situées à des distances différentes de l'interface. En revanche, il n'est pas possible d'ignorer la présence de domaines maclés et leur influence sur les positions obtenues. L'indice le plus important que les structures affinées sont faussées est la grande déformation observée pour la zone b située au delà de 350 nm de l'interface film-substrat. A cette distance de l'interface la structure est attendue davantage relaxée et donc plus proche du composé CaTiO_3 massif. Pendant nos acquisitions, il n'a pas été possible d'obtenir des tailles de sonde plus petites compatibles avec les réglages de la précession. Aucun jeu de données sans domaine, ou présentant moins de domaines n'a pu être enregistré. De plus, le développement actuel de la procédure d'affinement dynamique ne permet pas encore d'introduire de relations de macles. Dans l'optique d'évaluer l'influence des domaines sur la structure obtenue après affinement (dynamique ou cinématique) nous avons décidé d'utiliser des données provenant d'un cristal maclé de CaTiO_3 . De cette façon, nous nous retrouvons dans le cas de figure où la structure attendue est connue et nous tenterons d'évaluer de façon qualitative l'erreur due à l'utilisation de données maclées.

Influence des domaines orientés

Le cristal maclé sélectionné présente les mêmes domaines que le film étudié. Ces domaines sont orientés à 90° l'un de l'autre par une rotation autour de l'axe $[101]$ de la perovskite $Pnma$. En raison du faible nombre de clichés enregistrés (microscope FEI Tecnai), la complétude des données est très basse mais peut être augmentée en combinant les deux domaines. Les résultats des affinements sont présentés dans le Tableau 4.7 et les paramètres de sélection des réflexions sont indiqués dans le Tableau 4.5.

La première observation est que la structure du cristal maclé est relativement éloignée de celle attendue avec un $ADRA_{RX} = 0,066(5)$ Å. Dans le chapitre précédent, pour CaTiO_3 la valeur de ADRA moyenne était inférieure à $0,015$ Å et même dans le cas de jeux de données moins complet, cette différence n'excédait pas $0,02$ Å. La seconde observation est que les déformations obtenues sont très proches de celles observées pour la zone b. Si on compare les paramètres de cette zone avec ceux du cristal maclé, les écarts suivants sont observés : $\Delta(\text{Ca}) = 0,008(4)$ Å, $\Delta(\text{O1}) = 0,021(8)$ Å, $\Delta(\text{O2}) = 0,029(9)$ Å et $ADRA = 0,019(7)$ Å. En comparant l'écart entre leurs paramètres de positions atomiques, on se rend compte qu'ils sont peu ou pas significatifs (Tableau 4.8). Ce résultat confirme d'une

part que les domaines ont bien une influence sur les paramètres de position obtenus et d'autre part, que la structure de la zone b doit être en réalité bien plus proche de celle du CaTiO_3 massif et donc relaxée. Le fait que des réflexions initialement faibles pour un domaine donné se retrouvent bien plus intenses avec la présence de l'autre domaine fausse les résultats en surévaluant les déformations réelles et en donnant l'impression que les structures tendent davantage vers celle du substrat. Les déformations de la structure observées dans la zone b semblent ainsi majoritairement dues à la présence des domaines et très peu ou pas à l'influence du substrat.

Pour essayer d'aller plus loin dans l'analyse structurale et se rapprocher des structures réelles, nous avons décidé d'utiliser le composé maclé pour soustraire l'erreur induite par les domaines sur les résultats des affinements afin de ne conserver que la déformation due au substrat. Pour cela, les paramètres structuraux obtenus après affinement dynamique du composé maclé ont été comparés à ceux du composé massif de référence. Les déviations par rapport à la position de référence sont notés $\Delta x/a$, $\Delta y/b$ et $\Delta z/c$ pour chaque atome de la maille (Tableau 4.8 et Figure 4.12). Les écarts obtenus entre le CaTiO_3 maclé et le CaTiO_3 massif sont considérés comme représentatifs de l'influence des domaines sur la structure, en négligeant l'erreur possible due à la faible complétude des données. Les mêmes comparaisons entre le CaTiO_3 massif et les films ont été réalisées (Tableau 4.8). De cette façon, nous pouvons proposer une correction en soustrayant la contribution des domaines (= écarts observés entre le CaTiO_3 massif et le CaTiO_3 maclé) et espérer tendre vers la déformation réelle induite par le substrat (Tableau 4.8 et C.1). Les nouvelles déformations des octaèdres sont déduites des structures corrigées (dynamique) et les résultats pour les angles Ti-O-Ti sont :

- CaTiO_3 -1 zone a : $\text{Ti-O-Ti}_{[010]} = 158,2(3)^\circ$; $\text{Ti-O-Ti}_{[100]/[001]} = 159,3(4)^\circ$ et $\text{ADRA}_{RX} = 0,044(18) \text{ \AA}$.
- CaTiO_3 -1 zone b : $\text{Ti-O-Ti}_{[010]} = 156,9(3)^\circ$; $\text{Ti-O-Ti}_{[100]/[001]} = 156,8(5)^\circ$ et $\text{ADRA}_{RX} = 0,0193(18) \text{ \AA}$.
- CaTiO_3 -2 : $\text{Ti-O-Ti}_{[010]} = 159,9(3)^\circ$; $\text{Ti-O-Ti}_{[100]/[001]} = 159,6(4)^\circ$ et $\text{ADRA}_{RX} = 0,0519(18) \text{ \AA}$.

Ces valeurs indiquent pour CaTiO_3 -1 zone a et CaTiO_3 -2 que, lorsque le composé CaTiO_3 est mis en tension sur le substrat de SrTiO_3 (avec l'axe **b** parallèle au paramètre $2a_p$ du substrat) les rotations des octaèdres sont moins prononcées que dans le massif que

TABLEAU 4.8 – Ecart entre les positions atomiques affinées (dynamique) et le composé massif.

Ca			O1			O2		
positions	x/a	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	z/c	z/c
CaTiO ₃ <i>RX</i>	0,46398(6)	0,99324(7)	0,7112(2)	0,0371(2)	0,7892(2)	0,5162(2)	0,4286(3)	0,4286(3)
Ecart	$\Delta x/a$	$\Delta z/c$	$\Delta x/a$	$\Delta y/b$	$\Delta z/c$	$\Delta x/a$	$\Delta z/c$	$\Delta z/c$
sans correction								
CaTiO ₃ maclé	+0,0131(7)	-0,00062(5)	+0,0122(10)	-0,0026(6)	-0,0100(10)	-0,0077(15)	+0,0069(12)	+0,0069(12)
zone a	+0,0158(3)	+0,0015(3)	+0,0139(4)	-0,0058(4)	-0,0143(4)	-0,0128(6)	+0,0168(7)	+0,0168(7)
zone b	+0,0128(4)	+0,0004(4)	+0,0088(7)	-0,0015(8)	-0,0104(7)	-0,0070(9)	+0,0099(10)	+0,0099(10)
CaTiO ₃ -2	+0,0130(5)	+0,0019(5)	+0,0142(10)	-0,0095(9)	-0,0157(9)	-0,0130(14)	+0,0177(11)	+0,0177(11)
avec corrections								
zone a	+0,0027(7)	+0,0021(7)	+0,0018(10)	-0,0032(6)	-0,0043(10)	-0,0051(15)	+0,0098(12)	+0,0098(12)
zone b	+0,0003(7)	+0,0010(10)	+0,0034(10)	-0,0011(8)	-0,0004(10)	-0,0008(15)	+0,0030(12)	+0,0030(12)
CaTiO ₃ -2	+0,0002(7)	+0,0025(10)	+0,0020(10)	-0,0069(9)	0,0058(10)	-0,0053(15)	+0,0108(13)	+0,0108(13)
La			O1			O2		
positions	x/a	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	z/c	z/c
CaTiO ₃ <i>RX</i>	0,0295(4)	0,9951(8)	0,2831(6)	0,0387(4)	0,7168(6)	0,4880(6)	0,0707(10)	0,0707(10)
Ecart	$\Delta x/a$	$\Delta z/c$	$\Delta x/a$	$\Delta y/b$	$\Delta z/c$	$\Delta x/a$	$\Delta z/c$	$\Delta z/c$
sans correction								
LaVO ₃ maclé	-0,0143(2)	-0,0028(3)	-0,0128(7)	+0,0058(8)	+0,0114(11)	+0,0048(12)	-0,0043(18)	-0,0043(18)
film	-0,01570(30)	+0,0016(3)	-0,0136(14)	-0,0130(9)	+0,0131(14)	+0,0089(16)	-0,0156(12)	-0,0156(12)
avec corrections								
film corrigé	-0,0014(3)	+0,0039(5)	-0,0008(14)	-0,0188(9)	+0,0016(14)	+0,0041(16)	-0,0113(18)	-0,0113(18)

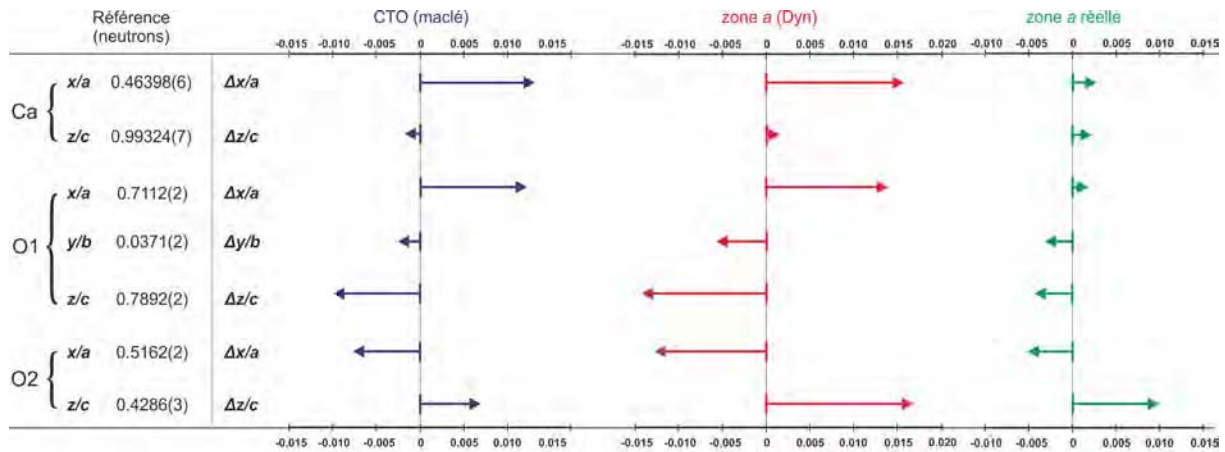


FIGURE 4.12 – Schéma du principe des corrections appliquées aux positions atomiques à partir des déviations observées sur le composé CaTiO_3 massif maclé. L'exemple utilisé est la détermination des paramètres structuraux réels de la zone a du film initialement obtenus après l'affinement dynamique ($Pnma$). Les écarts par rapport aux positions atomiques du composé de référence [150] sont exprimés par les valeurs de Δ .

ce soit autour de la direction $[010]$ ou autour de $[101]$. Après correction, la structure de CaTiO_{3-1} zone b apparaît relaxée et non significativement différente de celle du composé massif. Rappelons que ces résultats sont « moyennés » sur une zone de 200 nm d'épaisseur. Nos analyses PEDT cinématique, dynamique et « dynamique+corrections » montrent toutes que, dans nos films épais (CaTiO_{3-2} : 185 nm) ou très épais (CaTiO_{3-1} : 450 nm), la structure de CaTiO_3 est finalement peu différente du massif. Ce résultat n'est pas très surprenant mais on peut toutefois noter que les différences observées dans la structure fine de nos 3 cas étudiés vont dans le sens attendu. Le film le plus déformé par le substrat est CaTiO_{3-2} suivi de près par CaTiO_{3-1} zone a alors que le film CaTiO_{3-1} zone b apparaît relaxé. Dans les deux premiers cas, notre analyse structurale indique que la tension appliquée sur les films de CaTiO_3 tend à augmenter les angles Ti-O-Ti (Figure 4.11) ce qui est attendu si l'on veut bien considérer les octaèdres TiO_6 comme des corps rigides.

4.3.4 Cas limite d'un film très fin de PrVO_3 déposé sur SrTiO_3

Dans l'exemple précédent, les films étudiés étaient suffisamment épais pour que la procédure d'acquisition ne soit pas limitée par la taille du diaphragme de sélection d'aire. Dans l'exemple présenté ici, le film de PrVO_{3-2} déposé sur SrTiO_3 ne fait que 45 nm. Une coupe transversale de ce film a été préparée par FIB. Cette préparation nécessite

l'ajout d'une couche protectrice constituée de nanoparticules de platine à l'extrémité du film qui donne un signal très intense en diffraction. De cette façon, pendant l'acquisition de données PEDT sur cette préparation avec le diaphragme de 200 nm il n'a pas été possible d'éviter à la fois les contributions du substrat et celle de la couche protectrice (Figure 4.13).

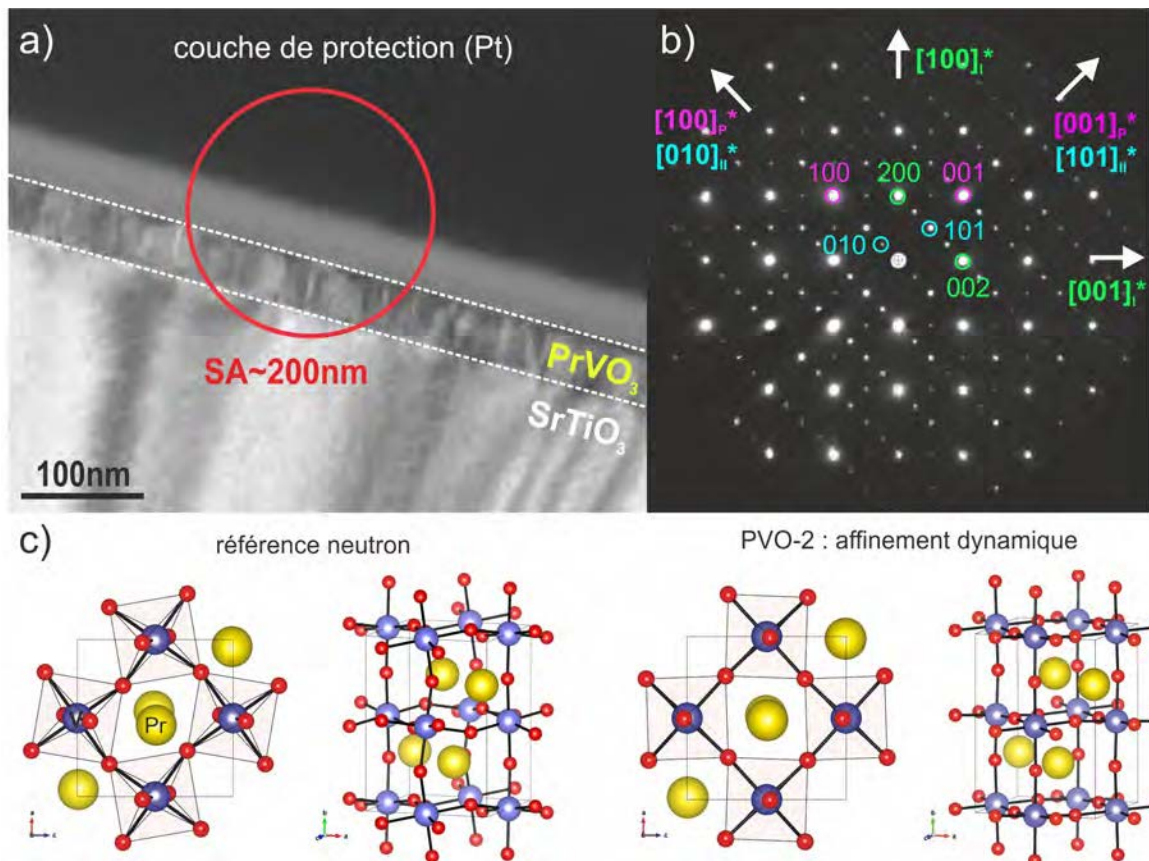


FIGURE 4.13 – a) Image de la coupe transversale de $\text{PrVO}_3\text{-2}$ (45nm) déposé sur SrTiO_3 . Le cercle rouge montre la zone sélectionnée pour l'acquisition PEDT. b) Section $(h0l)^*$ du réseau réciproque. c) Représentations des structures de référence et affinée pour $\text{PrVO}_3\text{-2}$.

La contribution du substrat dans les clichés n'empêche pas de déterminer les paramètres de maille du film (Tableau 4.9) et les relations d'épitaxie qui sont les mêmes que celles observées pour CaTiO_3 . A savoir, une croissance selon la direction $[101]$ pour un composé indéxé dans une maille orthorhombique de paramètres $a \sim a_p\sqrt{2}$, $b \sim 2a_p$, $c \sim a_p\sqrt{2}$, avec l'axe $\mathbf{b} = 2a_p$ dans le plan du substrat et où les domaines I et II sont orientés par rotation de 90° autour de l'axe $[101]$ du film. Ces relations sont déduites des sections reconstruites du réseau réciproque à partir des données PEDT dont la section $(h0l)^*$ du domaine I est présenté sur la Figure 4.13 b. Dans la zone sélectionnée par le

diaphragme SA, seuls deux domaines sont visibles. De la même façon que pour les données CaTiO_3 , les données des domaines I et II ont été combinées de façon à avoir un jeu de données complet (Table 4.3). A partir de la procédure d'intégration cinématique, 2232 réflexions significatives ont été collectées dont 281 sont indépendantes.

La solution de l'algorithme de charge flipping présentée sous la forme d'une carte de potentiel, permet de décrire toutes les positions atomiques (Figure 4.14). Cependant, la contribution du substrat dans les clichés de diffraction est déjà détectable car ce premier modèle semble très proche d'une perovskite sans rotation d'octaèdres.

TABLEAU 4.9 – Paramètres de maille issus des données PEDT sur les films PrVO_3 -1 et 2 déposés sur SrTiO_3 . Les valeurs indiquées sont les valeurs moyennées sur les domaines I et II.

		a_p [Å]	$2a_p$ [Å]	$a_p\sqrt{2}$ [Å]	V [Å ³]
Substrat	SrTiO_3 ($Pm\bar{3}m$)	3,9052(10)	7,8106(10)	5,5229(10)	59,56
		a[Å]	b[Å]	c[Å]	V [Å ³]
	Film PrVO_3-2	5,538(10)	7,813(14)	5,513(4)	238,52
	Film PrVO_3-1	5,5234(19)	7,7844(56)	5,5286(21)	237,67
	PrVO_3 référence neutron	5,5606(2)	7,7771(3)	5,4856(2)	237,23

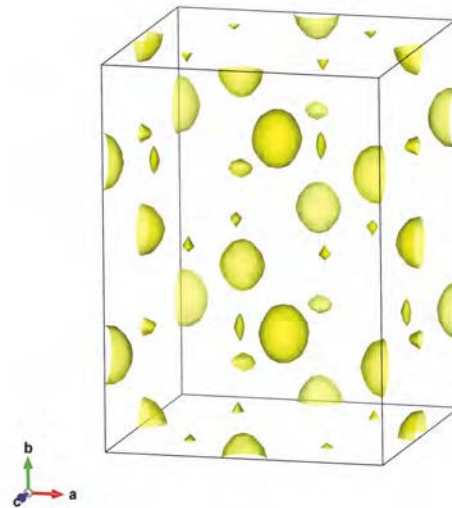


FIGURE 4.14 – Carte de potentiel électrostatique en 3 dimensions du PVO-2 après combinaison des données relatives aux domaines I et II.

Dans le cas présent d'un film très mince, tandis que la procédure de résolution permet de déterminer un modèle malgré la forte contribution du substrat, les procédures d'affine-

ment cinématique et dynamique ne mènent pas à de bons résultats (Table 4.10). Cela se traduit de plusieurs façons. Premièrement l'affinement dynamique n'améliore pas de façon significative les valeurs des facteurs de reliabilité. Or, même si il arrive que les facteurs R restent élevés avec l'affinement dynamique, ils sont attendus bien meilleurs qu'avec l'affinement cinématique. Deuxièmement, les facteurs de déplacement atomiques (isotropiques) sont fortement négatifs pour les 4 atomes indépendants de la maille. Enfin, bien que les distances interatomiques soient cohérentes, le modèle affiné est plus proche d'une perovskite non déformée avec $ADRA_{(substrat)} = 0,1910(50) \text{ \AA}$, $ADRA_{(neutron)} = 0,4823(55) \text{ \AA}$ et des angles V-O-V proches de 180° . Ces résultats paraissent peu probables car les désaccords paramétriques entre le PrVO_3 et SrTiO_3 semblent trop faibles pour engendrer de telles déformations moyennes sur une épaisseur de 45 nm ($S_{a/ap\sqrt{2}} = 0,68 \%$; $S_{b/2ap} \sim -0,43 \%$; $S_{c/ap\sqrt{2}} = -0,68 \%$). Ces mauvais résultats ne sont pas surprenants mais ils illustrent les limites techniques que nous pouvons rencontrer pour collecter des données de bonne qualité sur des films très fins. L'étape de préparation peut être limitante si la couche protectrice (préparation FIB) donne un signal parasite trop intense. Pour éviter ce problème, la taille de sonde peut être diminuée en faisant des acquisitions en micro/nano diffraction mais l'équipement dont nous disposons au laboratoire ne permet pas de coupler la précession avec des angles suffisants (ϕ au moins 1°) et ce mode de diffraction.

Pour les échantillons fins, une des possibilités dont nous disposons et de préparer les coupes par la procédure mécanique puis ionique (voir section 4.3.1) afin de s'affranchir de la couche protectrice et de pouvoir placer le diaphragme SA de façon à limiter la contribution du substrat. L'autre possibilité est de faire les acquisitions sur des morceaux de film obtenus par grattage après avoir vérifié par analyse EDS l'absence du substrat dans la zone sélectionnée (Figure 4.15). Les données PEDT enregistrées sur le film PrVO_3 -1 gratté ont permis de collecter un nombre suffisant de réflexions (voir Table 4.3) pour déterminer un modèle structural complet et pour l'affiner. Les paramètres d'affinement sont indiqués dans le Tableau 4.11, les résultats d'affinement dans le Tableau 4.10 et la structure dans le Tableau 4.12. En l'absence de la contribution du substrat l'affinement dynamique améliore significativement les valeurs des facteurs R. L'écart moyen étant d'environ $0,071(4) \text{ \AA}$, la structure finale présente une déviation faible par rapport au composé massif de référence. Les angles V-O-V sont de $154,82(4)^\circ$ autour des directions $[100]/[001]$ et $154,42(3)^\circ$ autour de la direction $[010]$. De façon surprenante, c'est la position du Pr qui

semble la plus affectée dans ce film tandis que les positions oxygène ne sont éloignés que de 0,06 Å de celles du composé massif. Ce résultat semble plus cohérent que celui obtenu pour PrVO₃₋₂. En revanche, en l'absence de composé maclé de référence il est impossible d'évaluer la contribution des domaines et celle du substrat. Si la présence de domaines peut entraîner une différence de l'ordre de 0,068(4) Å pour la zone b du film CaTiO₃, la différence du même ordre de grandeur observée ici suggère que la structure du film doit être encore moins déformée que l'indique l'écart de 0,071(4) Å. L'absence de substrat dans le fragment de film sélectionné pourrait être à l'origine d'un relâchement des contraintes. Si la préparation des film par grattage peut être une solution rapide pour déterminer la structure inconnue d'un film, l'absence du substrat rend ce type de données peu adaptée pour l'affinement.

TABLEAU 4.10 – Résultats d'affinements cinématique et dynamique pour les film PrVO₃₋₁ et PrVO₃₋₂ dans le groupe d'espace *Pnma*

zone	PrVO ₃₋₂		PrVO ₃₋₁		Référence neutron
	Cin	Dyn. (ADP _{iso})	Cin	Dyn. (ADP _{aniso})	
$\Delta(\text{Pr})_{\text{neutron}}$ [Å]	0,423(6)	0,423(3)	0,082(6)	0,091(1)	-
$\Delta(\text{O-1})_{\text{neutron}}$ [Å]	0,547(15)	0,547(5)	0,088(18)	0,071(5)	-
$\Delta(\text{O-2})_{\text{neutron}}$ [Å]	0,477(40)	0,477(7)	0,075(19)	0,050(5)	-
ADRA _{neutron} [Å]	0,483(20)	0,482(6)	0,082(14)	0,071(4)	0
ADRA _S [Å]	0,192(13)	0,191(5)	0,370(15)	0,348(5)	0,3963
ADP	ND	ND	D	D	-
Nref. <i>obs/all</i>	268/346	2908/6033	369/373	2546/3384	-
Nparam.	12	229	12	219	-
<i>R</i> _{obs}	32,10	30,20	28,73	15,37	-
<i>wR</i> _{all}	38,97	33,86	38,42	18,45	-
V-O-V ₍₀₁₀₎	163(1)°	172,2(3)°	155(1)°	154,4(3)°	152,62(9)°
V-O-V _{(100)/(001)}	168(1)°	173,4(4)°	151(1)°	154,8(4)°	152,32(12)°

4.3.5 Retour sur LaVO₃ / SrTiO₃

La structure des films de LaVO₃ déposés sur SrTiO₃ a déjà fait l'objet d'études par DRX [166, 167]. Dans une récente publication de H. Rotella et al, (2015) [167], une étude par PEDT est venue compléter ces analyses DRX. Notamment un affinement PEDT

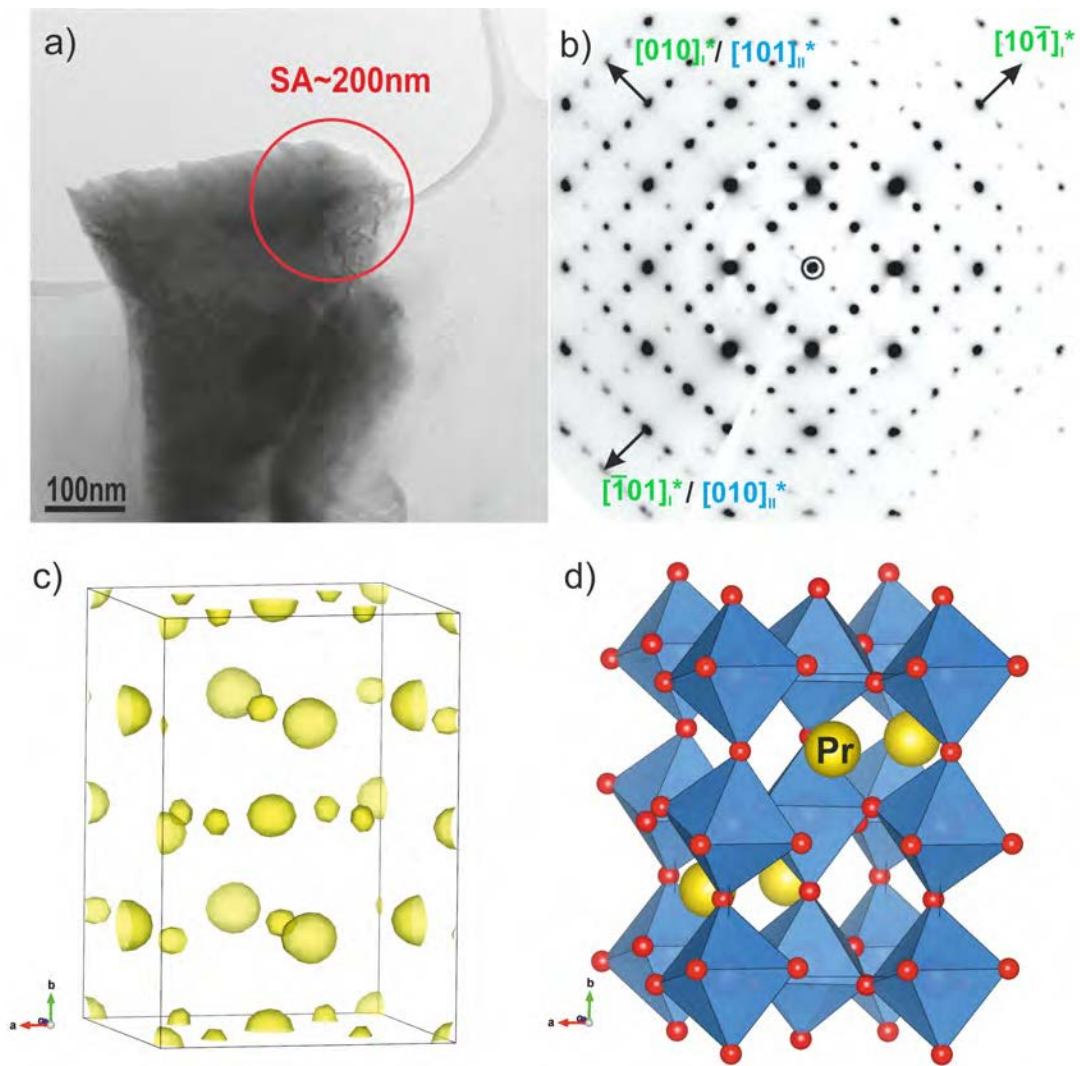


FIGURE 4.15 – a) Image du film gratté de $\text{PrVO}_3\text{-1}$ sélectionnée pour l’acquisition PEDT. b) Section du réseau réciproque reconstruite avec l’indéxation des deux domaines majoritaires notés I et II. c) Carte de potentiel obtenue après la procédure de charge-flipping. d) Structure affinée (PEDT dynamique).

cinématique dans les groupes d’espace $Pnma$ et $P2_1/m$ ont été proposés à partir des données extraites d’un seul domaine majoritaire. Dans cette dernière partie, les données PEDT acquises sur le film de LaVO_3 de 200 nm d’épaisseur seront retravaillées à la lumière des apports de l’affinement dynamique et en combinant les domaines majoritaires (Figure 4.16). L’analyse des données sera concentrée sur l’affinement du modèle structural car l’analyse des paramètres de maille, des relations d’épitaxie et la détermination des domaines orientés ont déjà été réalisées [166,167]. Les films de LaVO_3 possèdent les mêmes caractéristiques que PrVO_3 et CaTiO_3 en terme de relation d’épitaxie et de présence de domaines. La différence notable réside dans la taille bien plus petite des domaines (< 10

TABLEAU 4.11 – Paramètres de sélection sur les réflexions appliqués aux données PEDT pour les films PrVO_3 -1 et 2. Les paramètres communs sont $g^{max}(\text{matrix}) = 1,8 \text{ \AA}^{-1}$; $S_g^{max}(\text{data}) = \text{infini}$; $N_{step} = 128$ et, $S_g^{max}(\text{matrix}) = 0,01 \text{ \AA}$.

	$R_{Sg}^{max}(\text{data})$	épaisseur affinée [\AA]	$N_{obs/all}$
PrVO ₃ -1 domaine I	0,55	483(5)	1498/2777
PrVO ₃ -1 domaine II	0,60	496(6)	1410/3256
PrVO ₃ -1 domaine I	0,3	236(6)	1276/1705
PrVO ₃ -1 domaine II	0,3	234(4)	1270/1679

TABLEAU 4.12 – Paramètres structuraux du film PrVO_3 déposé sur SrTiO_3 provenant de l'affinement dynamique

	paramètre	Pr	V	O1	O2
film PVO-1	x/a	0,4716 (2)	0,5	0,7195(8)	0,0104(10)
	y/b	0,25	0	0,0436(6)	0,25
	z /c	0,9919(3)	0,5	0,7908(9)	0,0794(12)
	Uiso[\AA^3]	0,0171(21)	0,0115(27)	0,0215(40)	0,0187(39)

nm) [166,167]. Des données PEDT enregistrées sur un cristal maclé permettront d'évaluer les déformations induites par la présence de domaines.

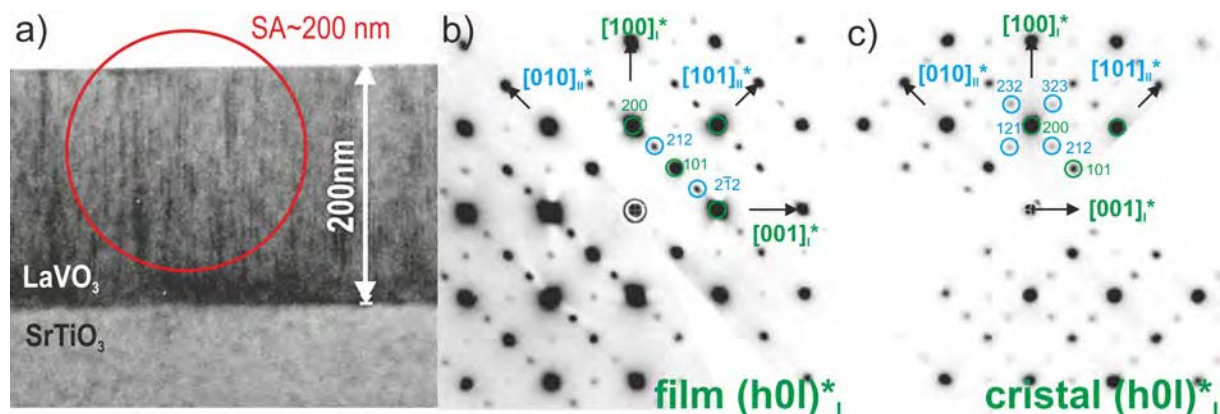


FIGURE 4.16 – a) Image du film de LaVO_3 pour l'acquisition selon la vue (00z) dans le repère du microscope. b) Section du réseau réciproque reconstruite de cette zone avec l'indexation des deux domaines majoritaires notés I et II correspondant tous les deux à une maille orthorhombique, avec l'axe (b) dans le plan du substrat suivant le paramètre $2a_p$. c) Plan $(h0l)^*$ du domaine I pour le cristal maclé.

Le modèle structural a été affiné pour le film et pour le cristal maclé en $Pnma$ [180]

TABLEAU 4.13 – Paramètres de maille issus des données PEDT sur le film $\text{LaVO}_3/\text{SrTiO}_3$. Les valeurs indiquées sont les valeurs moyennes des domaines I et II.

	\mathbf{a}_p [Å]	$2\mathbf{a}_p$ [Å]	$\mathbf{a}_p\sqrt{2}$ [Å]	V [Å ³]	β [°]
Substrat référence SrTiO_3 ($Pm\bar{3}m$)	3,9052(10)	7,8106(10)	5,5229(10)	59,56	90
	\mathbf{a} [Å]	\mathbf{b} [Å]	\mathbf{c} [Å]	V [Å ³]	β [°]
Film LaVO_3	5,550(3)	7,811(11)	5,548(2)	240,48	89,70(3)
LaVO_3 ($P2_1/m$) [167]	5,554(3)	7,810(4)	5,555(5)		89,45(9)
LaVO_3 référence neutron	5,5493(1)	7,8432(2)	5,5552(1)	241,79	90

et $P2_1/m$ [166]. Dans chaque cas, les deux domaines majoritaires ont été combinés. Les paramètres de sélection des réflexions sont :

- pour le cristal maclé : $R_{Sg}^{max} = 0,2$ pour chaque domaine ; $S_g^{max}(data) = \textit{infini}$; $g^{max}(matrix) = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$; $N_{step} = 100$ et, $S_g^{max}(matrix) = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$. Les épaisseurs affinées des domaines I et II sont 509(13) nm et 550(13) nm.
- pour le film : $R_{Sg}^{max} = 0,35$ (domaine I) et $R_{Sg}^{max} = 0,40$ (domaine II) ; $S_g^{max}(data) = \textit{infini}$; $g^{max}(matrix) = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$; $N_{step} = 100$ et, $S_g^{max}(matrix) = 0,01 \text{ \AA}^{-1}$. Les épaisseurs affinées des domaines I et II sont 200(5) nm et 191(5) nm en $Pnma$ et 205(5) nm et 200(5) nm en $P2_1m$.

Les résultats sont présentés dans les Tableaux 4.14 (SG $Pnma$) et 4.15 ($P2_1/m$). Des contraintes souples sur les distances O-O ont été ajoutées dans tous les affinements cinématiques. Dans la première partie du chapitre sur les données CaTiO_3 , la pertinence d'utiliser le groupe d'espace $P2_1/m$ pour affiner un modèle à partir de données maclées a été remise en cause. Dans le cas présent, la structure affinée dans le groupe $P2_1/m$ est plus déformée que celle affinée en $Pnma$ que ce soit avec les procédures cinématiques ou dynamiques. Les écarts entre les affinements dynamiques en $Pnma$ et $P2_1/m$ sont éloignées de $\Delta(La1) = 0,013 \text{ \AA}$, $\Delta(La2) = 0,010 \text{ \AA}$, $\Delta(O1 - 1) = 0,050 \text{ \AA}$, $\Delta(O1 - 2) = 0,080 \text{ \AA}$, $\Delta(O2 - 1) = 0,230 \text{ \AA}$ et $\Delta(O2 - 2) = 0,070 \text{ \AA}$. Les structures affinées dans le groupe $P2_1/m$ possèdent des distances O-O trop courtes (2,6 Å) et les plans carrés de O1 autour de l'atome de vanadium ont tendance à se déformer de façon anormale. Ces résultats confirment qu'en présence de domaines, il est difficile d'affiner les modèles dans le groupe $P2_1/m$ avec l'affinement dynamique sans appliquer de contraintes sur les distances O-O. En revanche, l'affinement cinématique semble légèrement moins affecté par

TABLEAU 4.14 – Résultats des affinements cinématique et dynamique pour le film LaVO_3 et pour le cristal maclé dans le groupe d'espace $Pnma$. Le résultat d'affinement cinématique dans la première colonne est celui qui a été publié et qui provient du domaine majoritaire I uniquement.

zone	LaVO ₃ [167]	LaVO ₃		LaVO ₃ maclé	
	Cin.	Cin.	Dyn. (ADP _{iso})	Cin	Dyn. (ADP _{aniso})
$\Delta(\text{La})_{\text{Bordet}}$ [Å]	0,095(4)	0,095(4)	0,0880(16)	0,066(5)	0,081(3)
$\Delta(\text{O-1})_{\text{Bordet}}$ [Å]	0,097(19)	0,092(18)	0,146(7)	0,081(11)	0,106(6)
$\Delta(\text{O-2})_{\text{Bordet}}$ [Å]	0,130(20)	0,104(20)	0,100(7)	0,042(13)	0,036(10)
ADRA _{Bordet} [Å]	0,107(14)	0,0970(14)	0,1113(52)	0,063(10)	0,074(6)
ADRA _S [Å]	0,238(25)	0,235(25)	0,212(5)	0,243(11)	0,283(7)
ADP	D	D	D	ND _{La,O2}	ND _{U11(V1)}
Nref, obs/all	139/139	274/380	1528/2825	459/462	1256/1304
Nparam,	12	12	113	12	123
R_{obs}	18,2	24,30	19,58	31,95	15,64
wR_{all}	20,9	30,70	23,47	40,10	20,55
Ti-O-Ti ₍₀₁₀₎	159,9(11)°	162(1)°	165,3(4)°	160,4(8)°	158,2(4)°
Ti-O-Ti _{(100)/(001)}	163,3(13)°	162(1)°	162,1(4)°	157,7(9)°	158,1(6)°

la présence des domaines d'autant que des contraintes ont été appliquées.

Concernant les données maclées, tout comme dans l'exemple du cristal de CaTiO_3 maclé, le cristal de LaVO_3 présente la même relation de macle que celle retrouvée dans le film (Figure 4.16 b et c). Après affinement, l'écart par rapport à la structure de référence [180] supposé entièrement dû à la présence des domaines est assez important étant donné la bonne complétude des données : $ADRA = 0.0743(63)$ Å. Cela se traduit par des modèles affinés en cinématique et en dynamique ($Pnma$ et $P2_1/m$) qui possèdent des rotations des octaèdres moins prononcées que celles attendues et donc des angles V-O-V trop élevés. Pour ce cristal maclé, les domaines sont équivalents en terme d'intensités des réflexions. Cela se traduit par le fait que pour un même paramètre de sélection $R_{Sg}^{max} = 0,2$, un nombre similaire de réflexions est sélectionné dans chaque domaine. Dans le SG $Pnma$ avec la procédure dynamique : $N_{\text{obs}}(I) = 674$, $N_{\text{obs}}(II) = 582$ et dans le SG $P2_1/m$ $N_{\text{obs}}(I) = 831$, $N_{\text{obs}}(II) = 784$). Le fait que le domaine II soit très présent accentue l'erreur commise sur les paramètres structuraux en $P2_1/m$. Pour cette raison, dans le cas du film, les déformations seront corrigées uniquement à partir des affinements dans le SG $Pnma$.

La procédure utilisée précédemment sur les données CaTiO_3 pour « corriger » les

TABLEAU 4.15 – Résultats des affinements cinématique et dynamique pour le film LaVO_3 et pour le cristal maclé dans le groupe d'espace $P2_1/m$. Le résultat de l'affinement cinématique de la première colonne est celui qui provient du domaine majoritaire.

zone	LaVO_3 [167]	LaVO_3		LaVO_3 maclé	
	Cin.	Cin.	Dyn. (ADP_{iso})	Cin	Dyn. (ADP_{aniso})
$\Delta(\text{La}1)_{Bordet}$ [\AA]	0,164(5)	0,179(6)	0,093(5)	0,035(5)	0,073(5)
$\Delta(\text{La}2)_{Bordet}$ [\AA]	0,051(9)	0,061(6)	0,096(6)	0,147(5)	0,089(5)
$\Delta(\text{O-1-1})_{Bordet}$ [\AA]	0,187(40)	0,08(3)	0,17(2)	0,16(2)	0,140(2)
$\Delta(\text{O-1-2})_{Bordet}$ [\AA]	0,093(40)	0,12(3)	0,12(3)	0,03(2)	0,070(2)
$\Delta(\text{O-2-1})_{Bordet}$ [\AA]	0,118(40)	0,09(3)	0,18(2)	0,22(2)	0,250(2)
$\Delta(\text{O-2-2})_{Bordet}$ [\AA]	0,1525(60)	0,16(3)	0,12(2)	0,10(2)	0,220(2)
$\text{ADRA}_{(n)}$ [\AA]	0,13(3)	0,115(22)	0,130(17)	0,115(4)	0,14(3)
$\text{ADRA}_{(substat)}$ [\AA]	0,2478(33)	0,249(22)	0,286(18)	0,2940(30)	0,291(30)
ADP	D	D	D	$\text{ND}_{\text{La}1, \text{O}2-2}$	D
Nref, <i>obs/all</i>	139/139	147/601	1474/2861	756/769	1615/1690
Nparam,	12	12	113	12	136
R_{obs}	14,9	23,63	20,02	27,25	17,78
wR_{all}	16,1	26,83	24,59	33,48	23,25
Ti-O1-1-Ti $_{(010)}$	160(2) $^\circ$	164(1) $^\circ$	166,8(7)$^\circ$	163(1) $^\circ$	159,4(5)$^\circ$
Ti-O1-2-Ti $_{(010)}$	164(2) $^\circ$	164(1) $^\circ$	161,3(7)$^\circ$	156(1) $^\circ$	158,5(6)$^\circ$
Ti-O2-1-Ti $_{(100)/(001)}$	168(2) $^\circ$	161(2) $^\circ$	150,3(8)$^\circ$	161(1) $^\circ$	160,2(6)$^\circ$
Ti-O2-2-Ti $_{(100)/(001)}$	168(2) $^\circ$	162(2) $^\circ$	162,6(6)$^\circ$	156(2) $^\circ$	160,2(7)$^\circ$

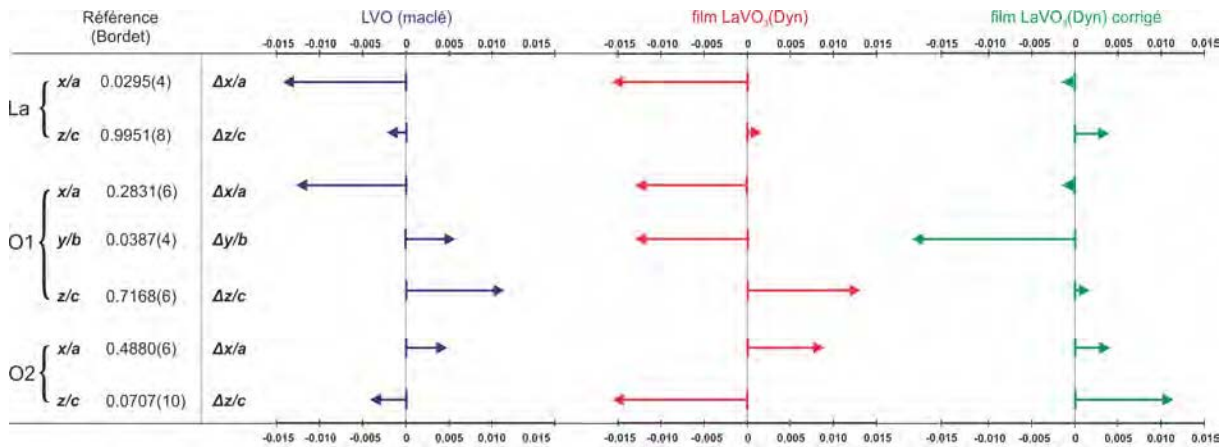


FIGURE 4.17 – Schéma des corrections appliquées aux positions atomiques du film de LaVO_3 à partir des déviations observées sur le composé massif maclé. Les paramètres proviennent de l'affinement dynamique ($Pnma$). Les écarts par rapport aux positions atomiques du composé de référence [150] sont exprimés par les valeurs de Δ .

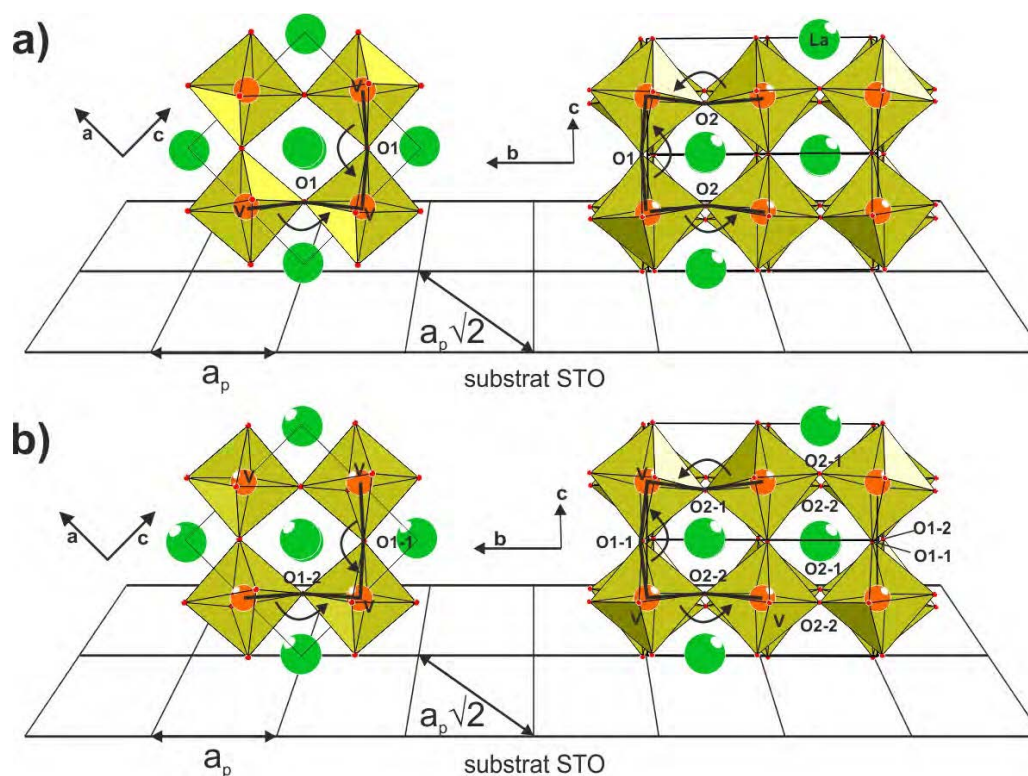


FIGURE 4.18 – Structures du film LaVO_3 affinées en a) $Pnma$ et b) $P2_1/m$.

paramètres de position est reproduite pour LaVO_3 en évaluant les écarts entre le modèle du film (Tableau 4.8) et celui du composé maclé (procédure dynamique en $Pnma$). La déformation réelle peut être approchée en « soustrayant » la contribution des domaines (Tableau 4.8 et Figure 4.17). Les paramètres structuraux corrigés et non corrigés du film sont indiqués dans le Tableau C.2. Les valeurs des angles V-O-V dans le cas des différents affinements sont répertoriés dans le Tableau 4.16. Les paramètres structuraux des affinements en $P2_1/m$ sont indiqués dans le Tableau C.3.

Les valeurs des angles V-O-V obtenues à partir des précédentes études DRX (Tableau 4.16) montrent une grande disparité dans les résultats. L'étude de 2012 [166], utilisant l'intensité de quelques réflexions exclusivement produites par le déplacement des oxygènes, donne des angles de $171,3(4,8)^\circ$ suivant $[010]$ et $156,6(4,4)^\circ$ suivant $[100]$ et $[001]$. Les angles déduits de l'étude de 2015 [167], basée sur l'affinement de la structure (SG $Pnma$) à partir d'une dizaine de réflexions uniquement, sont respectivement de $172(5)^\circ$ et $180(6)^\circ$. Ce second résultat correspond à une structure qui apparaît très déformée par le substrat conduisant à une absence de rotation autour de $[100]/[001]$. Pour des

TABLEAU 4.16 – Angles V-O-V du film LaVO_3 déposé sur SrTiO_3

	Angles V-O-V	[010]	[100]/[001]
Référence	Bordet et al. (Pnma) [180]	157,12(18)°	156,8(3)°
DRX	2012 (Pnma) [166]	171,3(4,8)°	156,6(4,4)°
	2015 (Pnma) [167]	172(5)°	180(6)°
PEDT cin.	Pnma domaine I [167]	159,9(11)°	163,3(12)°
	Pnma domaine I+II	161,6(11)°	161,9(12)°
	P2 ₁ /m domaine I [167]	O1-1 : 160(2)°	O2-1 : 168(2)°
		O1-2 : 164(2)°	O2-2 : 168(2)°
	P2 ₁ /m domaine I+II	O1-1 : 164(1)°	O2-1 : 161(2)°
O1-2 : 164(1)°		O2-2 : 161(2)°	
PEDT dyn.	Pnma domaine I+II	165,3(4)°	162,1(6)°
	Pnma domaine I+II corrigé	162,4(4)°	160,7(6)°
PEDT dyn.	P2 ₁ /m domaine I+II	O1-1 : 166,8(7)°	O2-1 : 150,3(8)°
		O1-2 : 162,3(7)°	O2-2 : 162,6(8)°

films minces de 100 nm⁽⁴⁾, ceci semble peu probable et en désaccord avec l'observation de réflexions signant la présence de rotations d'octaèdres en diffraction électronique. Le résultat obtenu en 2012 [166] sur l'estimation des angles V-O-V, en utilisant l'intensité des réflexions de diffraction exclusivement produites par le déplacement de l'oxygène, semble à ce titre plus cohérent pour la valeur des angles V-O2-V. L'augmentation de l'angle V-O1-V semble lui plus difficile à expliquer.

Les résultats PEDT *Pnma* conduisent à des résultats plus proches les uns des autres quelque soit le mode de calcul (cinématique, dynamique, dynamique + corrections) avec des angles V-O-V compris entre 160° et 165° c-à-d. à une légère augmentation par rapport à la structure du bulk (diminution de l'amplitude de rotation). Dans le cas d'un film en compression sur le substrat, comme LaVO_3 , on s'attend à voir une rotation des octaèdres accentuée dans le plan du substrat et, ici, diminué hors plan (si l'on considère que le paramètre hors plan est plus grand que celui du composé massif). Le problème est que en considérant le SG *Pnma* (Figure 4.18) il n'y a pas de distinction entre les angles dans

(4). Les études DRX et PEDT ont été effectuées, respectivement, sur des films de 100 et 200 nm.

le plan et hors plan. Les angles V-O2-V sont dans le plan et les angles V-O1-V sont à la fois dans et hors du plan. L'utilisation d'un groupe de symétrie plus basse comme $P2_1/m$ permet d'avoir cette distinction avec l'angle hors plan V-(O1-1)-V.

En $P2_1/m$, les affinements PEDT cinématique donnent des angles V-O-V proches des résultats obtenus en $Pnma$. En dynamique, la tendance attendue est observée à savoir que l'angle hors plan V-(O1-1)-V est plus grand que les trois autres dans le plan. Cependant, comme mentionné, la présence de domaines affecte la fiabilité des affinements dynamiques.

Que ce soit en DRX ou en PEDT, les résultats obtenus posent question. Ils semblent, en outre, difficilement interprétables sur la simple hypothèse que seul le substrat peut influencer sur la structure fine du film et sur l'amplitude des rotations des octaèdres. La microstructure du film, et notamment la présence de domaines, est également une source de contraintes internes dont le simple examen des désaccords paramétriques ne peut rendre compte. Aussi la présence de lacunes, notamment en oxygène, peut modifier les paramètres de la maille perovskite et donc le niveau de compression/tension du film.

4.4 Conclusions et Perceptives

L'analyse structurale de films minces épitaxiés présente à bien des égards, un challenge que ce soit en DRX ou en PEDT. Les acquisitions PEDT ont l'avantage de donner accès à un grand nombre de réflexions sur les échantillons de films minces. Grâce à ce type de données, il est possible de déterminer les paramètres de maille du composé avec une assez bonne précision en calibrant la longueur de caméra sur le substrat. Les relations d'épithaxie sont elles aussi plus faciles à déterminer grâce à la possibilité de reconstruire les réseaux réciproques du substrat et du film dans le même repère du microscope. Notons que ces informations peuvent être obtenues par DRX avec bien plus de précision et sans destruction de l'échantillon. Le nombre de réflexions accessibles en PEDT (supérieur à 1000 pour 90 min d'acquisition sur nos échantillons perovskite) est en revanche un réel avantage par rapport à la DRX en ce qui concerne la détermination structurale d'un film mince épithaxié. Bien que ne faisant pas l'objet de ce travail, la détermination de la structure d'un film mince de structure inconnue et complexe, peut être facilement réalisée par PEDT [61]. La contribution inévitable de domaines adjacents et parfois du substrat ne semble pas altérer les étapes de résolution structurale. On peut ici mettre en avant

la robustesse de la méthode de résolution structurale *ab-initio* par charge flipping, même avec des données de « faible qualité ». En revanche, concernant l'affinement dynamique, les résultats obtenus sur les cristaux maclés de CaTiO_3 , LaVO_3 et sur une des zones des films attendues relaxées nous prouvent que la présence de domaines influence les paramètres structuraux. De façon générale, la contribution des domaines mène à une surévaluation de la déformation réelle induite par le substrat. Dans le cas du composé CaTiO_3 , la précision sans correction que l'on peut attendre de l'affinement dynamique est de l'ordre de $0,065 \text{ \AA}$ et est légèrement supérieure pour le LaVO_3 ($\sim 0,07 \text{ \AA}$). Dans le cadre de ce travail, je propose une méthode pour évaluer qualitativement l'erreur commise sur les paramètres de position basée sur l'analyse de données acquises sur les cristaux maclés possédant les mêmes relations de macles que celles liant les domaines majoritaires des films. L'écart observé entre le composé massif maclé et la structure de référence est attribuée à l'influence des domaines et cette contribution est ensuite soustraite des résultats d'affinements dynamiques de façon à s'approcher de la déformation induite par le substrat seul. Cette méthode fait hypothèse que les contributions des deux domaines majoritaires sont équivalentes. Sans correction, les résultats pour les films CaTiO_3 , PrVO_3 et LaVO_3 représentent déjà une avancée considérable vers l'analyse structurale fine de films minces et la procédure d'affinement dynamique semble fonctionner. En incluant les corrections, la précision attendue est de l'ordre de $0,03 \text{ \AA}$. Cette valeur est la distance moyenne observée (ADRA) entre le cristal maclé et la structure de référence (massif). Une remarque peut être faite concernant la similitude des paramètres de position obtenus à partir des affinements cinématiques et dynamiques. Une explication potentielle consiste à dire qu'un échantillon maclé et donc imparfait, laisse moins de probabilité aux phénomènes de double diffraction. De ce fait, les données PEDT devraient être plus cinématiques que des données acquises sur un cristal parfait ce qui expliquerait les bons résultats observés pour les affinements cinématiques.

Actuellement, les limites de la PEDT pour l'analyse de films minces se situent premièrement dans l'acquisition des données. L'équipement dont nous disposons au CRISMAT ne permet pas d'utiliser la précession avec des angles suffisants ($> 1^\circ$) combiné à la micro diffraction. La taille minimale en sélection d'aire étant 200 nm , il est impossible de sélectionner un seul domaine pour l'acquisition d'un jeu de données. Dans le cas d'échantillons présentant de petits domaines (LaVO_3), il sera de toute façon difficile de s'affranchir de

travailler sur des domaines maclés. Dans le cas d'échantillons très minces comme cela a été illustré dans le cas du film de PrVO_3 de 45 nm d'épaisseur, il peut également être difficile d'éviter totalement la contribution du substrat. Si ces contraintes ne semblent pas faire obstacle à la détermination d'un modèle structural, elles représentent une vraie limitation pour l'affinement en menant à des structures très influencées par la contribution des domaines et substrat. Cela conduit à des valeurs de facteurs R qui restent anormalement élevées, à des facteurs de déplacement atomiques aberrants et quelque fois, à une procédure d'affinement qui ne converge pas après l'étape d'optimisation de l'orientation. Une solution au problème réside sans doute par un traitement plus rigoureux des macles pour déconvoluer les contributions, comme ce qui peut être fait pour les DRX. Ce traitement n'est pas encore possible avec la procédure dynamique. Le fait de traiter la contribution des domaines sera une étape importante pour pousser l'analyse structurale plus loin et notamment pour déterminer avec plus de fiabilité la symétrie du film. Dans le cas des films étudiés, cet aspect a été mis de côté en utilisant le groupe d'espace du composé massif qui permet de diminuer la présence de réflexions biaisées. D'autre part, la possibilité d'utiliser des sondes en faisceau parallèle plus petites dépend en partie de l'équipement et peut être améliorée avec l'utilisation d'un microscope équipé d'un canon à émission de champ (FEG) plutôt que ceux à émission thermoionique (LaB_6). Ce type de canon est en général couplé aux microscopes dédiés principalement à la spectroscopie et possédant une pièce à faible écartement. Ce désavantage peut être en partie compensé par l'utilisation d'un porte objet plus fin pour la tomographie permettant d'accéder à de grands angles d'inclinaisons.

Un autre point qui peut être évoqué est l'influence de la préparation de coupes transversales sur la structure du film observé. La plupart des méthodes font appel à un faisceaux de cations qui attaquent la surface de la coupe pour l'amincir et il arrive régulièrement que des zones se retrouvent amorphisées et endommagées. La méthode qui consiste à gratter la surface du film ne semble pas non plus être une méthode de choix pour l'analyse structurale fine de film car, en l'absence de substrat, le composé ne présente plus le même état de contrainte et donc plus la même structure.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Dans cette thèse, nous avons tout d'abord montré la possibilité de former une nouvelle famille de phases dérivées des phases d'Aurivillius pour une composition $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24} = \text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15} + \text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ avec $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ et Ba . Bien que possédant les mêmes motifs structuraux, ces nouveaux composés présentent des caractéristiques structurales différentes des phases d'Aurivillius classiques en raison de la présence d'une modulation incommensurable. A travers l'exemple du composé $A = \text{Ba}$, nous avons déterminé un modèle structural grâce à l'utilisation de données PEDT. Cette série a été décrite dans une maille monoclinique de paramètres $a \sim b \sim c \sim a_p\sqrt{2}$, $\beta \sim 90,5^\circ$ et un vecteur de modulation $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^* + \gamma\mathbf{c}^*$. A partir de l'analyse des sections du réseau réciproque, nous proposons un SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Ce modèle a permis de modéliser les diagrammes DRXP et DNP et de montrer l'existence d'une séquence d'empilement originale $|p=1|p=2|p=2|$. A partir des résultats des analyses EDS effectuées sur les composés de la série, nous nous sommes rendu compte que la forte déviation de composition obtenue, en particulier pour $A=\text{Ba}$, semble pouvoir être accommodée par la structure incommensurable de ces composés. En effet, malgré les fluctuations de compositions, les observations en diffraction électronique révèlent les mêmes caractéristiques structurales. Ces résultats nous ont amené à explorer le domaine d'existence de ces nouvelles phases en focalisant les recherches sur la zone comprise entre $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ et Bi_2WO_3 (Figure 2.29) en passant par $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. Nous avons alors constaté qu'il est possible de former des composés qui présentent les mêmes caractéristiques structurales que $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ sur une très large gamme de compositions comprises dans les systèmes A-Bi-Nb-O, notamment $A = \text{Ba}$, et Bi-W-Nb-O. A partir de l'analyse des diagrammes de diffraction DRXP et des données PEDT, le modèle établi pour $\text{ABi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ a été généralisé pour l'ensemble des composés. Les unités structurales constitutrices de ces phases, à savoir les blocs fluorine et les blocs perovskite, subissent des cisaillements périodiques conduisant à une structure en escalier pour s'accommoder des substitutions sur les sites A ou B des blocs perovskite. L'ajustement ce fait au niveau de la séquence d'empilement et de la longueur des terrasses liées, respectivement, aux composantes γ et α du vecteur de modulation. Ces deux composantes sont affectées différemment par la nature du cation et le taux de substitution sur les sites A ou B des blocs perovskite. La nature du cation A affecte principalement la longueur des couches en agissant sur la composante α . La composante γ est, en première approximation, directement reliée à la variation de x dans la formulation $(A, Bi)_{1-x}B_xO_{3-3x}$ quel

que soit A. La variation de γ avec la nature de A existe à la marge et semble refléter un degré supplémentaire de flexibilité du système. D'autre part, le taux de substitution sur les site A influence surtout l'épaisseur des blocs $p=2$ montrant ainsi que les cations A^{2+} se placent préférentiellement entre les couches d'octaèdres des blocs perovskite $p=2$.

En terme de propriétés, les mesures diélectriques effectuées sur les composés $BaBi_7Nb_5O_{24}$ et $SrBi_7Nb_5O_{24}$ révèlent la signature d'une transition ferroélectrique de type relaxeur avec une dépendance en fréquence et en température de la permittivité diélectrique. L'existence d'une transition structurale d'un groupe centrosymétrique $X2_1/a(\alpha 0 \gamma)00$, dans le domaine paraélectrique, vers un groupe non centrosymétrique $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$, dans le domaine ferroélectrique est proposée. Dans ces phases, nous pensons que le système tend vers un état ferroélectrique mais que les inhomogénéités locales dans la composition et la structure font obstacles à un ordre à longue distance et mène à une interaction dipolaire coopérative comme celle observée dans les verres de spin. Des informations complémentaires sur la nature de la transition observée devraient être obtenues à partir de mesures diélectriques à venir sur différents composés du système $Bi_5Nb_3O_{15}$ - $BaBi_7Nb_5O_{24}$. Au sein de ce système, en allant de $Bi_5Nb_3O_{15}$ vers $BaBi_7Nb_5O_{24}$, le facteur de tolérance t estimé pour les blocs perovskite tend à augmenter. Au sein de la structure cela se traduit directement par une diminution de l'amplitude de rotation des octaèdres BO_6 et par l'atténuation progressive des intensités des réflexions $h = 2n + 1$ du plan $(h0lm)^*$ dans le réseau réciproque. Ces variations laissent présager une évolution des propriétés diélectriques au sein des composés du système $Bi_5Nb_3O_{15}$ - $BaBi_7Nb_5O_{24}$ mais également ceux compris entre $Bi_5Nb_3O_{15}$ et Bi_2WO_6 . Les mesures à venir pourront sans doute permettre de mieux appréhender la nature de la transition et de proposer des explications plus robustes sur les mécanismes qui entrent en jeu dans ces nouvelles phases. Plus généralement, il résulte de cette étude la découverte d'une nouvelle famille structurale présentant déjà un nombre important de membres. Ce résultat n'aurait clairement pas pu être obtenu sans l'apport de la PEDT qui, même utilisée dans le cadre de l'approximation cinématique, prouve son utilité dans la recherche et la caractérisation de matériaux nouveaux.

Dans le second chapitre, nous avons vu qu'il est désormais possible d'améliorer l'analyse des données PEDT en utilisant la théorie dynamique de la diffraction pendant l'affinement. Nous avons testé cette nouvelle procédure sur des matériaux perovskite $PrVO_3$ et $CaTiO_3$ de façon à valider sa fiabilité sur des composés connus. De façon générale,

l'utilisation de la théorie dynamique donne des résultats très satisfaisants et stables. Il représente une réelle avancée dans l'utilisation quantitative des données de diffraction électronique. Si les paramètres de sélection des réflexions ne sont pas choisis pour des valeurs extrêmes il y a toutes les chances que l'affinement améliore de façon très significative le modèle initial. En moyenne les écarts entre les structures de référence et celles affinées sont inférieures à $0,03\text{\AA}$. Au delà de l'enjeu sur la précision de la structure, l'intérêt d'utiliser la théorie dynamique est aussi de diminuer les facteurs de reliabilité. Le but étant de savoir si la valeur de ces facteurs est un indicateur suffisant de la qualité de la structure obtenue. Si d'un jeu de données à l'autre les facteurs de reliabilité sont très différents et restent quelques fois assez élevés, ils sont toujours bien meilleurs avec l'affinement dynamique qu'avec les affinements cinématiques ou deux ondes. En revanche il n'est pas encore possible de comparer la précision des paramètres structuraux d'un jeu de données à un autre en comparant les valeurs des facteurs de reliabilité. Ces facteurs restent très dépendants du jeu de données. Cette constatation n'est pas une limitation puisque nous avons vu que, mis à part dans le cas de données où l'information est incomplète, l'affinement dynamique mène systématiquement à de bien meilleurs résultats. Une limitation actuelle pourrait venir de la durée de la procédure qui dépend du nombre de réflexions et de paramètres à affiner. Si les composés présentés dans ce travail possèdent de petites mailles avec peu d'atomes indépendants, le temps d'affinement est considérablement augmenté (jusqu'à plusieurs jours!) dans le cas de structures plus complexes. D'autre part, cette approche ne s'applique pas aux composés aperiodiques et n'a donc pas pu être utilisée avec les données du Chapitre 2.

Forts de la connaissance des possibilités et des limites de ces « affinements dynamiques », nous avons utilisé cette nouvelle approche sur des films minces épitaxiés. L'analyse structurale de films minces épitaxiés présente un challenge que ce soit en DRX ou en PEDT. Par PEDT il est possible de déterminer les paramètres de maille du composé avec une assez bonne précision en calibrant la longueur de caméra sur le substrat. Les relations d'épitaxie sont faciles à déterminer grâce à la possibilité de reconstruire les réseaux réciproques du substrat et du film dans le même repère du microscope. Notons que ces informations peuvent être obtenues par DRX avec bien plus de précision et sans destruction de l'échantillon. Le nombre de réflexions accessibles en PEDT (supérieur à 1000 pour 90 min d'acquisition sur nos échantillons) est en revanche un réel avantage par

rapport à la DRX en ce qui concerne l'étape de résolution structurale. Un film mince épitaxié n'est pas un monocristal mais est composé de domaines diffractants de taille variable. La contribution inévitable de plusieurs domaines et/ou du substrat au signal diffracté ne semble pas altérer cette étape de résolution structurale. Bien que ne faisant pas l'objet de ce travail, la détermination de structures inconnues sur films minces peut être réalisée par PEDT [61]. En revanche, concernant l'affinement dynamique, les résultats obtenus sur les cristaux maclés de CaTiO_3 , LaVO_3 et sur une zone de film attendue relaxée nous prouvent que la présence de domaines influence les paramètres structuraux affinés. De façon générale, la contribution des domaines mène à une surévaluation de la déformation réelle induite par le substrat. Dans le cas du composé CaTiO_3 , la précision que l'on peut attendre de l'affinement dynamique est de l'ordre de $0,065 \text{ \AA}$ et est légèrement supérieure pour LaVO_3 ($\sim 0,07 \text{ \AA}$). Ces résultats représentent néanmoins une avancée considérable vers l'analyse structurale fine de films minces épitaxiés. Sur la base de l'analyse de cristaux maclés (poudre) possédant les mêmes relations de macles que celles liant les domaines des films, nous avons tenté d'évaluer l'erreur commise sur les positions atomiques. Si on fait l'hypothèse que l'écart observé entre la structure affinée et la structure de référence traduit l'influence des domaines et que l'on «soustrait» cette contribution la précision attendue est alors de l'ordre de $0,025 \text{ \AA}$.

Actuellement, les limites de la PEDT pour l'analyse de films minces se situent premièrement dans l'acquisition des données. L'équipement dont nous disposons au CRISMAT ne permet pas d'utiliser la précession en microdiffraction avec des angles suffisants ($> 1^\circ$). La taille minimum en sélection d'aire étant 200 nm , il est impossible de sélectionner un seul domaine pour l'acquisition d'un jeu de données. Dans le cas d'échantillons présentant de petits domaines (LaVO_3) il sera de toute façon difficile de s'affranchir d'avoir à travailler sur des données issues de domaines maclés. Dans le cas d'échantillons très minces comme cela a été illustré dans le cas du film de PrVO_3 de 45 nm d'épaisseur, il peut également être difficile d'éviter totalement la contribution du substrat. Si ces contraintes ne semblent pas faire obstacle à la détermination d'un modèle structural, elles représentent une vraie limitation pour l'affinement en menant à des structures imprécises. Ces affinements conduisent à des valeurs de facteurs de reliabilité qui restent anormalement élevées, à des facteurs de déplacements atomiques aberrants et, quelques fois, à une absence de convergence après l'étape d'optimisation de l'orientation. Une solution au problème rési-

derait dans un traitement plus rigoureux des macles comme ce qui se fait en DRX. Ce traitement n'est pas encore possible avec la procédure dynamique. Le fait de traiter la contribution des domaines sera une étape importante pour pousser l'analyse structurale plus loin et notamment pour déterminer avec plus de fiabilité la symétrie du film.

En introduction, nous évoquons le fait que la cristallographie électronique restait une discipline relativement confidentielle en questionnement sur sa capacité à convaincre et à fédérer. A la lecture de ce manuscrit j'espère vous avoir convaincu de l'utilité de la PEDT pour la recherche de matériaux nouveaux en chimie du solide, en complément des diverses techniques disponibles au laboratoire ou sur grands instruments. Nous avons vu que la combinaison PEDT et « affinement dynamique » amène un gain considérable en terme de fiabilité dans l'étape d'affinement permettant à cette technique de s'approcher un peu plus des standards de la diffraction des rayons X. Nous avons vu aussi que, grâce au groupe de cristallographes de Prague, les outils informatiques indispensables aux traitements des données PEDT sont accessibles. Il est fort à parier que cette cristallographie électronique suscitera un intérêt croissant dans la communauté des cristallographes et des chimistes du solide en permettant de résoudre et d'affiner des structures à une échelle inaccessible par d'autres techniques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Davisson and L.H. Germer. Diffraction of electrons by a crystal of nickel. *Phys. Rev.*, 30 :705–740, 1927.
- [2] H.A. Bethe. Theorie der beugung von elektronen an kristallen. *Ann. d. Phys.*, 87 :55, 1928.
- [3] B.K. Vainshtein and Z.G. Pinsker. *J. Phys. Chem. SSSR.*, 23 :1058–67, 1949.
- [4] J. M. Cowley. Structure analysis of single crystals by electron diffraction. I. Techniques. *Acta Crystallogr.*, 6 :516, 1953.
- [5] J. M. Cowley. Structure analysis of single crystals by electron diffraction. II. Disordered boric acid structure. *Acta Crystallogr.*, 6 :522, 1953.
- [6] J. M. Cowley. Structure analysis of single crystals by electron diffraction. III. Modification of alumina. *Acta Crystallogr.*, 6 :846, 1953.
- [7] J. M. Cowley. Electron-diffraction study of the structure of basic lead carbonate, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. *Acta Crystallogr.*, 9 :391, 1955.
- [8] J.M. Cowley and A.F. Moodie. The Scattering of Electrons by Atoms and Crystals.I. A New Theoretical Approach. *Acta Cryst. A*, 10 :609–619, 1957.
- [9] H.A. Hauptman and J. Karle. Solution of the phase problem, I. The centrosymmetric Crystal. *American Crystallography Association Monograph No.3, Polycrystal Book Service*, 1953.

- [10] D. Dorcet and H.A. Hauptman. Direct Phase determination or quasi kinematical electron diffraction. *Ultramicroscopy*, 1 :195–210, 1976.
- [11] D.L Dorcet. Structural Electron Crystallography. *Plenum Press, New York*, 1995.
- [12] R. Vincent and P.A. Midgley. Double conical beam-rocking system for measurement of integrated electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy*, 53 :271–282, 1994.
- [13] E. Mugnaioli, T. Gorelik, and U. Kolb. "Ab initio" structure solution from electron diffraction data obtained by a combination of automated diffraction tomography and precession technique. *Ultramicroscopy*, 109 :758–765, 2009.
- [14] J. P. Morniroli, A. Redjaïmia, and S. Nicolopoulos. Contribution of electron precession to the identification of the space group from microdiffraction patterns. *Ultramicroscopy*, 107 :514–522, 2007.
- [15] D.L. Dorset, C. J. Gilmore, J. L. Jorda, and S. Nicolopoulos. Direct electron crystallographic determination of zeolite zonal structures. *Ultramicroscopy*, 107 :462, 2007.
- [16] D. Xie, C. Baerlocher, and L. B. McCusker. Combining precession electron diffraction data with X-ray powder diffraction data to facilitate structure solution. *J. Appl. Crystallogr.*, 41 :1115–1121, 2008.
- [17] A. Kverneland, V. Hansen, R. Vincent, K. Gjonnes, and J. Gjonnes. Structure analysis of embedded nano-sized particles by precession electron diffraction. eta γ -precipitate in an Al-Zn-Mg alloy as example. *Ultramicroscopy*, 106 :492, 2006.
- [18] P. Boullay, V. Dorcet, O. Perez, C. Grygiel W. Prellier, B. Mercey, and M. Hervieu. Structure determination of a brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ thin film by precession electron diffraction. *Phys. Rev. B*, 79 :184108, 2009.
- [19] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M.T. Otten, and D. Hubert. Towards automated diffraction tomography : Part I - Data acquisition. *Ultramicroscopy*, 107 :507–513, 2007.
- [20] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M.T. Otten, and D. Hubert. Towards automated diffraction tomography. Part II - Cell parameter determination. *Ultramicroscopy*, 108 :763–772, 2008.
- [21] DL. Zhang, P. Oleynikov, S. Hovmöller, and XD. Zou. Collecting 3D electron diffraction data by the rotation method. *Z. Kristallogr.*, 225 :94–102, 2010.

- [22] J.R.G. Navarro, A. Mayence, J. Andrade, F. Lerouge, F. Chaput, P. Oleynikov, L. Bergstrom, S. Parola, and A. Pawlicka. WO₃ Nanorods Created by Self-Assembly of Highly Crystalline Nanowires under Hydrothermal Conditions. *Langmuir*, 30 :10478–10492, 2014.
- [23] A. Mayence, J.R.G. Navarro, Y.H. Ma, O. Terasaki, L. Bergstrom, and P. Oleynikov. Phase Identification and Structure Solution by Three-Dimensional Electron Diffraction Tomography : Gd-Phosphate Nanorods. *Inorg. Chem.*, 53 :5067–5072, 2014.
- [24] Y.B. Zhang, J. Su, H. Furukawa, Y.F. Yun, F. Gandara, A. Duong, X.D. Zou, and OM O.M. Yaghi. Single-Crystal Structure of a Covalent Organic Framework. *J. Am. Chem.*, 135 :16336–16339, 2013.
- [25] E. Mugnaioli, I. Andrusenke, T. Schüler, N. Loges, R.E. Dinnebier, M. Panthöfer, W. Tremel, and U. Kolb. Ab Initio Structure Determination of Vaterite by Automated Electron Diffraction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 :7041–7045, 2012.
- [26] C. Forster, T.E. Gorelik, U. Kolb, V. Ksenofontov, and K. Heinze. Crystalline Non-Equilibrium Phase of a Cobalt(II) Complex with Tridentate Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, pages 920–924, 2015.
- [27] T.E. Gorelik, A. Sarfraz, U. Kolb, F. Emmerling, and K. Rademann. Detecting Crystalline Nonequilibrium Phases on the Nanometer Scale. *Crystal Growth and Design*, 12 :3239–3242, 2012.
- [28] T.E. Gorelik, M.U. Schmidt, U. Kolb, and S.J.L. Billinge. Total-Scattering Pair-Distribution Function of Organic Material from Powder Electron Diffraction Data. *Microscopy and microanalysis*, 21 :459–471, 2015.
- [29] J.X. Jiang, J.L. Jorda, J.H. Yu, L.A. Baumes, E. Mugnaioli, M.J. Diaz-Cabanas, U. Kolb, and A. Corma. Synthesis and Structure Determination of the Hierarchical Meso-Microporous Zeolite ITQ-43. *Science*, 333 :1131–1134, 2011.
- [30] E. Mugnaioli and U. Kolb. Applications of automated diffraction tomography (ADT) on nanocrystalline porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 166 :93–101, 2013.

- [31] L. Palatinus, M. Klementova, V. Drinek, M. Jarosova, and V. Petricek. An Incommensurately Modulated Structure of η' -Phase of Cu_{3+x}Si Determined by Quantitative Electron Diffraction Tomography. *Inorg. Chem.*, 50 :3743–3751, 2011.
- [32] P. Boullay, L. Palatinus, and N. Barrier. Precession Electron Diffraction Tomography for Solving Complex Modulated Structures : the Case of $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$. *Inorg. Chem.*, 52 :6127–6135, 2013.
- [33] J. Jansen, D. Tang, H.W. Zandbergen, and H. Schenk. MSLS, a Least-Squares Procedure for Accurate Crystal Structure Refinement from Dynamical Electron Diffraction Patterns. *Acta Cryst. A*, 54 :91–101, 1998.
- [34] A.P. Dudka, A.S. Avilov, and G.G. Lepeshov. Crystal Structure Refinement from Electron Diffraction Data. *Crystallography Reports*, 53 :530–536, 2008.
- [35] P. Oleynikov. eMap and eSlice : a software package for crystallographic computing. *Cryst. Res. Technol.*, 6 :569–579, 2011.
- [36] L. Palatinus, D. Jacob, P. Cuvillier, M. Klementova, W. Sinkler, and L.D. Marks. Structure refinement from precession electron diffraction data. *Acta Cryst. A*, 69 :171–188, 2013.
- [37] B. Aurivillius. Mixed bismuth oxides with layer lattices. I. Structure type of $\text{CaNb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$. *Ark. Kemi*, 1 :463 et 499, 1949.
- [38] B. Aurivillius. Mixed oxides with layer lattices. II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Ark. Kemi*, 1(58) :499–512, 1950.
- [39] B. Aurivillius. Mixed oxides with layer lattices. III. Structure of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. *Ark. Kemi*, 2(37) :519–527, 1950.
- [40] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya. Ferroelectrics of the Oxygen-Octahedral Type with Layered Structure. *Sov. Phys. Solid State*, 3 :651–655, 1961.
- [41] E.C. Subbarao. A family of ferroelectric bismuth compounds. *Journal of physics and chemistry of solids*, 23 :665–676, 1962.
- [42] E.C. Subbarao. Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure. *Journal of the american ceramic society*, 45 :166–169, 1962.
- [43] E.C. Subbarao. Ferroelectricity in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and its solid solutions. *Phys. Rev.*, 123 :804–807, 1961.

- [44] G. Steciuk, P. Boullay, A. Pautrat, N. Barrier, V. Caignaert, and L. Palatinus. Unusual relaxor ferroelectric behavior in stair-like Aurivillius phases. *Inorganic Chem.*, accepté :10.1021/acs.inorgchem.6b01373, 2016.
- [45] L. Palatinus, V. Petříček, and C.A. Corrêa. Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction : theory and implementation. *Acta Cryst. B*, 71, 2015.
- [46] L. Palatinus, C. A. Corrêa, G. Steciuk, D. Jacob, P. Roussel, P. Boullay, M. Klementová, M. Gemmi, J. Kopecek, M. C. Domeneghetti, F. Cámara, and V. Petříček. Structure refinement using precession electron diffraction tomography and dynamical diffraction : tests on experimental data. *Acta Cryst. B*, 71, 2015.
- [47] D.B. Williams and C.B. Carter. *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Material Science*. 2009.
- [48] P.M. De Wolff. The Pseudo-Symmetry of Modulated Crystal Structures. *Acta Cryst. A*, 30 :777–785, 1974.
- [49] P.M. De Wolff. Symmetry Operations for Displacively Modulated Structures. *Acta Cryst. A*, 33 :493–497, 1977.
- [50] T. Janssen, A. Janner, A. Looijenga-Vos, and P.M. de Wolff. *International Tables for Crystallography*, volume C. 1992.
- [51] H.T. Stokes, B.J. Campbell, and S.van Smaalen. Generation of (3+d)-dimensional superspace groups for describing the symmetry of modulated crystalline structures. *Acta Cryst. A*, 67 :45–55, 2011.
- [52] S. Hovmoller, X.D. Zou, and T.E. Weirich. Crystal structure determination from EM images and electron diffraction patterns. *Advances in Imaging and Electron Physics*, 123 :257–289, 2001.
- [53] G. Oszlanyi and A. Suto. Ab initio structure solution by charge flipping. II. Use of weak reflections. *Acta Cryst. A*, 61 :147–152, 2004.
- [54] G. Oszlanyi and A. Suto. The charge flipping algorithm. *Acta Cryst. A*, 64 :123, 2008.
- [55] L. Palatinus. The charge-flipping algorithm in crystallography. *Acta Cryst. B*, 69 :1–16, 2012.

- [56] M. Gemmi and S. Nicolopoulos. Structure solution with three-dimensional sets of precessed electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy*, 107 :483–494, 2007.
- [57] W. Wan, J. Sun, J. Su S. Hovmöller, and XD. Zou. Three-dimensional rotation electron diffraction : software RED for automated data collection and data processing. *J. Appl. Cryst.*, 46 :1863–1873, 2013.
- [58] J.P. Morniroli. *The Atlas of Electron Diffraction Zone-axis Patterns*. 2015.
- [59] M. Gemmi, M.G.I. La Placa, A.S. Galanis, E.F. Rauch, and S. Nicolopoulos. Fast electron diffraction tomography. *J. Appl. Cryst.*, 48 :718–727, 2015.
- [60] M. Feyand, E. Mugnaioli, F. Vermoortele, B. Bueken, J.M. Dieterich, T. Reimer, U. Kolb, D. de Vos, and N. Stock. Automated Diffraction Tomography for the Structure Elucidation of Twinned, Sub-micrometer Crystals of a Highly Porous, Catalytically Active Bismuth Metal-Organic Framework. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 :10373–10376, 2012.
- [61] W.R Zhang, M.T. Li, A.P. Chen, L.G. Li, Y.Y. Zhu, Z.H. Xia, P. Lu, P. Boullay, L.J. Wu, Y.M. Zhu, J.L. MacManus-Driscoll, Q.X. Jia, H.H. Zhou, J. Narayan, X.H. Zhang, and H.Y. Wang. Two-Dimensional Layered Oxide Structures Tailored by Self Assembled Layer Stacking via Interfacial Strain. *ASC Applied materials and interfaces*, 8 :16845–16851, 2016.
- [62] I. Rozhdestvenskaya, E. Mugnaioli, M. Czank, W. Depmeier, U. Kolb, A. Reinholdt, and T. Weirich. The structure of charoite, $(\text{K,Sr,Ba,Mn})_{15-16}(\text{Ca,Na})_{32}[\text{Si}_{70}(\text{O,OH})_{180}](\text{OH,F})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, solved by conventional and automated electron diffraction. *Mineral. Mag*, 74 :159–177, 2010.
- [63] M. Gemmi, I. Campostrini, F. Demartin, T.E. Gorelik, and C.M. Gramaccioli. Structure of the new mineral sarrabusite, $\text{Pb}_5\text{CuCl}_4(\text{SeO}_3)_4$, solved by manual electron-diffraction tomography. *Acta Cryst. B*, 68 :15–23, 2012.
- [64] G.C. Capitani, E. Mugnaioli, J. Rius, P. Gentile, T. Catelani, A A. Lucotti, and U. Kolb. The Bi sulfates from the Alfenza Mine, Crodo, Italy : An automatic electron diffraction tomography (ADT) study. *Am. Mineral.*, 99 :500–510, 2014.
- [65] J. Plasil, L. Palatinus, J. Rohlicek, L. Houdkova, M. Klementova, V. Golias, and P. Skacha. Crystal structure of lead uranyl carbonate mineral widenmannite : Pre-

- cession electron-diffraction and synchrotron powder-diffraction study. *Am. Mineral.*, 99 :276–282, 2014.
- [66] T. Willhammar, Y.F. Yun, and X.D. Zou. Structural Determination of Ordered Porous Solids by Electron Crystallography. *Adv. Funct. Mater.*, 24 :182–199, 2014.
- [67] D. Singh, Y.F. Yun, W. Wan, B. Grushko, X.D. Zou, and S. Hovmoller. A complex pseudo-decagonal quasicrystal approximant, $\text{Al}_{37}(\text{Co,Ni})_{15.5}$, solved by rotation electron diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 47 :215–221, 2014.
- [68] L. Palatinus. *PETS program for analysis of electron diffraction data*. Institute of Physics of the AS CR, Prague, Czech Republic, 2011.
- [69] V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus. Crystallographic Computing System JANA2006 : General features. *Z. Kristallogr.*, 229 :345–352, 2014.
- [70] H.M. Rietveld. Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, 22 :151, 1967.
- [71] H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 2 :65–71, 1969.
- [72] P. Curie and J. Curie. Développement, par précession, de l'électricité polaire dans les cristaux. *C.R. Acad. Sc.*, 91 :294–295, 1880.
- [73] J. Valasek. Piezo-electric activity of Rochelle salt under various conditions. *Physical Review*, 19 :478–491, 1922.
- [74] A. Bosak, D. Chernyshov, and S. Vakhrushev. Glass-like structure of lead-based relaxor ferroelectric. *J. Appl. Cryst.*, 45 :–, 2012.
- [75] G. Burns and F.H. Dacol. Crystalline ferroelectrics with glassy polarisation behavior. *Phys. Rev. B*, 28 :2527, 1983.
- [76] V.V. Kirillov and V.A. Isupov. Relaxation Polarization of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) - Ferroelectric with a Diffuse Phase-Transition. *Ferroelectrics*, 5 :3–9, 1973.
- [77] A.A. Bokov and Z.G. Ye. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. *J. Materials science*, 41 :31–52, 2006.
- [78] G.A. Samara. The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskite. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :R367–R411, 2003.

- [79] N. de Mathan, E. Husson, G. Calvarn, J.R. Gavarrri, A.W. Hewat, and A. Morell. A structural model for the relaxor $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ at 5K. *J. Phys. : Condens. Matter*, 3 :42, 1991.
- [80] U. Kaatze. Techniques for measuring the microwave dielectric properties of materials. *Metrologia*, 47 :S91–S113, 2010.
- [81] G.A. Smolenskii. Physical phenomena in ferroelectric with diffused phase transition. *J. Phys. Soc. Japan*, 28 :26–30, 1970.
- [82] L.E. Cross. Relaxorferroelectrics. *Ferroelectrics*, 76 :–, 1987.
- [83] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, and M. Wuttig. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *J. Appl. Phys.*, 68 :2916–2921, 1990.
- [84] H. Quian and L.A. Bursill. Phenomenological theory of the dielectric response of lead magnesium niobate and lead scandium tantalate. *Int. J. Mod Phys. B*, 10 :2007–2025, 2001.
- [85] A. D. RAE, J. G. THOMPSON, R. L. WITHERS, and A. C.WILLIS. Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. *Act. Cryst. B*, 46 :474–487, 1990.
- [86] Y. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Nakagawa, S. Goto, T. Kamiyama, H. Asano, and F. Izumi. Crystal structure and ferroelectric properties of $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (A=Ca, Sr, and Ba). *Phys. Rev. B*, 61 :6559, 2000.
- [87] R. Macquart, B.J. Kennedy, T. Kamiyama, and F. Izumi. Structural phase transitions in the ferroelectric oxides $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ($x=0.375-0.625$). *J. Phys. : Condens. Matter*, 16 :5443–5452, 2004.
- [88] P. Lightfoot, A. Snedden, S.M. Blake, and K.S. Knight. Contrasting structural Behavior in the aurivillius phase ferroelectrics $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 755 :89–96, 2003.
- [89] G.A. Smolenskii and N.V. Kozhevnikova. The problem of the origin of seignettelectricity. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 76 :519–522, 1951.
- [90] R.E. Newnham, R.W. Wolfe, R.S. Horsey, F.A. Diaz-Colon, and M.I. Kay. Crystal structure of $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Bi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. *Materials researchbulletin*, 8 :1183–1196, 1973.

- [91] E. Boucher, D. Guyomar, L. Lebrun, B. Guiffard, and G. Grange. Effect of (Mn, F) and (Mg, F) co-doping on dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate ceramics. *J. Appl. Phys.*, 92 :5437, 2002.
- [92] B. Guiffard, E. Boucher, L. Lebrun, D. Guyomar, and E. Pleska. Influence of Fluorine Co-Doping on the Properties of Cationic Doped PZT Ceramics. Effect on the Valency State of Acceptor and Donor Dopants. *Ferroelectrics*, 313 :135–144, 2004.
- [93] R.L. Withers, J.G. Thompson, and A.D. 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). *Journal of Solid State Chemistry*, 94 :404–417, 1991.
- [94] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya. A new group of Ferroelectrics with Layered Structures. *Sov. Phys. Solid State*, 1 :149–150, 1959.
- [95] L. Elcoro, J. M. Perez-Mato, Z. Izaola, P. Boullay, and D. Mercurio. The High-Temperature and Intermediate Phases of Ferroelectric Aurivillius Compounds in Superspace. A Unified Approach. *Ferroelectrics*, 305 :79–82, 2004.
- [96] I. Etxebarria, J.M. Perez-Mato, and P. Boullay. The Role of Trilinear Couplings in the Phase Transitions of Aurivillius Compounds. *Ferroelectrics*, 401 :17, 2010.
- [97] P. Boullay, J. Tellier, D. Mercurio, M. Manier, F.J. Zúñiga, and J.M. Perez-Mato. Phase transition sequence in ferroelectric Aurivillius compounds investigated by single crystal X-ray diffraction. *Solid State Sciences*, 14 :1367–1371, 2012.
- [98] V.M. Goldschmidt. Laws of crystal chemistry. *Naturwissenschaften*, 14 :477–485, 1926.
- [99] I.M. Reaney, E.L. Colla, and N. Setter. Part 1 : Regular Papers, Short Notes and Review Papers : Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskites as a function of tolerance factor. *japanese Journal of Applied Physics*, 14 :477–485, 1994.
- [100] I.G. Ismailzade, V.I. Nesteren, F.A. Mirishli, and P.G. Rustamov. X-Ray and Electrical Studies of System $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 . *Sov. Kristallografiya*, 12 :400, 1967.
- [101] A. Srinivas, S.V. Suryanarayana, G.S. Kumar, and M. Mahesh Kumar. Magnetoelectric measurements on $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ and $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$. *J. Phys. : Condens. Matter*, 11 :3335–3340, 1999.

- [102] N.A. Lomanova, M.I. Morozov, V.L. Ugolkov, and V.V. Gusarov. Properties of aurivillius phases in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 system. *Inorg. Mat.*, 42 :189–195, 2006.
- [103] E. Jartych, T. Pikula, M. Mazurek, A. Lisinska-Czekaj, D. Czekaj, K. Gaska, J. Przewoznik, C. Kapusta, and Z. Surowiec. Antiferromagnetic spin glass-like behavior in sintered multiferroic Aurivillius $\text{Bi}_{m+1}\text{Ti}_3\text{Fe}_{m-3}\text{O}_{3m+3}$ compounds. *J. Magn. Magn. Mater.*, 342 :27–34, 2013.
- [104] Z. Lei, M. Liu, W. Ge and Z. Li, R.J. Knize, and Y. Lu. Effect of layer number on ferromagnetic properties in aurivillius $\text{Bi}_4\text{Bi}_{n-3}\text{Fe}_{n-3.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{3n+3}$ ceramics. *Materials Letter*, 139 :348–351, 2015.
- [105] T. Kikuchi S. Horiuchi and M. Goto. Structure determination of a mixed-layer bismuth titanate, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$, by super-high-resolution electron microscopy. *Acta Cryst. A*, 33 :701, 1977.
- [106] D.A. Jefferson, M.K. Uppal, C.N.R. Rao, and D.J. Smith. Elastic strain at the solid-solid interface in intergrowth structures : A novel example of partial structure refinement by HREM. *Mater. Res. Bull.*, 19 :1403, 1984.
- [107] P. Boullay, G. Trolliard, D. Mercurio, L. Elcoro, and J. M. Perez-Mato. Toward a Unified Approach to the Crystal Chemistry of Aurivillius-Type Compounds. : I. The Structural Model. *J. Solid State Chem.*, 164 :252, 2002.
- [108] F. Zhang, Y. Li, H. Gu, and X. Gao. Local orderings in long-range-disordered bismuth-layered intergrowth structure. *J. Solid State Chem.*, 212 :165, 2014.
- [109] W. Zhou, D.A. Jefferson, and J.M Thomas. Perovskite : A Structure of Great Interest to Geophysics and Material Science. *Geophys. Monograph.*, 45 :113, 1989.
- [110] C.D. Ling. Structural Relationships among Bismuth-Rich Phases in the Bi_2O_3 - Nb_2O_5 , Bi_2O_3 - Ta_2O_5 , Bi_2O_3 - MoO_3 , and Bi_2O_3 - WO_3 Systems. *J. Solid State Chem.*, 148 :380–405, 1999.
- [111] S. Tahara, A. Shimada, N. Kumada, and Y. Sugahara. Characterization of $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ by refinement of neutron diffraction pattern, acid treatment and reaction of the acid-treated product with n-alkylamines. *J. Solid State Chem.*, 180 :2517–2524, 2007.
- [112] J. Tellier, P. Boullay, N. Créon, and D. Mercurio. The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{1.5}\text{O}_{15}$. *Solid State Science*, 7 :1025, 2005.

- [113] C.D. Ling, R.L. Withers, S. Schmid, and J.G Thompson. A Review of Bismuth-Rich Binary Oxides in the Systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, and $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$. *J. Solid State Chem.*, 137 :42, 1998.
- [114] Ismunandar, B.J. Kennedy and Gunawan, and Marsongkohadi. Structure of $\text{ABi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (A= Sr, Ba) : Refinement of powder neutron diffraction data. *J. Solid State Chem.*, 126 :135–141, 1995.
- [115] V. Srikanth, H. Idink, W.B. White, C. Subbarao, H. Rajagopai, and A. Sequeira. Cation Disorder in Ferroelectric $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Acta Crystallogr. A*, 52 :432–439, 1996.
- [116] V. Petricek, M. Ducek, and L. Palatinus. *Jana2006 : Structure Determination Software Programs*. Institute of Physics of the AS CR, Prague, Czech Republic, 2006.
- [117] L.E. Cross. Relaxorferroelectrics : an overview. *Ferroelectrics*, 151 :305, 1994.
- [118] C. Miranda, M. Costa, M. Avdeev, A. Kholkin, and J.L. Baptista. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 :1303–1306, 2001.
- [119] V.V. Shvartsman and D.C. Lupascu. Lead-Free Relaxor Ferroelectrics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 :1–26, 2012.
- [120] N.A. Zhuk and I.V. Piir. Electrical conductivity and dielectric permittivity of $\text{Bi}_5\text{Nb}_{3-3x}\text{M}_{3x}\text{O}_{15-\delta}$ (M= Cr, Cu, Ni) solid solutions. *Inorg. Mater.*, 44 :1362, 2008.
- [121] K. Uchino, S. Nomura, and LE. Cross. Anomalous Temperature-Dependence of Electrostrictive Coefficients in $\text{K}(\text{Ta}_{0.55}\text{Nb}_{0.45})\text{O}_3$. *J. of Phys. society of Japan*, 51 :3242–3244, 1982.
- [122] M. Giot, A. Pautrat, G. André, D. Saurel, M. Hervieu, and J. Rodriguez-Carvajal. Magnetic states and spin-glass properties in $\text{Bi}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$: Macroscopic ac measurements and neutron scattering. *Phys. Rev. B*, 77 :134445, 2008.
- [123] D. Viehland, S.J. Jang, L.E. Cross, and M. Wuttig. Glassy polarization behavior of relaxor ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 46 :8003, 1992.
- [124] L. Elcoro, O. Perez, J.M. Perez-Mato, and V. Petricek. Unified (3+1) dimensional superspace description of the 2212 type stair like $[\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_9]_m[\text{Bi}_4\text{Sr}_6\text{Fe}_2\text{O}_{16}]$ family of compounds. *Acta Crystallogr. B*, 68 :341–355, 2012.

- [125] J.M. Perez-Mato, M.I. Aroyo, A. Garcia, P. Blaha, K. Schwarz, J. Schweifer, and K. Parlinski. Competing structural instabilities in the ferroelectric Aurivillius compound $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$. *Phys. Rev.B*, 70 :214111, 2004.
- [126] N.A. Benedek, J.M. Rondinelli, H. Djani, P. Ghosez, and P. Lightfoot. Understanding ferroelectricity in layered perovskites : new ideas and insights from theory and experiments. *Dalton Trans.*, 44 :10543, 2015.
- [127] D.Y. Suárez, I.M. Reaney, and W.E. Lee. Relation between tolerance factor and T_c in Aurivillius Compounds. *J. Mater. Res.*, 16 :3139, 2001.
- [128] V. Srikanth, H. Idink, W.B. White, E.C. Subbarao, H. Rajagopal, and A. Sequeira. Cation disorder in ferroelectric $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. *Acta Crystallogr. B*, 52 :432–439, 1996.
- [129] J. Tellier, P. Boullay, M. Manier, and D. Mercurio. A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ and $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$. *J. Solid State Chem.*, 177 :1829, 2004.
- [130] J. Tellier, P. Boullay, and D. Mercurio. Crystal structure of the Aurivillius phases in the system $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - PbTiO_3 . *Z. Kristallogr.*, 22 :334, 2007.
- [131] J. Tellier, P. Boullay, D. Ben Jannet, and D. Mercurio. Structure versus relaxor properties in Aurivillius type compounds. *Solid State Sciences*, 10 :177, 2007.
- [132] J. M. Perez-Mato, P. Blaha, K. Schwarz, M. Aroyo, D. Orobengoa, I. Etxebarria, and A. Garcia. Multiple instabilities in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$: A ferroelectric beyond the soft-mode paradigm. *Phys.Rev. B.*, 77, 2008.
- [133] W. Zhou, W. Jefferson, and D.A. Thomas. Defect Fluorite Structures Containing Bi_2O_3 - the System Bi_2O_3 - Nb_2O_5 . *Proceedings of the royal society A*, 406 :173, 1986.
- [134] W. Zhou, W. Jefferson, and D.A. Thomas. A New Structure Type in the Bi_2O_3 - Nb_2O_5 System. *J. Solid State Chem.*, 70 :129–136, 1987.
- [135] W. Zhou. Defect Fluorite Superstructures in the Bi_2O_3 - WO_3 System. *J. Solid State Chem.*, 108 :381–394, 1994.
- [136] A.D. Rae. Structure Refinement of Commensurately Modulated Bismuth Tungstate, Bi_2WO_6 . *Acta Cryst. A*, 47 :870–881, 1991.
- [137] N. Baux, R.N. Vannier, G. Mairesse, and G. Nowogrocki. Oxide ion conductivity in $\text{Bi}_2\text{W}_{1-x}\text{ME}_x\text{O}_{6-x/2}$ (ME=Nb,Ta). *Solid State Ionics*, 91 :243–248, 1996.

- [138] M.S. Islam, S. Lazure, R.N. Vannier, G. Nowogrocki, and G. Mairesse. Structural and computational studies of Bi_2WO_6 based oxygen ion conductors. *J. of Materials Chem.*, 8 :655–660, 1998.
- [139] W. Zhou. Microstructure of some Bi+W+Nb+O phases. *J. Solid State Chem.*, 163 :479–483, 2002.
- [140] L. Palatinus, W. Steurer, and G. Chapuis. *J. Appl. Cryst.*, 40 :456–462, 2007.
- [141] W. Sinkler, C.S. Own, and L.D. Marks. Application of a 2-beam model for improving the structure factors from precession electron diffraction intensities. *Ultramicroscopy*, 107 :543–550, 2007.
- [142] J.M. Zuo and J.C.H. Spence. Automated structure factor refinement from convergent-beam patterns. *Ultramicroscopy*, 35 :185–196, 1991.
- [143] J. Nelder and R. Mead. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 4 :308–313, 1965.
- [144] M. H. Sage, G. R. Blake, C. Marquina, and T. T. M. Palstra. *Competing orbital ordering in RVO_3 compounds : High-resolution x-ray diffraction and thermal expansion*, volume 76. 2007.
- [145] M. Onoda and H. Nagasawa. *magnetic and structural aspects of semiconducting perovskites RVO_3* , volume 99. 1996.
- [146] S. Miyasaka, Y. Okimoto, M. Iwama, and Y. Tokura. *Spin-orbital phase diagram of perovskite-type RVO_3 (R =rare-earth ion or Y)*, volume 68. 2003.
- [147] M. Onoda and H. Nagasawa. Magnetic and structural aspects of semiconducting perovskites RVO_3 . *Solid State Com.*, 99 :487–491, 1996.
- [148] H.J.A Koopmans, G.M.H. Van de Velde, and P.J. Gellings. Powder Neutron Diffraction Study of the Perovskites CaTiO_3 and CaZrO_3 . *Acta Cryst. C*, 39 :1323–1325, 1983.
- [149] M. J. Martinez-Lope, J. A. Alonso, M. Retuerto, and M. T. Fernandez-Diaz. Evolution of the crystal structure of RVO_3 (R =La,Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) Perovskite from Neutron Powder Diffraction Data. *Inorg. Chem.*, 47 :1, 2008.
- [150] S. Sasaki, C. T. Prewitt, J. D. Bass, and W. A. Schulze. Orthorhombic perovskite CaTiO_3 and CdTiO_3 : structure and space group. *Acta Cryst. C*, 43 :1, 1987.

- [151] H. J. A. Koopmanns, G. M. H. Van de Velde, and P. J. Gellings. Powder neutron diffraction study of the perovskites CaTiO_3 and CaZrO_3 . *Acta Cryst. C*, 39 :1, 1983.
- [152] M. Trassin, N. Viart, G. Versini, J.L. Loison, J.P. Vola, G. Schmerber, O. Cregut, S. Barre, G. Pourroy, J.H. Lee, W. Jo, and C. Meny. Epitaxial thin films of multiferroic GaFeO_3 on conducting indium tin oxide (001) buffered yttrium-stabilized zirconia (001) by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Letters*, 91(202504), 2013.
- [153] A. Thomasson, S. Cherifi, C. Lefevre, F. Roulland, B. Gautier, D. Albertini, C. Meny, and N. Viart. Room temperature multiferroicity in $\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{1.4}\text{O}_3$:Mg thin films. *J. Appl. Phys.*, 113(214101), 2013.
- [154] M. Guilloux-Viry, J. R. Duclère, A. Rousseau, A. Perrin, D. Fasquelle, J. C. Carru, E. Cattan, C. Soyer, and D. Rèmesiens. Dielectric characterization in a broad frequency and temperature range of $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ thin films grown on Pt electrodes. *J. Appl. Phys.*, 97(114102), 2005.
- [155] M. Trassin, G. De Luca, S. Manz, and M. Fiebig. Probing Ferroelectric Domain Engineering in BiFeO_3 Thin Films by Second Harmonic Generation. *Advanced Materials*, 27(4871-4876), 2015.
- [156] R. Farcy. *Application des lasers*. 1993.
- [157] D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, D.P. Norton, and C.M. Rouleau. *Science*, 273(898), 1996.
- [158] F. Breech and L. Cross. *Appl. Spect.*, 16(59), 1962.
- [159] S.V. Zeitzov-Zatov, R.A. Martynyuk, and E.A. Protosov. *Sov. Phys. Solid State*, 25(100), 1983.
- [160] A. David. *Propriétés structurales et électroniques de couches minces liées aux effets d'interfaces entre perovskites*. 2010.
- [161] H. Rotella. *Etude de films minces de vanadates : contribution à la résolution de la structure et aux propriétés de transport*. 2013.
- [162] M. Lacotte. *Etude de films minces de structure type Ruddlesden-ηPopper par épitaxie combinatoire*. 2015.
- [163] C.J. Lu, Z.L. Wang, C. Kwon, and Q.X. Jia. *J. Appl. Phys.*, 88(4032), 2000.

- [164] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Ribes, S.R. Schinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd, and R. Ramesh. *Science*, 303(661), 2004.
- [165] W. Prellier, A.M. Haghiri-Gosnet, B. Mercey, Ph. Lecoeur, M. Hervieu, Ch. Simon, and B. Raveau. *Appl. Phys. Lett.*, 77(1023), 2000.
- [166] H. Rotella, U. Luders, P.E. Janolin, V.H. Dao, D. Chateigner, R. Feyerherm, E. Dudzik, and W. Prellier. Octahedral tilting in strained LaVO_3 thin films. *Phys. Rev. B*, 85 :184101, 2012.
- [167] H. Rotella, O. Copie, G. Steciuk, H. Ouerdane, P. Boullay, P. Roussel, M. Morales, A. David, A. Pautrat, B. Mercey, L. Lutterotti, D. Chateigner, and W. Prellier. Structural analysis of strained LaVO_3 thin films. *J. Phys. : Condens. Matter*, 27 :175001, 2015.
- [168] P. Li, J. Zhai, H. Zeng, B. Shen, W. Li, and K. Zhao. Crystallographic orientation dependence of piezoelectric and dielectric properties of BNT-based thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, 36 :3139–3145, 2016.
- [169] A. Iijinas and V. Stankus. Influence of deposition temperature on structural and ferroelectric properties of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films. *Applied Surface Science*, 381 :2–5, 2016.
- [170] H.T. Dong, G.P. Lu, D.R. Jin, J.P. Chen, and J.R. Cheng. Enhanced tunability of sandwich-like structural barium strontium titanate thin films on stainless steel substrates. *Journal of Materials Science*, 511 :8414–8421, 2016.
- [171] K. Miriyala and R. Ramadurai. Tunable ferroelectric domain orientation in polycrystalline and highly oriented $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Thin Films. *Materials Letters*, 178 :23–26, 2016.
- [172] V.V. Lemanov, A.V. Sotnikov, E.P. Smirnova, M. Weihnacht, and R. Kunze. Perovskite CaTiO_3 as an incipient ferroelectric. *Solid. State Com.*, 110 :611–614, 1999.
- [173] A. Chandra, R. Ranjan, D.P. Singh, N. Khare, and D. Pandey. The effect of Pb^{2+} substitution on the quantum paraelectric behaviour of CaTiO_3 . *Condensed Matter*, 18 :11, 2006.

- [174] S.M. Yang, S.J. Moon, T.H. Kim, and Y.S. Kim. Observation of ferroelectricity induced by defect dipoles in the strain-free epitaxial CaTiO₃ thin film. *Current applied physics*, 14(757-760), 2014.
- [175] M.D. Biegalski, D. Michael, L. Qiao, Y.J. Gu, A. Mehta, Q. He, Y. Takamura, A. Borisevich, and L.Q. Chen. Impact of symmetry on the ferroelectric properties of CaTiO₃ thin films. *Appl. Phys. Letters*, 106(162904), 2015.
- [176] M.D. Biegalski, D. Michael, L. Qiao, Y.J. Gu, A. Mehta, Q. He, Y. Takamura, A. Borisevich, and L.Q. Chen. Impact of symmetry on the ferroelectric properties of CaTiO₃ thin films (vol 106, 162904, 2015). *Appl. Phys. Letters*, 106(219901), 2015.
- [177] H.Moriwake, C.A.J. Fisher, A. Kuwabara, T.Tohei, and I.Tanaka. First-principles Calculations of the Phase Transition in CaTiO₃ under Negative Static Pressure. *J. of Korean Physical Society*, 59 :2497–2502, 2011.
- [178] C.J. Eklund, C.J. Fennie, and K.M. Rabe. Strain-induced ferroelectricity in orthorhombic CaTiO₃ from first principles. *Phys. Rev. B*, 79 :220101, 2009.
- [179] P. Wadley, A. Crespi, J. Gazquez, M.A. Roldan, P. Garcia, V. Novak, R. Campion, T. Jungwirth, C. Rinaldi, X. Marti, V. Holy, C. Fronterac, and J. Riusc. Obtaining the structure factors for an epitaxial film using Cu X-ray radiation. *J. Appl. Cryst.*, 46 :1749–1754, 2013.
- [180] P. Bordet, C. Chaillout, M. Marezio, Q. Huang, A. Santoro, S.W. Cheong, H. Takagi and C.S. Oglesby, and B. Batlogg. Structural aspects of the crystallographic-magnetic transition in LaVO₃ around 140 K. *J. Solid State Chem.*, 106 :253, 1993.

ANNEXE **A**

ANALYSES STRUCTURALES DES PHASES
DÉRIVÉES DES PHASES D'AURIVILLIUS

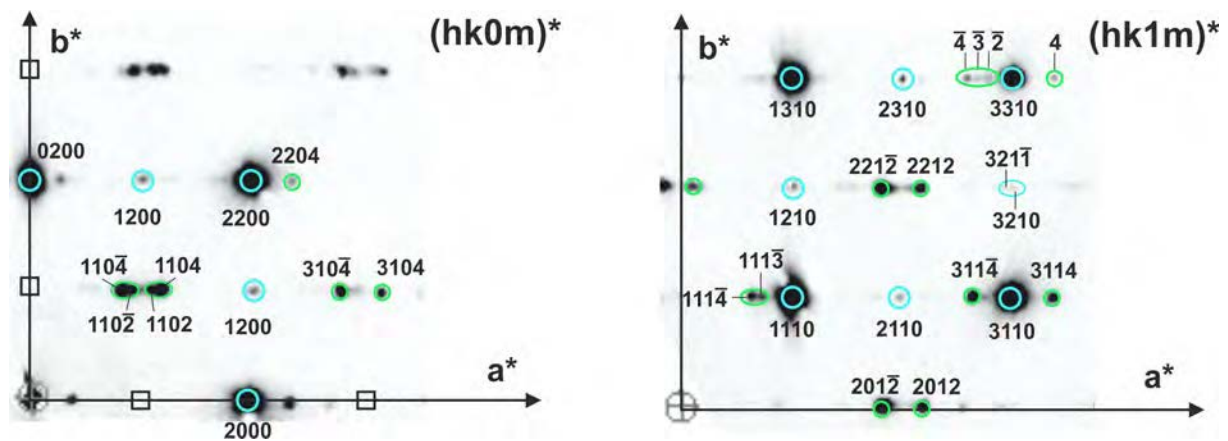


FIGURE A.1 – Agrandissement des sections a) $(hk0m)^*$, et b) $(hk1m)^*$ du réseau réciproque de $\text{BaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ reconstruites à partir des données PEDT à température ambiante.

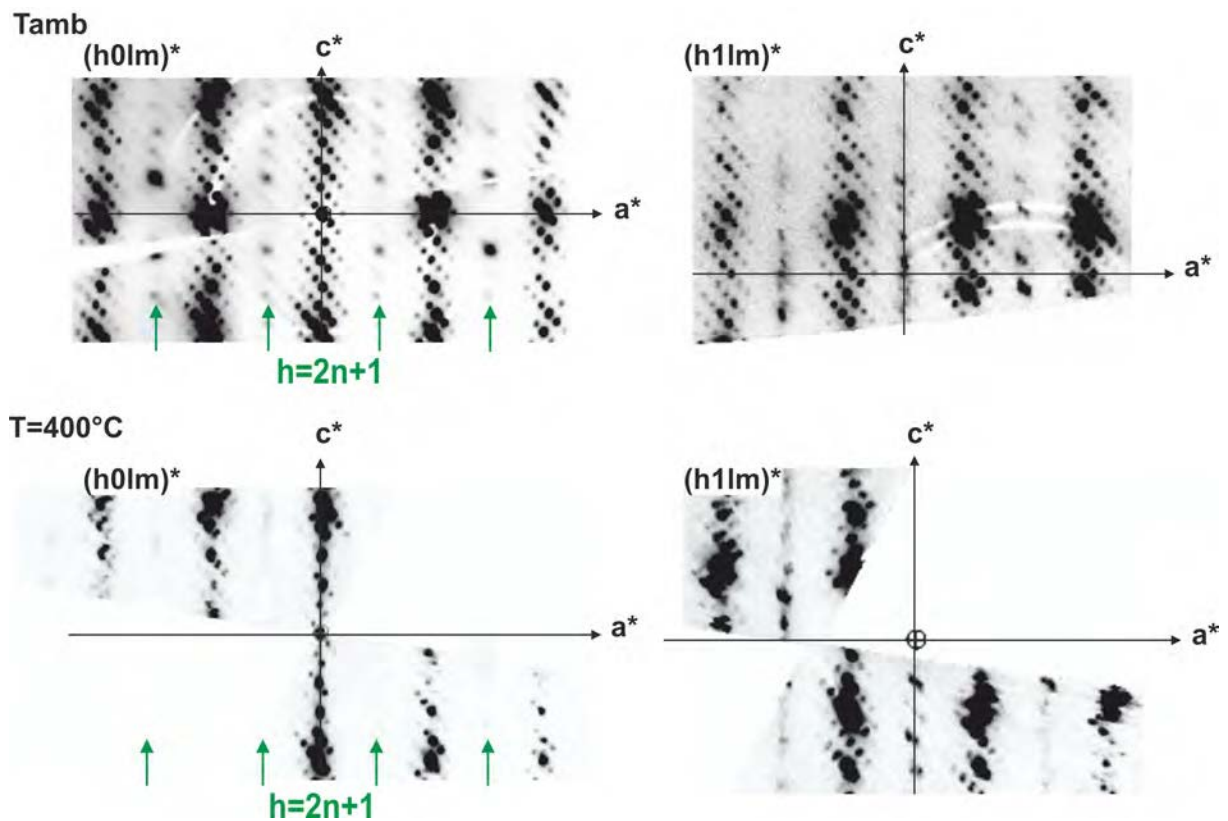


FIGURE A.2 – Sections du réseau réciproque $(h0lm)^*$ et $(h1lm)^*$ reconstruites pour le $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ à partir des données PEDT à température ambiante et à 400°C .

TABLEAU A.1 – Paramètres cristallographiques de $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ obtenus après affinement avec les données DNP en considérant le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

paramètres de maille :		$a[\text{Å}]$	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	$\beta[\text{deg}]$	$V[\text{Å}^3]$	
		5,48809(60)	5,47734(40)	5,14688(87)	90,730(10)	154,70(4)	
		<i>densité</i>	<i>q :</i>	α	γ		
		8,321(2)		-0,0258(5)	0,2306(4)		
paramètres de position :							
<i>atome</i>	X_4/Δ	<i>x-harm.</i>	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}[\text{Å}^3]$	
Bi(1)	0/0,615		0	0	0	0,0116(11)	
		s,1	0,0144(15)	0	-0,0124(11)		
		s,2	-0,025(2)	-0,019(2)	0,0387(17)		
		s,3	0	-0,017(3)	-0,0256(15)		
		s,4	-0,041(2)	0	0		
Nb(1)	0,5/0,385		0	0	0	0,0010(5)	
		s,1	-0,0080(17)	0	-0,1097(14)		
		s,2	0	0	-0,0112(26)		
O(1-1)	0/0,615		0,2727(16)	0,7168(10)	0,5127(22)	0,0067(8)	
		s,1	0,014(2)	-0,0075(18)	-0,231(3)		
		c,1	0,025(2)	-0,037(2)	-0,014(3)		
		s,2	0	-0,008(2)	0		
		c,2	0	0	-0,030(3)		
O(1-2)	0/0,615		0,7662(17)	0,7575(11)	0,490(2)	0,0067(8)	
		s,1	0,023(2)	0,009(2)	-0,241(3)		
		c,1	0,027(2)	0,014(3)	-0,037(3)		
		s,2	-0,0156(2)	0	-0,050(3)		
		c,2	0	0,013(3)	-0,0334(3)		
O(2)	0/0,615		0	0,4724(17)	0	0,0224(19)	
		s,1	0	0,013(3)	-0,2492(16)		
		c,1	0,027(3)	0	0,007(2)		
		s,2	0,025(3)	0,058(3)	0		
		c,2	0,021(3)	0	0		
		s,3	0	0,030(3)	-0,007(2)		
		c,3	0	-0,014(3)	0		
profil :	$R_p = 3,36$	$wR_p = 4,40$	$GoF = 3,73$				
structure :	N ref. param. = 53						
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4	order 5
Nobs	5063	473	908	919	917	910	936
Robs	1,89	1,92	1,97	2,13	1,88	1,76	1,61
wRobs	2,32	2,48	2,62	2,49	2,34	2,11	1,92

TABLEAU A.2 – Paramètres cristallographiques de $\text{PbBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ obtenus après affinement avec les données DNP en considérant le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0 X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

paramètres de maille :		$a[\text{Å}]$	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	$\beta[\text{deg}]$	$V[\text{Å}^3]$	
		5,4515(15)	5,4396(15)	5,1579(15)	90,894(14)	152,93(10)	
		Densité	q :	α	γ		
		8,417(6)		-0,0297(7)	0,2296(5)		
paramètres de position :							
atome	X_4/Δ	$x\text{-harm,}$	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}[\text{Å}^3]$	
Bi(1)	0/0,615		0	0	0	0,0109(7)	
		s,1	-0,0045(10)	0	-0,0094(7)		
		s,2	-0,0243(16)	0,0166(19)	0,0359(13)		
		s,3	-0,0272(19)	0,011(2)	-0,0127(17)		
		s,4	-0,0344(17)	0	-0,0203(18)		
Nb(1)	0,5/0,385		0	0	0	0,0024(5)	
		s,1	0,0040(13)	0,009(2)	-0,0986(3)		
O(1-1)	0/0,615		0,2261(11)	0,7678(8)	0,4986(15)	0,0046(7)	
		s,1	0,0089(16)	-0,0064(13)	-0,236(2)		
		c,1	-0,0146(18)	0,009(2)	0,027(2)		
		s,2	-0,007(2)	0	-0,049(2)		
		c,2	0	0	0,017(2)		
		s,3	0	0	-0,012(2)		
		c,3	0	0	-0,009(2)		
O(1-2)	0/0,615		0,7213(10)	0,7131(8)	0,5083(15)	0,0046(7)	
		s,1	0,0076(16)	0	-0,217(2)		
		c,1	-0,0197(17)	-0,031(2)	0,032(2)		
		s,2	0	0	0,013(2)		
		c,2	0,012(2)	0,025(3)	0,024(2)		
		s,3	0	0	0,017(2)		
		c,3	0,017(2)	0,029(3)	0,012(2)		
O(2)	0/0,615		0,0095(14)	0,4862(13)	0,0020(11)	0,0267(14)	
		s,1	0	-0,011(2)	-0,2412(11)		
		c,1	-0,0491(19)	-0,010(2)	0		
		s,2	0	-0,053(2)	-0,0099(12)		
		c,2	-0,014(2)	-0,015(3)	0		
		s,3	0,0010(2)	-0,020(3)	0		
		c,3	0	-0,017(3)	0		
profil :	$R_p = 2,26$	$wR_p = 3,00$		$GoF = 9,73$			
structure :	N ref. param. = 62						
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4	order 5
N_{obs}	4781	442	874	860	865	879	861
R_{obs}	1,33	1,39	1,45	1,47	1,26	1,28	1,04
wR_{obs}	1,80	2,18	2,00	1,96	1,81	1,61	1,32

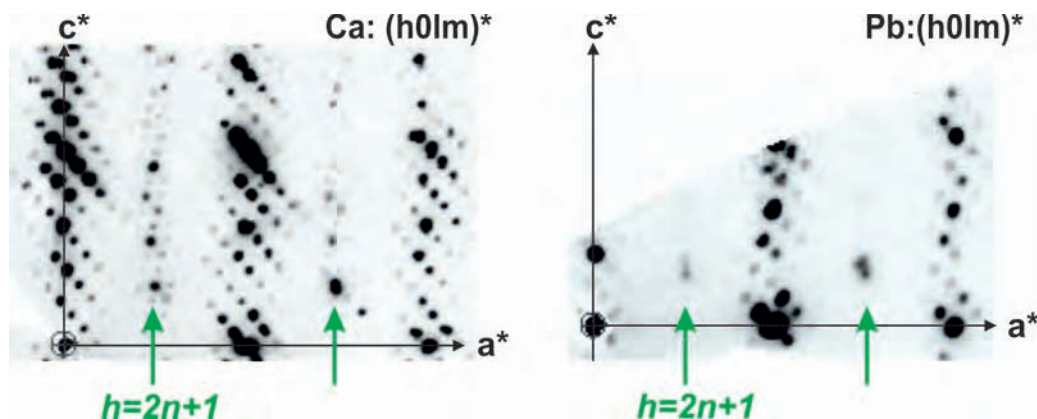


FIGURE A.3 – Sections du réseau réciproque $(h0lm)^*$ reconstruites pour $\text{CaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et $\text{PbBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$.

TABLEAU A.3 – Paramètres de positions atomiques pour $\text{SrBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ obtenus après affinement avec les données PEDT à température ambiante dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

atome	X_4/Δ	$x\text{-harm.}$	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}[\text{\AA}^3]$	
Bi(1)	0/0,615		0	0	0	0,0278(9)	
		s,1	-0,036(5)	0	-0,0075(5)		
		s,2	-0,0312(6)	-0,0198(10)	0,0454(6)		
		s,3	0	-0,0130(13)	-0,0213(6)		
		s,4	-0,0341(6)	0	-0,0342(6)		
Nb(1)	0,5/0,385		0	0	0	0,0075(10)	
		s,1	-0,0100(14)	0	-0,1109(14)		
O(1-1)	0/0,615		0,2763(20)	0,7170(20)	0,4870(20)	0,019(2)	
		s,1	0	0	-0,187(5)		
		c,1	0,022(3)	-0,036(4)	0		
		s,2	0	0	0,020(3)		
		c,2	-0,013(3)	0,029(3)	-0,031(3)		
O(1-2)	0/0,615		0,7634(18)	0,7540(20)	0,518(2)	0,019(2)	
		s,1	0	0	-0,217(3)		
		c,1	0,013(3)	0	-0,030(3)		
		s,1	-0,008(2)	0	-0,029(3)		
		c,1	-0,012(3)	0	0		
O(2)	0/0,615		0	0,4761	0	0,045(4)	
		s,1	0	0	-0,214(2)		
		c,1	0,0310(40)	0	0		
structure : N ref. param. = 49							
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4	order 5
Nobs	2577	220	356	378	367	296	326
Robs	37,38	31,10	35,43	38,52	32,37	39,65	33,79
wRobs	41,10	37,67	40,60	41,24	35,04	45,11	35,04

TABLEAU A.4 – Paramètres de positions atomiques pour $\text{CaBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et obtenus après affinement avec les données PEDT à température ambiante dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

<i>atome</i>	X_4/Δ	<i>x-harm.</i>	x/a	y/b	z/c	<i>Uiso</i> [Å ³]	
Bi(1)	0/0,615		0	0	0	0,0257(10)	
		s,1	-0,0095(8)	-0,0043(8)	-0,0269(8)		
		s,2	-0,0216(8)	0,0236(8)	0,0405(8)		
		s,3	-0,0154(8)	0,0065(9)	-0,0079(8)		
		s,4	-0,0312(8)	-0,0118(9)	-0,0321(8)		
Nb(1)	0,5/0,385		0	0	0	0,0076(11)	
		s,1	-0,0088(12)	0	-0,1183(12)		
O(1-1)	0/0,615		0,219(2)	0,777(2)	0,498(2)	0,010(fixé)	
		s,1	0,015(3)	0	-0,189(3)		
		c,1	-0,025(3)	0,038(3)	0,036(3)		
		s,2	0	0	0,023(3)		
		c,2	0,017(2)	-0,032(3)	0,021(2)		
O(1-2)	0/0,615		0,724(2)	0,716(2)	0,496(2)	0,010(fixé)	
		s,1	0,012(3)	0	-0,242(3)		
		c,1	-0,018(3)	0	0,038(3)		
		s,2	0	0,032(3)	-0,049(3)		
		c,2	0,015(3)	-0,020(3)	0,042(2)		
O(2)	0/0,615		0	0,505(2)	0	0,010(fixé)	
		s,1	0,013(3)	0	-0,247(2)		
		c,1	0,0680(3)	0	0		
		s,2	0,017(3)	-0,077(3)	0		
		c,2	0	0,0250(4)	0		
structure : N ref. param. = 49							
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4	order 5
Nobs	2967	229	382	401	381	311	387
Robs	43,49	31,50	44,01	47,73	36,68	40,72	53,53
wRobs	48,92	40,95	47,29	52,02	39,78	43,85	57,70

TABLEAU A.5 – Paramètres de positions atomiques pour $\text{PbBi}_7\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ et obtenus après affinement avec les données PEDT à température ambiante dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

<i>atome</i>	X_4/Δ	<i>x-harm.</i>	x/a	y/b	z/c	<i>Uiso</i> [Å ³]	
Bi(1)	0/0,615		0	0	0	0,02970(7)	
		s,1	-0,0041(4)	0	-0,0038(6)		
		s,2	-0,0286(5)	0,0197(8)	0,0388(7)		
		s,3	-0,0238(5)	0,0096(11)	-0,0082(8)		
		s,4	-0,0319(5)	0	-0,0248(8)		
Nb(1)	0,5/0,385		0	0	0	0,0043(4)	
		s,1	0	0	-0,0967(7)		
O(1-1)	0/0,615		0,2300(12)	0,7604(13)	0,490(2)	0,033(10)	
		s,1	0	-0,008(2)	-0,253(3)		
		c,1	-0,036(2)	0,032(3)	0,027(3)		
		s,2	0,006(2)	0	-0,025(3)		
		c,2	-0,010(3)	-0,025(3)	0,016(3)		
O(1-2)	0/0,615		0,7254(12)	0,7112(13)	0,500(2)	0,033(10)	
		s,1	0	0,010(2)	-0,217(3)		
		c,1	-0,038(2)	-0,023(3)	0		
		s,2	0,007(2)	0	0,042(3)		
		c,2	0,026(2)	0	0,028(3)		
O(2)	0/0,615		0,005(2)	0,505(2)	0	0,033(10)	
		s,1	0	0	-0,232(2)		
		c,1	-0,057(3)	-0,024(3)	0		
		s,2	0	-0,048(3)	-0,009(2)		
		c,2	-0,012(3)	0,010(3)	0		
structure : N ref. param. = 49							
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4	order 5
Nobs	1356	186	219	209	266	157	173
Robs	28,61	26,19	30,93	33,07	24,76	22,03	32,31
wRobs	31,31	30,71	35,02	33,97	25,96	24,75	34,48

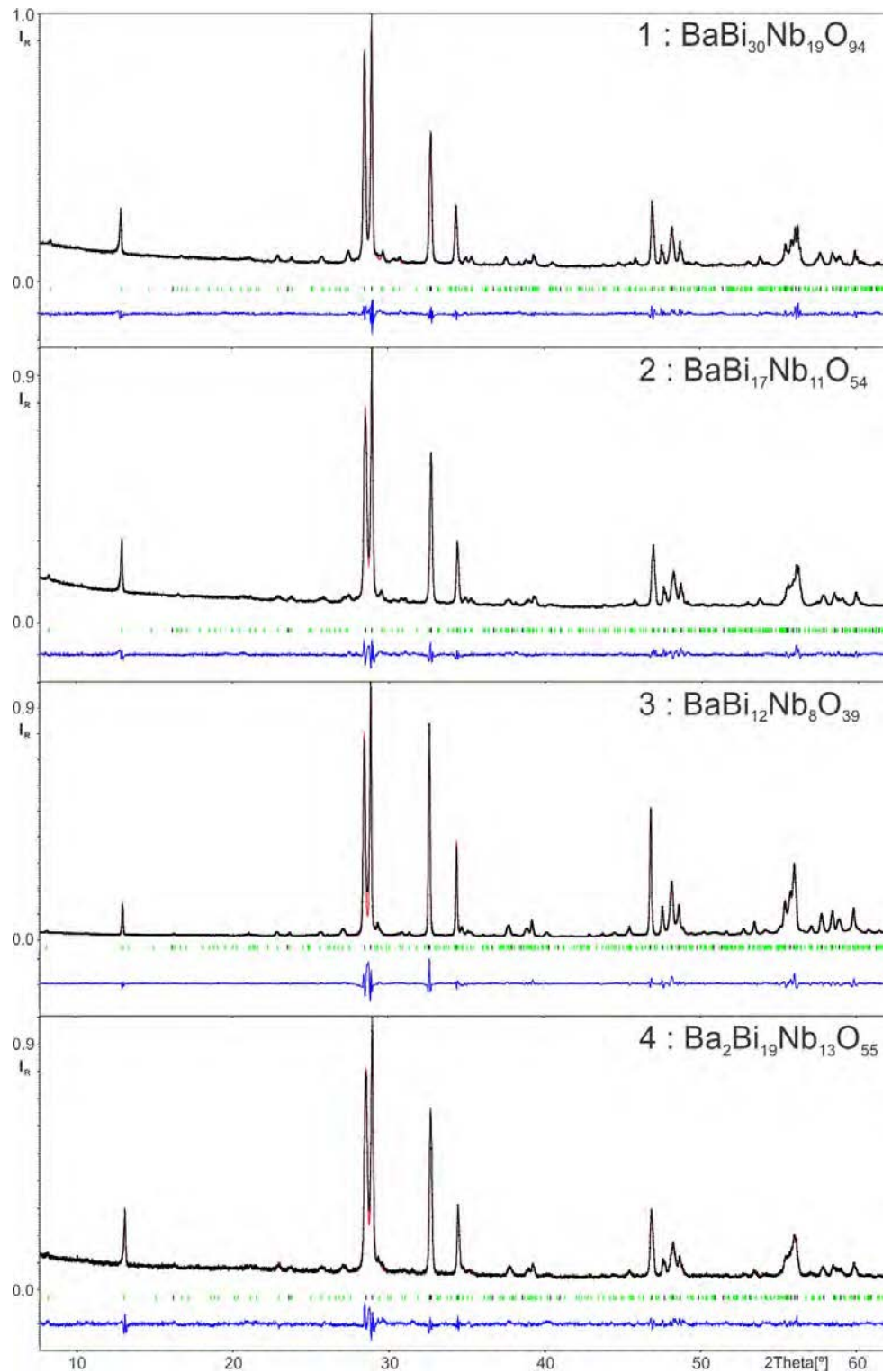


FIGURE A.4 – Diagrammes DRXP des affinements Rietveld pour les composés 1 à 4 du système $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ - $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Les diagrammes comprennent le profil calculé (rouge), le profil mesuré (noir) et la courbe différence (bleu). La position des réflexions fondamentales (noires) et satellites (vertes) sont repérées par des marques. Le SSG considéré est $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

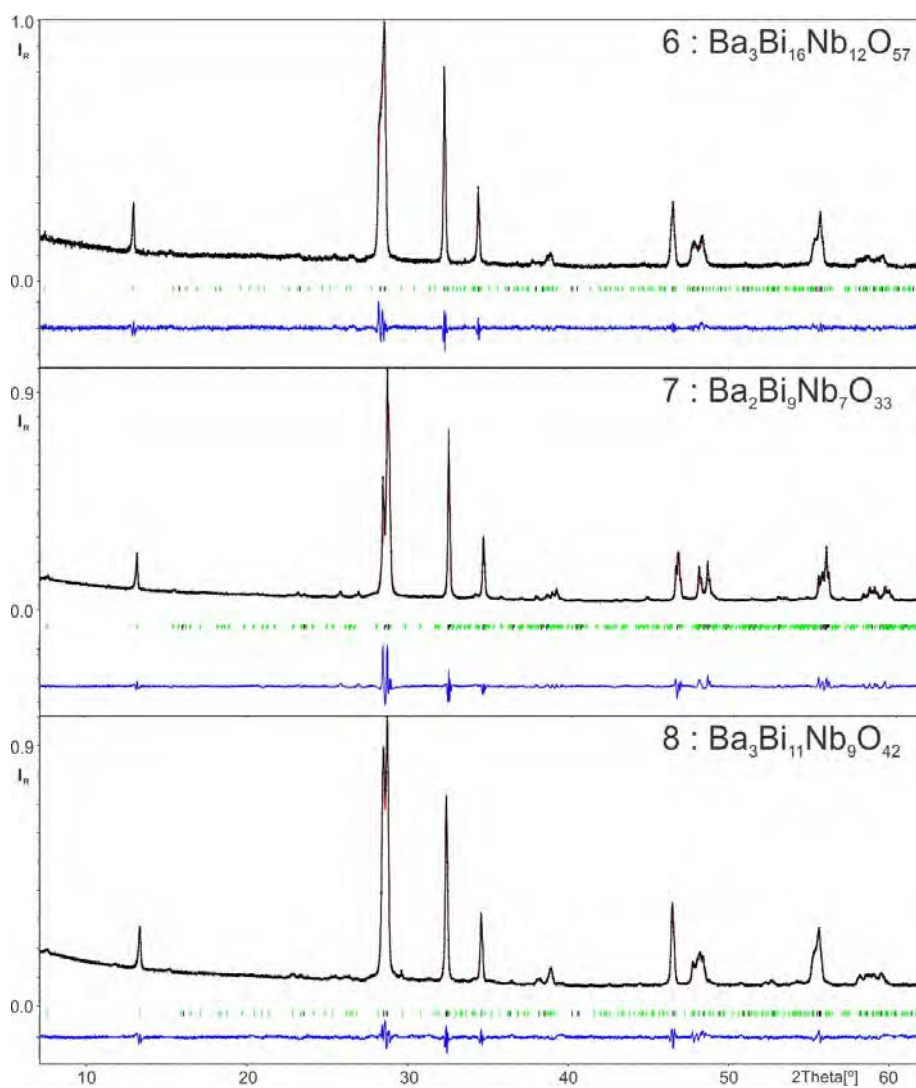


FIGURE A.5 – Diagrammes DRXP des affinements Rietveld pour les composés 6 à 8 du système $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ - $\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Les diagrammes comprennent le profil calculé (rouge), le profil mesuré (noir) et la courbe différence (bleu). La position des réflexions fondamentales (noires) et satellites (vertes) sont repérées par des marques. Le SSG considéré est $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

TABLEAU A.6 – Paramètres cristallographiques de BaBi₃₀Nb₁₇O₉₄ (composé 1) après affinement avec les données DRXP et PEDT à température ambiante dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

maille DRXP :		a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[deg]	V[Å³]
		5,47861(9)	5,46603(9)	5,21909(9)	91,310(1)	156,251(1)
		Densité	q :	α	γ	
		8,2736(1)		-0,0447(1)	0,24375(8)	
paramètres de position DRXP :						
atome	X₄/Δ	x-harm.	x/a	y/b	z/c	Uiso[Å³]
Bi(1)	0/0,62		0	0	0	0,0070(4)
		s,1	0	0	-0,0128(5)	
		s,2	-0,0351(7)	0	0,0270(8)	
		s,3	-0,0370(8)	0	0,0068(12)	
		s,4	-0,028(1)	0	-0,026(1)	
Nb(1)	0,5/0,38		0	0	0	0,0080(fixé)
		s,1	0	0	-0,104(1)	
O(1-1)	0/0,62		0,230(4)	0,763(4)	0,504(4)	0,015(fixe)
		s,1	0	0	-0,226(6)	
		c,1	0	0	0,048(5)	
		c,2	0	0	-0,018(4)	
O(1-2)	0/0,62		0,728(4)	0,725(3)	0,500(3)	0,015(fixe)
		s,1	0	0	-0,213(4)	
		c,1	0	0	0,045(5)	
		c,2	0	0	0,023(4)	
O(2)	0/0,62		0	0,492(3)	0	0,015(fixe)
		s,1	0,022(4)	-0,021(7)	-0,233(3)	
		s,2	0	-0,095(5)	-0,012(3)	
profil :	R_p = 2,77	wR_p = 3,90		GoF = 2,50		
structure :	N ref. param. = 29					
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4
N_{obs}	2048	232	448	449	465	454
R_{obs}	5,16	3,07	7,97	6,55	4,49	6,36
wR_{obs}	5,58	4,06	7,09	5,53	5,00	5,77
paramètres PEDT : N ref. param. = 30, N_{obs} = 2575, R_{obs} = 35, 45, wR_{obs} = 39, 71						
Bi(1)	0/0,62		0	0	0	0,0296(8)
		s,1	0	0	-0,0130(5)	
		s,2	-0,0396(6)	0,0166(6)	0,0343(5)	
		s,3	-0,0343(5)	0	-0,0046(5)	
		s,4	-0,0274(5)	0	-0,0276(6)	
Nb(1)	0,5/0,38		0	0	0	0,0100(7)
		s,1	0	0	-0,0916(8)	
O(1-1)	0/0,62		0,241(2)	0,735(3)	0,515(2)	0,034(2)
		s,1	0	0	-0,163(3)	
		c,1	0	0	-0,016(3)	
O(1-2)	0/0,62		0,728(2)	0,713(3)	0,482(3)	0,034(2)
		s,1	-0,014(3)	0	-0,151(4)	
		c,1	0	-0,020(3)	0,025(3)	
O(2)	0/0,645		0	0,490(2)	0	0,034(2)
		s,1	0	0	-0,205(2)	
		c,1	-0,010(4)	-0,059(3)	0	
		c,2	0	0,043(3)	0	

TABLEAU A.7 – Paramètres cristallographiques de BaBi₁₂Nb₈O₅₄ (composé 2) obtenus après affinement avec les données DRXP et PEDT à température ambiante dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

maille DRXP :						
	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[deg]	V[Å³]	
	5,48376(12)	5,4742(1)	5,21656(8)	91,181(1)	156,564(3)	
	Densité	q :	α	γ		
	8,2641(2)		-0,04185(16)	0,24103(7)		
paramètres de position DRXP :						
atome	X₄/Δ	x-harm.	x/a	y/b	z/c	U_{iso}[Å³]
Bi(1)	0/0,621		0	0	0	0,0061(7)
		s,1	0	0	-0,0138(5)	
		s,2	-0,0348(7)	0,019(2)	0,0298(8)	
		s,3	-0,030(1)	0,017(2)	0,0069(13)	
Nb(1)	0,5/0,379	s,4	-0,021(1)	0	-0,029(1)	0,0080(fixé)
			0	0	0	
		s,1	0	0	-0,101(1)	
		O(1-1)	0/0,621		0,230(4)	
O(1-2)	0/0,621	s,1	0	0	-0,194(4)	0,020(fixe)
		c,1	-0,016(5)	0	0,039(5)	
		c,2	0	0	0,012(4)	
			0,731(4)	0,726(3)	0,502(4)	
O(2)	0/0,621	s,1	0	0	-0,193(4)	0,020(fixe)
		c,1	0,015(5)	0	0,039(5)	
		c,2	0	0,020(6)	0,018(4)	
			0	0,489(3)	0	
O(1-1)	0/0,621	s,1	0	-0,023(8)	-0,219(3)	0,020(fixe)
		c,1	0	-0,082(6)	0	
		s,2	0	-0,0170(6)	0	
			0	0	0	
profil :	R_p = 2,67	wR_p = 3,81	GoF = 2,51			
structure :	N ref.param. = 35					
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4
N_{obs}	2019	234	451	443	453	438
R_{obs}	4,23	2,73	7,01	5,12	3,69	4,64
wR_{obs}	5,03	3,97	6,53	4,81	4,40	5,11
paramètres PEDT : N ref. param. = 35, N_{obs} = 2700, R_{obs} = 40, 18, wR_{obs} = 45, 53						
Bi(1)	0/0,621		0	0	0	0,0302(9)
		s,1	0	-0,0028(8)	-0,0159(6)	
		s,2	-0,0422(7)	0,0231(8)	0,0315(7)	
		s,3	-0,0311(6)	0	0	
Nb(1)	0,5/0,379	s,4	-0,0243(6)	0	-0,0215(8)	0,0027(8)
			0	0	0	
		s,1	0	0	-0,0963(9)	
		O(1-1)	0/0,621		0,234(2)	
O(1-2)	0/0,621	s,1	-0,015(2)	0	-0,223(3)	0,015(2)
		c,1	-0,014(2)	0	0,033(3)	
		c,2	0	0,019(3)	0	
			0,726(2)	0,727(2)	0,487(2)	
O(2)	0/0,621	s,1	0	0	-0,156(3)	0,015(2)
		c,1	-0,019(2)	-0,046(3)	0,032(3)	
		c,2	0	0,028(3)	0	
			-0,006(2)	0,466(2)	0	
O(1-1)	0/0,621	s,1	0	-0,010(3)	-0,209(2)	0,015(2)
		c,1	-0,040(3)	0,017(3)	0	
		s,2	0	-0,036(3)	0	
		c,2	0	0,017(3)	0	

TABLEAU A.8 – Paramètres cristallographiques de BaBi₁₂Nb₈O₅₄ (composé 3) obtenus après affinement avec les données DRXP dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

maille DRXP :		a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[deg]	V[Å³]
		5,49292(2)	5,48209(6)	5,21743(6)	91,158(1)	157,08(4)
		Densité	q :	α	γ	
		8,1973(2)		-0,03960(5)	0,23706(6)	
paramètres de position DRXP :						
atome	X₄/Δ	x-harm.	x/a	y/b	z/c	Uiso[Å³]
Bi(1)	0/0,615		0	0	0	0,0262(3)
		s,1	0	0	-0,0055(3)	
		s,2	-0,0333(3)	0,017(2)	0,0255(4)	
		s,3	-0,0326(5)	0,015(3)	0	
		s,4	-0,0353(4)	0	-0,0267(4)	
Nb(1)	0,5/0,385		0	0	0	0,0094(5)
		s,1	0	0	-0,0967(6)	
O(1-1)	0/0,615		0,231(3)	0,766(3)	0,497(3)	0,015(fixe)
		s,1	0	0	-0,218(5)	
		c,1	-0,019(4)	0,032(6)	0,050(5)	
		s,2	0	0	0,026(4)	
		c,2	0	0	0,023(4)	
O(1-2)	0/0,615		0,730(3)	0,730(3)	0,498(3)	0,015(fixe)
		s,1	0	0	-0,234(6)	
		c,1	-0,021(4)	-0,034(6)	0,045(5)	
		s,2	0	-0,079(4)	-0,012(2)	
		c,2	0	0	0,021(5)	
O(2)	0/0,615		-0,023(3)	0,494(3)	0	0,015(fixe)
		s,1	0,020(3)	-0,020(6)	-0,228(2)	
		c,1	0,054(5)	0,010(5)	0	
		s,2	0	-0,079(4)	-0,012(2)	
profil :	R_p = 4,34	wR_p = 6,75	GoF = 2,70			
structure :	N ref. param. = 38					
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4
Nobs	3540	330	644	638	635	647
Robs	3,07	2,14	4,04	3,95	3,19	3,56
wRobs	3,89	4,05	4,71	4,10	3,75	3,79

TABLEAU A.9 – Paramètres cristallographiques de $\text{Ba}_2\text{Bi}_{19}\text{Nb}_{13}\text{O}_{57}$ (composé 4) obtenus après affinement avec les données DRXP et PEDT dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

maille DRXP :						
	$a[\text{Å}]$	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	$\beta[\text{deg}]$	$V[\text{Å}^3]$	
	5,4814(3)	5,4718(3)	5,2028(3)	91,147(2)	156,02(2)	
	Densité	q :	α	γ		
	8,2721(9)		-0,0385(3)	0,2370(2)		
paramètres de position DRXP :						
atome	X_4/Δ	$x\text{-harm.}$	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}[\text{Å}^3]$
Bi(1)	0/0,618		0	0	0	0,0082(11)
		s,1	0	0	-0,0116(8)	
		s,2	-0,0334(13)	0,019(2)	0,036(2)	
		s,3	-0,028(3)	0	0,0013(3)	
Nb(1)	0,5/0,382	s,4	-0,030(2)	0	-0,025(3)	0,008(fixe)
			0	0	0	
		s,1	0	0	-0,103(2)	
		O(1-1)	0/0,618		0,240(4)	
s,1	0	0		-0,259(8)		
c,1	-0,019(8)	0		0,064(6)		
O(1-2)	0/0,618	s,2	0	0	0,042(7)	0,015(fixe)
			0,737(6)	0,730(6)	0,487(3)	
		s,1	0	0	-0,266(7)	
O(2)	0/0,618	c,1	-0,020(8)	0	0,058(6)	0,015(fixe)
		s,2	0	0	-0,040(7)	
			-0,022(4)	0,491(3)	0	
		s,1	0	-0,024(7)	-0,239(3)	
		c,1	0,068(9)	0	0	
		s,2	0	-0,074(7)	-0,013(3)	
profil :	$R_p = 4,58$	$wR_p = 5,92$	GoF = 1,48			
structure :	N ref.param. = 33					
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4
Nobs	1001	144	282	280	295	
Robs	5,20	3,01	8,59	5,81	5,89	
wRobs	5,01	3,24	6,72	4,84	5,05	
paramètres PEDT : N ref. param. = 39, $N_{obs} = 2577$, $R_{obs} = 38,25$, $wR_{obs} = 48,25$						
Bi(1)	0/0,618		0	0	0	0,0255(9)
		s,1	-0,0093(8)	-0,0050(7)	-0,0137(6)	
		s,2	-0,0374(9)	0,0160(6)	0,0283(7)	
		s,3	-0,0275(9)	0	0	
Nb(1)	0,5/0,382	s,4	-0,0287(9)	0	-0,0325(7)	0,0076(10)
			0	0	0	
		s,1	0	0	-0,0989(9)	
		O(1-1)	0/0,618		0,227(2)	
s,1	0,020(2)	0		-0,230(3)		
c,1	0	0		0,048(3)		
O(1-2)	0/0,618	s,2	0	0	0,052(3)	0,015(fixe)
		c,2	0	0,021(3)	0	
			0,724(2)	0,732(3)	0,493(2)	
		s,1	0,024(4)	0	-0,196(4)	
O(2)	0/0,618	s,2	0	0	-0,053(3)	0,015(fixe)
		c,2	0	0,037(3)	0	
			-0,021(3)	0,471(3)	0	
		s,1	0,021(4)	-0,028(4)	-0,212(3)	
		c,1	0,035(4)	0,031(3)	0	
		s,2	0	-0,046(3)	0	
		c,2	0,034(4)	-0,034(3)	0	

TABLEAU A.10 – Paramètres cristallographiques de $\text{Ba}_3\text{Bi}_{16}\text{Nb}_{12}\text{O}_{57}$ (composé 6) obtenus après affinement avec les données DRXP dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

maille DRXP :			a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[deg]	V[Å³]
		5,5095(2)	5,5068(3)	5,1848(3)	90,685(3)		157,29(2)
		Densité	q :	α	γ		
		8,170(1)		-0,0273(5)	0,2257(2)		
paramètres de position DRXP :							
atome	X_4/Δ	x-harm,	x/a	y/b	z/c		Uiso[Å³]
Bi(1)	0/0,613		0	0	0		0,0043(15)
		s,1	0	0	-0,014(1)		
		s,2	-0,030(2)	0,024(3)	0,027(2)		
		s,3	-0,017(3)	0	-0,024(4)		
		s,4	-0,011(3)	0,042(3)	-0,040(3)		
Nb(1)	0,5/0,387		0	0	0		0,0080(fixé)
		s,1	0	0	-0,081(2)		
O(1-1)	0/0,613		0,250(4)	0,750(3)	0,501(3)		0,015(fixé)
		s,1	0	0	-0,254(5)		
O(1-2)	0/0,613		0,750(4)	0,75(3)	0,501(3)		0,015(fixé)
		s,1	0	0	-0,254(5)		
O(2)	0/0,613		0	0,502(1)	0		0,015(fixé)
		s,1	0,028(5)	0	-0,250(4)		
profil :	$R_p = 4,41$		$wR_p = 5,73$		GoF = 1,43		
structure :	N ref. param.= 21						
	all	main	order 1	order 2	order 3		order 4
Nobs	986	140	267	284	295		
Robs	5,77	3,49	9,14	6,76	6,36		
wRobs	4,44	3,48	6,31	4,27	4,07		

TABLEAU A.11 – Paramètres cristallographiques de $\text{Ba}_2\text{Bi}_9\text{Nb}_7\text{O}_{33}$ (composé 7) obtenus après affinement avec les données DRXP et PEDT dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0\gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

maille DRXP :							
	$a[\text{Å}]$	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	$\beta[\text{deg}]$	$V[\text{Å}^3]$		
	5,5177(2)	5,5141(3)	5,1852(1)	90,588(3)	157,751(6)		
	Densité	q :	α	γ			
	8,1328(3)		-0,02526(9)	0,2250(1)			
paramètres de position DRXP :							
atome	X_4/Δ	$x\text{-harm.}$	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}[\text{Å}^3]$	
Bi(1)	0/0,611		0	0	0	0,0090(14)	
		s,1	0	0	-0,019(1)		
		s,2	-0,029(2)	0,049(2)	0,024(2)		
Nb(1)	0,5/0,389	s,3	-0,015(3)	0	-0,023(2)	0,008(fixe)	
		s,1	0	0	-0,092(2)		
		O(1-1)	0/0,611		0,256(9)		0,746(9)
O(1-2)	0/0,611	s,1	0	0	-0,190(4)	0,015(fixe)	
		s,2	0	0	0,010(4)		
		O(1-2)	0/0,611		0,756(9)		0,759(9)
O(2)	0/0,611	s,1	0	0	-0,186(4)	0,015(fixe)	
		s,2	0	0	0,012(4)		
		s,1	0	0	0		-0,215(3)
profil :	$R_p = 3,92$	$wR_p = 6,68$	GoF = 4,41				
structure :	N ref.param. = 27						
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4	
N_{obs}	2033	241	452	440	455	445	
R_{obs}	6,83	4,79	5,94	5,68	4,47	4,62	
wR_{obs}	5,86	6,03	6,94	5,95	5,11	5,57	
paramètres PEDT : N ref. param. = 35, $N_{obs} = 1832$, $R_{obs} = 30,92$, $wR_{obs} = 36,09$							
Bi(1)	0/0,611		0	0	0	0,0425(8)	
		s,1	0	0	0		
		s,2	-0,0278(5)	0,018(1)	0,0234(5)		
		s,3	-0,0178(5)	0	-0,0163(5)		
Nb(1)	0,5/0,389	s,4	-0,0222(6)	0,018(2)	-0,0284(6)	0,0052(6)	
		s,1	0	0	0		
		s,1	0	0	-0,0915(6)		
		O(1-1)	0/0,611		0,229(2)		0,761(2)
O(1-2)	0/0,611	s,1	0	0	-0,210(3)	0,0352(17)	
		s,2	0	0,026(3)	0		
		s,1	0	0	0		-0,212(3)
		O(1-2)	0/0,611		0,749(3)		0,739(4)
O(2)	0/0,609	s,2	0,014(3)	0,020(3)	0	0,0352(17)	
		s,1	0	0	0		
		s,1	0	0	0		-0,230(2)
		c,1	0	0,015(2)	0		
		s,2	0	-0,012(3)	0		

TABLEAU A.12 – Paramètres cristallographiques de $\text{Ba}_3\text{Bi}_{11}\text{Nb}_9\text{O}_{42}$ (composé 8) obtenus après affinement avec les données DRXP et PEDT dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$.

maille DRXP :						
	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[deg]	V[Å³]	
	5,5207(1)	5,5111(1)	5,17872(8)	90,691(1)	157,553(3)	
	Densité	q :	α	γ		
	8,1292(2)		-0,0245(4)	0,2210(1)		
paramètres de position DRXP :						
atome	X_4/Δ	<i>x-harm.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Uiso</i>[Å³]
Bi(1)	0/0,609		0	0	0	0,0095(7)
		s,1	0	0	-0,0160(5)	
		s,2	-0,0269(7)	0,018(2)	0,0346(9)	
		s,3	-0,021(2)	0,022(2)	-0,033(2)	
Nb(1)	0,5/0,391	s,4	-0,022(2)	0	-0,030(2)	0,008(fixe)
			0	0	0	
		s,1	0	0	-0,0836(12)	
		O(1-1)	0/0,609		0,253(7)	
		s,1	0	0	-0,212(4)	
		s,2	0	0	0,030(4)	
O(1-2)	0/0,609		0,751(7)	0,751(7)	0,507(3)	0,015(fixe)
		s,1	0	0	-0,228(4)	
O(2)	0/0,609	s,2	0	0	0,034(4)	0,015(fixe)
			-0,024(3)	0,505(2)	0	
		s,1	0	-0,015(4)	-0,248(3)	
		c,1	0,067(4)	0	0	
profil :	$R_p = 2,45$	$wR_p = 3,28$		GoF = 2,15		
structure :	N ref.param. = 28					
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4
Nobs	1590	231	454	444	461	
Robs	6,83	4,43	11,29	8,44	6,32	
wRobs	5,97	4,92	8,02	5,86	5,29	
paramètres PEDT : N ref. param. = 30, N_{obs} = 1701, R_{obs} = 40, 13, wR_{obs} = 48, 12						
Bi(1)	0/0,609		0	0	0	0,0142(11)
		s,1	-0,0131(8)	0	-0,0200(7)	
		s,2	-0,0233(9)	0,016(1)	0,0319(8)	
		s,3	-0,0200(9)	-0,0095(13)	-0,0193(8)	
Nb(1)	0,5/0,391	s,4	-0,0236(10)	0,018(2)	-0,0280(8)	0,0181(13)
			0	0	0	
		s,1	0	0	-0,113(1)	
		O(1-1)	0/0,609		0,236(3)	
		s,1	-0,024(4)	0	-0,185(3)	
		s,2	0,018(3)	0	0	
O(1-2)	0/0,609		0,741(3)	0,776(4)	0,501(2)	0,027(3)
		s,1	-0,024(4)	0	-0,183(3)	
O(2)	0/0,609	s,2	0,017(3)	0	0	0,027(3)
			0	0,532(3)	0	
		s,1	0	0	-0,220(3)	
		s,2	0	0	0,014(2)	

TABLEAU A.13 – Distances Bi-O, Nb-O et O-O moyennes obtenues après les affinements DRXP et PEDT sur les composés du système $\text{Bi}_5\text{Nb}_3\text{O}_{15}\text{-BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

données	d(Bi-O1)	d(Bi-O2)	d(Nb-O1)	d(Nb-O2)	d(O-O)	
1	PEDT	3.09(5) \pm 0.75(5)	2.82(5) \pm 0.55(5)	1.95(3) \pm 0.09(5)	2.13(3) \pm 0.13(5)	2.81(8) \pm 0.11(8)
	DRXP	2.20(5) \pm 0.12(5)	2.86(5) \pm 0.48(5)	1.96(4) \pm 0.05(4)	2.04(15) \pm 0.25(15)	2.83(8) \pm 0.12(8)
2	PEDT	3.07(5) \pm 0.75(5)	2.85(5) \pm 0.53(5)	1.97(4) \pm 0.09(4)	2.08(4) \pm 0.17(4)	2.86(7) \pm 0.17(7)
	DRXP	2.29(5) \pm 0.25(5)	2.88(60) \pm 0.55(6)	1.965(5) \pm 0.03(5)	2.04(5) \pm 0.25(5)	2.84(7) \pm 0.13(7)
4	PEDT	3.03(5) \pm 0.71(5)	2.85(5) \pm 0.52(5)	1.97(4) \pm 0.05(4)	2.12(4) \pm 0.17(4)	2.84(7) \pm 0.16(7)
	DRXP	2.28(5) \pm 0.21(5)	2.85(60) \pm 0.38(6)	1.96(50) \pm 0.02(5)	2.07(5) \pm 0.19(5)	2.85(7) \pm 0.10(7)
6	PEDT	3.01(7) \pm 0.80(7)	2.85(60) \pm 0.38(6)	1.96(50) \pm 0.02(5)	2.07(5) \pm 0.19(5)	2.85(7) \pm 0.10(7)
	DRXP	2.31(7) \pm 0.16(7)	2.88(6) \pm 0.69(6)	1.97(5) \pm 0.04(5)	2.11(5) \pm 0.30(5)	2.85(7) \pm 0.15(7)
7	PEDT	3.08(7) \pm 0.78(7)	2.88(6) \pm 0.69(6)	1.97(5) \pm 0.04(5)	2.11(5) \pm 0.30(5)	2.85(7) \pm 0.15(7)
	DRXP	2.28(7) \pm 0.21(7)	2.86(5) \pm 0.37(5)	1.96(4) \pm 0.04(4)	2.13(4) \pm 0.31(4)	2.89(7) \pm 0.15(7)
8	PEDT	3.09(5) \pm 0.76(5)	2.86(5) \pm 0.37(5)	1.96(4) \pm 0.04(4)	2.13(4) \pm 0.31(4)	2.89(7) \pm 0.15(7)
	DRXP	2.22(5) \pm 0.24(5)	2.85(6) \pm 0.63(6)	1.97(50) \pm 0.05(5)	2.11(5) \pm 0.23(5)	2.86(7) \pm 0.12(7)
8	PEDT	3.05(7) \pm 0.72(7)	2.85(6) \pm 0.63(6)	1.97(50) \pm 0.05(5)	2.11(5) \pm 0.23(5)	2.86(7) \pm 0.12(7)
	DRXP	2.34(7) \pm 0.23(7)	2.87(5) \pm 0.65(5)	1.97(4) \pm 0.12(4)	2.10(4) \pm 0.24(4)	2.86(7) \pm 0.11(7)
8	PEDT	3.06(5) \pm 0.83(5)	2.87(5) \pm 0.65(5)	1.97(4) \pm 0.12(4)	2.10(4) \pm 0.24(4)	2.86(7) \pm 0.11(7)
	DRXP	2.34(5) \pm 0.24(5)	2.88(6) \pm 0.59(6)	1.96(50) \pm 0.04(5)	2.06(5) \pm 0.3(5)	2.82(7) \pm 0.14(7)
8	PEDT	3.05(7) \pm 0.81(7)	2.88(6) \pm 0.59(6)	1.96(50) \pm 0.04(5)	2.06(5) \pm 0.3(5)	2.82(7) \pm 0.14(7)
	DRXP	2.37(7) \pm 0.22(7)				

TABLEAU A.14 – Paramètres cristallographiques de $\text{Bi}_7\text{Nb}_3\text{WO}_{21}$ obtenus après affinement avec les données DRXP et PEDT dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. La composition moyenne en compte ici est $\text{Bi}_{7/11}\text{Nb}_{4/11}\text{O}_5$.

maille DRXP :						
	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[deg]	V[Å³]	
	5,46267(49)	5,45336(40)	5,30059(48)	91,1061(36)	157,874(33)	
	Densité	q :	α	γ		
	8,257(2)		-0,04484(27)	0,27251(33)		
paramètres de position DRXP :						
atome	X₄/Δ	x-harm.	x/a	y/b	z/c	U_{iso}[Å³]
Bi(1)	0/0,635	s,1	0	0	0	0,0043(7)
		s,2	0,0173(13)	0	-0,0195(13)	
		s,3	-0,047(2)	-0,031(2)	0,029(2)	
Nb(1)	0,5/0,365	s,3	-0,042(3)	0	0,020(2)	0,0064(5)
		s,1	0	0	0	
		s,1	0	0	-0,088(4)	
O(1-1)	0/0,635	s,1	0,753(4)	0,248(2)	0,5	0,075(9)
		s,1	0	0	-0,168(6)	
O(1-2)	0/0,635	s,1	0,248(4)	0,752(2)	0,5	0,075(9)
		s,1	0	0	-0,156(5)	
O(2)	0/0,635	s,1	0	0,50	0	0,075(9)
		s,1	0	0	-0,186(4)	
profil :	R_p = 5,50	wR_p = 6,99		GoF = 1,22		
structure :	N ref.param. = 18					
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4
N_{obs}	1027	90	185	184	190	190
R_{obs}	5,22	2,56	8,28	6,32	4,14	7,04
wR_{obs}	4,45	2,91	5,77	4,46	3,70	5,58
affinement PEDT : N_{obs} = 3448, N_{param.} = 27; R_{obs} = 40; wR_{obs} = 41						
Bi(1)	0/0,635	s,1	0	0	0	0,0063(7)
		s,2	0,0058(6)	0	0,0123(5)	
		s,3	-0,0374(7)	-0,0093(17)	0,0284(6)	
		s,4	-0,0367(7)	-0,0057(17)	-0,0111(7)	
Nb(1)	0,5/0,365	s,4	-0,0266(9)	-0,0157(19)	-0,0230(9)	0,0064(9)
		s,1	0	0	0	
		s,1	0	0	-0,0706(12)	
		c,1	-0,016(4)	0	0	
O(1-1)	0/0,635	s,1	0,76742(3)	0,2350(2)	0,4991(2)	0,010(fixé)
		s,1	0	0	-0,185(4)	
		c,1	0,023(4)	-0,032(4)	0	
O(1-2)	0/0,635	s,1	0,2362(3)	0,7650(2)	0,5038(2)	0,010(fixé)
		s,1	0	0	-0,206(4)	
O(2)	0/0,635	s,1	0	0,50	0	0,010(fixé)
		s,1	0	0	-0,209(2)	
		s,2	0,033(4)	0	0	
structure :	N ref. param. = 50					
	all	main	order 1	order 2	order 3	order 4
N_{obs}	3445	254	468	454	503	401
R_{obs} 37,77	27,87	48,69	47,02	55,97	41,55	
wR_{obs}	45,68	37,87	53,66	51,93	57,78	44,71

TABLEAU A.15 – Paramètres cristallographiques de $\text{Bi}_7\text{Nb}_3\text{WO}_{21}$ obtenus après affinement avec les données DRXP et PEDT dans le groupe d'espace SSG $X2_1(\alpha 0 \gamma)0$ avec $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ et un décalage de l'origine de $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. La composition moyenne en compte ici est $\text{Bi}_{8/12}\text{Nb}_{4/12}\text{O}_5$.

maille DRXP :		$a[\text{Å}]$	$b[\text{Å}]$	$c[\text{Å}]$	$\beta[\text{deg}]$	$V[\text{Å}^3]$
		5,47655(29)	5,45981(25)	5,35670(48)	90,908(3)	160,150(20)
		<i>Densité</i>	$q :$	α	γ	
		7,9371(9)		-0,04083(43)	0,29,152(28)	
paramètres de position DRXP :						
<i>atome</i>	X_4/Δ	<i>x-harm.</i>	x/a	y/b	z/c	$U_{iso}[\text{Å}^3]$
Bi(1)	0/0,665		0	0	0	0,0140(12)
		s,1	0	0	-0,0240(9)	
		s,2	-0,0220(18)	-0,0217(14)	0,0382(15)	
		s,3	0,012(2)	-0,0020(17)	0,0650(17)	
Nb(1)	0,5/0,335	s,4	-0,0476(15)	-0,0302(12)	0-0,0224(16)	0,0065(fixé)
			0	0	0	
		s,1	0,011(2)	0	-0,1119(19)	
		O(1-1)	0/0,665		0,263(5)	
O(1-2)	0/0,665	s,1	0,016(3)	0,009(2)	-0,219(4)	0,012(fixé)
		c,1	0	0	-0,034(4)	
		c,1	0	-0,056(5)	0	
			0,738(2)	0,257(3)	0,499(3)	
O(2)	0/0,665	s,1	0,020(4)	0,008(2)	-0,185(4)	0
		c,1	0	0,017(5)	0,044(4)	
		c,1	0	0,070(5)	0	
			-0,015(3)	0,509(2)	0	
		s,1	0,056(4)	-0,041(5)	-0,238(3)	
		c,1	0,072(5)	-0,010(4)	0	
		s,2	0	-0,036(5)		
		c,2	0	0,083(5)		
profil :		$R_p = 3,72$	$wR_p = 4,96$	$GoF = 3,23$	$R_{B_{obs}}/wR_{B_{obs}} = 3,05/6,22$	
structure :		N ref. param. = 34				
		all	order 1	order 2	order 3	order 4
N_{obs}		2621	477	469	481	468
R_{obs}		1,63	2,01	1,87	1,31	1,44
wR_{obs}		2,96	3,48	3,27	2,55	2,79
affinement PEDT : $N_{obs} = 1260, N_{param.} = 32; R_{obs} = 38,24; wR_{obs} = 41,79$						
Bi(1)	0/0,665		0	0	0	0,0333(12)
		s,1	0,0251(7)	0	0,0116(7)	
		s,2	-0,0360(8)	-0,009(2)	0,0339(7)	
		s,3	-0,0261(8)	-0,0057(17)	0,0302(7)	
Nb(1)	0,5/0,335	s,4	-0,0226(10)	-0,0189(18)	0	0,0065(9)
			0	0	0	
		s,1	0,0115(10)	0	-0,0848(9)	
		O(1-1)	0/0,665		0,277(2)	
O(1-2)	0/0,665	s,1	-0,011(3)	0	-0,159(3)	0,012(2)
		c,1	0,020(3)	0	0	
			0,727(2)	0,271(3)	0,493(3)=	
		s,1	-0,011(3)	0	-0,151(3)	
O(2)	0/0,665	c,1	0	0,022(4)	0	0
			0	0,50	0	
		s,1	-0,017(3)	0	-0,190(2)	
		c,1	0,027(4)	-0,018(5)	0	

ANNEXE B

RÉSULTATS DES AFFINEMENTS DE PrVO_3 ET CaTiO_3 (MASSIFS)

TABLEAU B.1 – Structure de PrVO_3 utilisée comme référence et venant de la diffraction des neutrons sur poudre [149] (SG : $Pnma$).

Paramètres de maille :					
a [Å]	b [Å]	c [Å]	V_{maille} [Å ³]	Z	d [g.cm ⁻³]
5,5606(2)	7,7771(3)	5,4856(2)	237,23	4	6,72
Coordonnées atomiques :					
	Pr-1	V-1	O-1	O-2	
x/a	0,4552(5)	0,5	0,7070(3)	0,5191(3)	
y/b	0,25	0	0,0429(2)	0,25	
z/c	0,9928(7)	0,5	0,7938(3)	0,4182(4)	
U _{iso} [Å ³]	0,0082(4)	0,0051(-)	0,0085(3)	0,0090(4)	

TABLEAU B.2 – Structures de $CaTiO_3$ utilisées comme référence et venant de la diffraction des rayons X sur monocristal [150] et de la diffraction des neutrons sur poudre [151] (SG : $Pnma$).

Diffraction X sur monocristal					
a [Å]	b[Å]	c[Å]	V_{maille}[Å³]	Z	d[g.cm⁻³]
5,4423(3)	7,6401(5)	5,3796(1)	223,68	4	4,0372
		Ca-1	Ti-1	O-1	O-2
	x/a	0,46398(6)	0,5	0,7112(2)	0,5162(2)
	y/b	0,25	0	0,0371(2)	0,25
	z/c	0,99324(7)	0,5	0,7892(2)	0,4286(3)
U anisotrope [Å³]					
	U-11	0,0079(1)	0,0049(1)	0,0050(3)	0,0084(5)
	U-22	0,0071(1)	0,0049(1)	0,0178(3)	0,0037(4)
	U-33	0,0077(1)	0,0052(1)	0,0062(3)	0,0080(5)
	U-12	0	0,00021(6)	-0,0006(2)	0
	U-13	- 0,0013(1)	0,00016(9)	-0,0024(2)	0,0001(4)
	U-23	0	0,00001(8)	0,0009(2)	0
Diffraction des Neutrons sur poudre					
a [Å]	b[Å]	c[Å]	V_{maille}[Å³]	Z	d[g.cm⁻³]
5,4458(3)	7,6453(4)	5,3829(3)	224,12	4	4,0372
		Ca-1	Ti-1	O-1	O-2
	x/a	0,4640(5)	0,5	0,7173(3)	0,5173(4)
	y/b	0,25	0	0,0369(2)	0,25
	z/c	0,9917(7)	0,5	0,7901(3)	0,4274(5)
U isotropes [Å³]					
		0,0128(9)	0,0075(15)	0,0119(8)	0,0119(8)

TABLEAU B.3 – Résultats d’affinement pour les données de PrVO_3 de 2 à 4. Les paramètres utilisés pour l’affinement dynamique sont $S_g^{max}(\text{data}) = 0,1 = \text{infini}$; $S_g^{max}(\text{matrix}) = 0,01$; $N_{\text{step}} = 128$; $g^{max}(\text{matrix}) = 2$; $RS_g^{max} \gg 10$ fois le nombre de paramètres affinés.

Affinement	GoF (obs)	GoF (all)	R1 (obs)	wR1 (obs)	wR1 (all)	Nref. (obs)	Nref. (all)	N param.	ADRA [Å]	MDRA [Å]	ADP (iso)
PrVO_3-2, $\phi = 2,0$ degré ; $V_{\text{accel}} = 300$ kV ; complétude = 57,9% ; épaisseur_{crystal} = 515 Å ; $RS_g^{max} = 0,45$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	478	526	-	0,0942(22)	0,1372(30)	-
Cinématique	27,97	27,68	31,52	38,72	38,73	197	201	12	0,146(3)	0,197 (50)	ND
Cinématique + restrict,	27,94	27,65	32,31	38,68	38,69	197	201	12	0,045(29)	0,067(40)	ND
Deux ondes	9,87	8,80	18,72	20,67	20,79	1245	1578	61	0,117(12)	0,172 (18)	ND _{Pr1,V1}
Dynamique sans orient,	7,18	6,42	13,71	15,30	15,33	1256	1579	61	0,0436(8)	0,075(12)	ND _{Pr1,O2}
Dynamique avec orient,	5,90	5,29	11,41	12,48	12,55	1249	1571	61	0,0438(6)	0,066 (9)	ND _{Pr1,O2}
Dynamique ADP aniso,	5,82	5,21	11,25	12,22	12,36	1249	1571	61	0,045(7)	0,066(12)	ND _{Pr1,O2}
PrVO_3-3, $\phi = 2,0$ degré ; $V_{\text{accel}} = 300$ kV ; complétude = 69,5% ; épaisseur_{crystal} = 447 Å ; $RS_g^{max} = 0,55$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	521	622	-	0,034(2)	0,058(3)	-
Cinématique	17,01	16,87	25,41	29,54	29,55	239	243	12	0,040(22)	0,051(60)	ND
Deux ondes	3,49	2,71	9,87	9,61	9,80	1309	2262	64	0,033(4)	0,037(6)	D
Dynamique sans orient,	4,44	3,41	12,08	12,38	12,53	1317	2278	64	0,038(5)	0,046(8)	D
Dynamique	3,50	2,71	9,88	9,63	9,82	1309	2265	64	0,033(4)	0,037(6)	D
Dynamique ADP aniso,	3,45	2,67	9,78	9,44	9,63	1309	2265	80	0,029(4)	0,034(7)	ND _O
PrVO_3-4, $\phi = 1,5$ degré ; $V_{\text{accel}} = 200$ kV ; complétude = 82,2% ; épaisseur_{crystal} = 386 Å ; $RS_g^{max} = 0,40$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	1159	1450	-	0,052(2)	0,117(3)	-
Cinématique	25,02	24,45	26,87	34,59	34,59	287	300	12	0,045(22)	0,06(7)	D
Deux ondes	13,09	9,92	23,75	27,09	27,68	1500	2718	116	0,056(8)	0,110 (12)	ND _{Pr1}
Dynamique sans orient,	12,60	9,57	22,48	26,47	27,17	1535	2799	118	0,058(8)	0,12 (13)	ND _{Pr1}
) Dynamique	10,36	8,04	18,29	21,37	22,30	1504	2714	117	0,058(7)	0,124(11)	ND _{Pr1}
Dynamique ADP aniso,	10,22	7,94	18,09	20,98	21,96	1504	2714	133	0,058(7)	0,127(11)	ND _{Pr1}

TABLEAU B.4 – Résultats d’affinement pour les données de $PrVO_3$ de 5 à 7. Les paramètres utilisés pour l’affinement dynamique sont $S_g^{max}(\text{data}) = \text{infini}$; $S_g^{max}(\text{matrix}) = 0,01$; $N_{\text{step}} = 128$; $g^{max}(\text{matrix}) = 2$; $RS_g^{max} \gg 10$ fois le nombre de paramètres affinés.

Affinement	GoF (obs)	GoF (all)	R1 (obs)	wR1 (obs)	wR1 (all)	Nref. (obs)	Nref. (all)	N param.	ADRA [Å]	MDRA [Å]	ADP (iso)
$PrVO_3$-5, $\phi = 1,5$ degré; $V_{\text{accel}} = 200$ kV; complétude = 84,1%; épaisseur_{cristal} = 430 Å; $RS_g^{max} = 0,40$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	1529	2428	-	0,044(2)	0,08(3)	-
Cinématique	21,91	19,92	33,78	36,83	36,91	370	447	12	0,079(22)	0,111(40)	ND
Deux ondes	9,83	6,68	0,85	22,54	23,49	1673	3935	128	0,065(7)	0,115(12)	D
Dynamique sans orient,	1,41	7,01	22,92	24,48	25,44	1673	3977	128	0,036(9)	0,051(14)	D
Dynamique	8,56	5,85	17,86	19,74	20,81	1664	3955	128	0,030(7)	0,031(11)	D
Dynamique ADP aniso,	8,35	5,72	17,61	19,15	20,31	1664	3955	144	0,028(7)	0,030(11)	ND
$PrVO_3$-6, $\phi = 1,4$ degré; $V_{\text{accel}} = 200$ kV; complétude = 85,1%; épaisseur_{cristal} = 584 Å; $RS_g^{max} = 0,50$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	1179	1622	-	0,044(2)	0,064(3)	-
Cinématique	23,26	21,74	31,24	30,83	36,81	336	384	12	0,041(12)	0,045(14)	ND _{O1,O2}
Deux ondes	10,51	7,57	22,34	24,87	25,53	1908	3871	114	0,039(5)	0,062(6)	D
Dynamique sans orient,	10,16	7,29	22,39	24,80	25,62	2012	4168	122	0,024(4)	0,034(6)	D
Dynamique	8,32	6,02	18,32	20,13	20,99	1977	4098	120	0,022(5)	0,027(5)	D
Dynamique ADPaniso,	8,28	5,98	18,15	19,95	20,81	1977	4098	136	0,023(5)	0,032(5)	D
$PrVO_3$-7, $\phi = 1,2$ degré; $V_{\text{accel}} = 200$ kV; complétude = 81,3%; épaisseur_{cristal} = 490 Å; $RS_g^{max} = 0,50$											
Charge-flipping	-	-	-	-	-	1039	1637	-	0,054(2)	0,069(3)	-
Cinématique	20,56	18,66	27,19	33,35	33,39	354	428	12	0,054(19)	0,067(30)	ND _{O2}
Deux ondes	9,99	7,42	21,42	23,15	23,70	1627	3088	111	0,029(6)	0,065(8)	D
Dynamique sans orient,	10,84	8,05	22,57	25,36	25,93	1706	3225	114	0,019(8)	0,037(11)	D
Dynamique	8,88	6,66	18,55	20,62	21,16	1643	3076	110	0,022(7)	0,038(10)	D
Dynamique ADP aniso,	8,65	6,47	17,84	19,97	20,53	1643	3076	126	0,016(7)	0,027(10)	D

TABLEAU B.5 – Résultats d'affinement pour les données de CTO_3 de 1, 2, 1+2 combinés avec les paramètres recommandés.

Affinement	GoF (obs)	GoF (all)	R1 (obs)	wR1 (obs)	wR1 (all)	Nrefl. (obs)	Nrefl. (all)	N param.	ADRA [Å]	MDRA [Å]	ADP (iso)
CaTiO₃-1, $\phi = 1,8$ degré; $V_{\text{accel}} = 200$ kV; complétude = 63,5%; épaisseur_{crystal} = 410 Å; $RS_g^{\text{max}} = 0,60$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	385	547	-	0,1853(10)	0,2559(16)	-
Cinématique	16,34	14,32	22,99	25,61	25,69	142	182	12	0,065(15)	0,070(19)	D
Deux ondes	12,01	8,98	24,64	28,47	29,75	955	1860	50	0,040(7)	0,048(8)	ND _{Ti,O2}
Dynamique sans orient,	11,60	8,66	23,43	27,61	28,92	1001	1964	52	0,016(6)	0,022(7)	ND _{O1,O2}
Dynamique	10,86	8,15	21,69	25,60	26,83	993	1932	52	0,011(6)	0,014(7)	ND _{O1,O2}
Dynamique ADPaniso	10,86	8,12	21,46	25,38	26,63	993	1932	68	0,017(6)	0,026(7)	ND _{O1,O2}
CaTiO₃-2, $\phi = 1,8$ degré; $V_{\text{accel}} = 200$ kV; complétude = 50,8%; épaisseur_{crystal} = 430 Å; $RS_g^{\text{max}} = 0,60$											
Sans affinement	-	-	-	-	-	383	570	-	0,226(1)	0,516(2)	-
Cinématique	18,71	16,45	28,59	31,32	31,38	173	221	-12	0,044(16)	0,068(20)	D
Deux ondes	13,08	9,09	27,17	31,19	31,96	790	1707	49	0,038(8)	0,053(11)	D
Dynamique sans orient,	12,70	8,90	27,70	31,41	32,48	909	1972	54	0,036(8)	0,057(11)	ND _{O1}
Dynamique	11,09	7,75	24,06	26,67	27,61	795	1735	50	0,035(8)	0,052(11)	D
Dynamique ADPaniso	11,01	7,67	23,75	26,21	27,18	795	1735	66	0,039(8)	0,063(11)	ND _{O,Cat}
CaTiO₃-1et 2, $\phi = 1,8$ degré; $V_{\text{accel}} = 200$ kV; complétude = 70,0%; $RS_g^{\text{max}} = 0,40$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	907	1937	-	0,081(1)	0,109(2)	-
Cinématique	16,33	12,16	25,98	28,95	29,01	263	466	12	0,032(9)	0,054(12)	D
Deux ondes	11,85	8,51	23,18	27,25	28,07	1225	2423	94	0,026(5)	0,042(7)	D
Dynamique sans orient,	11,51	8,29	23,21	26,92	28,02	1242	2494	95	0,021(5)	0,026(7)	D
Dynamique	10,01	7,26	20,10	23,12	24,25	1210	2434	93	0,018(5)	0,027(7)	ND _{O1}
Dynamique ADPaniso	9,91	7,18	19,91	22,75	23,93	1210	2434	109	0,015(5)	0,021(7)	ND _{O2,Ti}

TABLEAU B.6 – Résultats d’affinement pour les données de CTO_3 3,5 et 6 à 7 En utilisant les paramètres de sélections et de calculs recommandés.

Affinement	GoF (obs)	GoF (all)	R1 (obs)	wR1 (obs)	wR1 (all)	Nrefl. (obs)	Nrefl. (all)	N param.	ADRA [Å]	MDRA [Å]	ADP (iso)
CaTiO₃-3, $\phi = 1,5$ degré; $V_{accel} = 200$ kV; complétude = 80,4%; épaisseur_{crystal} = 410 Å; $RS^{max} = 0,55$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	531	677	-	0,114(1)	0,1493(16)	-
Cinématique	18,59	17,61	26,51	29,85	29,86	236	262	12	0,071(14)	0,109(19)	ND _{O2}
Deux ondes	9,65	7,86	20,93	23,44	23,91	1146	1793	63	0,072(5)	0,136(7)	D
Dynamique sans orient,	9,21	7,52	20,00	22,83	23,32	1164	1823	64	0,017(6)	0,028(8)	ND _{O2}
Dynamique	7,47	6,21	16,50	18,34	18,95	1092	1686	60	0,014(5)	0,021(5)	D
Dynamique ADP aniso	7,37	6,11	16,28	17,98	18,58	1092	1686	76	0,017(5)	0,027(5)	ND _{O2}
CaTiO₃-5, $\phi = 1,5$ degré; $V_{accel} = 200$ kV; complétude = 66,7%; épaisseur_{crystal} = 481 Å; $RS^{max} = 0,55$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	551	687	-	0,095(1)	0,1765(16)	-
Cinématique	17,99	16,78	24,55	27,19	27,22	203	232	12	0,040(13)	0,074(14)	D
Deux ondes	9,67	8,04	19,988	22,40	23,09	1120	1720	60	0,031(4)	0,046(5)	D
Dynamique sans orient,	9,85	8,25	20,37	23,36	24,21	1193	1822	62	0,020(5)	0,035(6)	D
Dynamique	8,28	7,05	17,20	19,18	20,00	1058	1584	56	0,017(4)	0,027(5)	D
Dynamique ADP aniso	8,23	6,99	16,92	18,92	19,72	1058	1584	70	0,015(4)	0,023(5)	D
CaTiO₃-6, $\phi = 1,3$ degré; $V_{accel} = 200$ kV; complétude = 84,0%; épaisseur_{crystal} = 410 Å; $RS^{max} = 0,60$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	866	2173	-	0,053(1)	0,0857(16)	-
Cinématique	20,04	14,87	31,22	34,09	34,53	301	550	12	0,060(11)	0,122(14)	ND _{O2}
Deux ondes	8,84	5,11	18,48	21,16	21,85	1404	4468	106	0,049(2)	0,065(3)	D
Dynamique sans orient,	8,70	4,98	18,95	21,14	21,85	1489	4854	113	0,013(3)	0,030(4)	D
Dynamique	7,56	4,32	15,93	18,05	18,75	1396	4590	108	0,009(3)	0,018(4)	D
Dynamique ADP aniso	7,33	4,19	15,44	17,41	18,15	1396	4590	124	0,007(3)	0,010(4)	D
CaTiO₃-7, $\phi = 1,2$ degré; $V_{accel} = 200$ kV; complétude = 81,4%; épaisseur_{crystal} = 615 Å; $RS^{max} = 0,50$											
Charge flipping	-	-	-	-	-	1214	2437	-	0,055(1)	0,0822 (16)	-
Cinématique	15,85	13,10	24,74	27,55	27,68	386	565	12	0,039(8)	0,044(8)	D
Deux ondes	8,48	5,20	18,81	20,45	21,05	1580	4455	98	0,019(2)	0,027(2)	D
Dynamique sans orient,	7,78	4,76	18,33	19,52	20,27	1595	4577	110	0,014(2)	0,024(2)	D
Dynamique	6,25	3,92	14,42	15,22	15,96	1510	4215	94	0,014(2)	0,024(3)	D
Dynamique ADP aniso	6,18	3,87	14,21	14,97	15,73	1510	4215	110	0,015(2)	0,023(3)	D

TABLEAU B.7 – Paramètres structuraux des données PrVO₃-1 sans précession et PrVO₃-2 émanant des résultats de charge flipping, des affinements cinématique et dynamiques et décrits dans la maille orthorhombique *Pnma* : $a = 5,5601(2)$ Å, $b = 7,7771(3)$ Å, $c = 5,4856(2)$ Å. Les différences entre les paramètres observés et ceux de la structure de référence sont notés ΔCF , Δcin et Δdyn .

Atome	Paramètres	CF	cinématique	dynamique	ΔCF	Δcin	Δdyn
PrVO ₂ -1, $\phi = 0,0$ degré; $V_{accel} = 120$ kV; complétude = 97,9%; épaisseur _{crystal} = 275 Å							
Pr-1	x	0,4536	0,444(1)	0,4568(4)	-0,0016(5)	-0,0108(13)	0,0016(4)
	z	0,9875	0,9834(16)	0,9916(3)	-0,0053(7)	-0,0094(16)	-0,0012(7)
	Uiso[Å ³]	-	0,0037(20)	nd	-	nd	nd
V-1	Uiso[Å ³]	-	0,017(4)	-0,0184(1)	-	0,012(4)	-0,0235(1)
O-1	x	0,7061	0,700(6)	0,7069(12)	-0,0009(3)	-0,007(6)	-0,0001(12)
	y	0,0514	0,043(5)	0,0427(8)	0,0085(2)	-0,000(5)	-0,0002(8)
	z	0,7858	0,837(5)	0,789(1)	-0,0080(3)	0,043(5)	-0,005(1)
	Uiso[Å ³]	-	0,018(8)	-0,0011(11)	-	0,009(8)	-0,010(1)
O-2	x	0,5091	0,517(7)	0,511(2)	-0,0100(3)	-0,003(7)	-0,008(2)
	z	0,4371	0,392(6)	0,4168(15)	0,0189(4)	-0,027(6)	-0,0014(15)
	Uiso[Å ³]	-	0,007(8)	0,009(2)	-	-0,002(8)	0,0001(21)
PrVO ₃ -2, $\phi = 2,0$ degré; $V_{accel} = 300$ kV; complétude = 57,9%; épaisseur _{crystal} = 515 Å							
Pr-1	x	0,4464	0,4533(14)	0,4563(3)	-0,0088(5)	-0,0019(14)	0,0011(5)
	z	0,9862	0,986(4)	0,9897(8)	-0,0066(7)	-0,007(4)	-0,0031(8)
	Uiso[Å ³]	-	nd	nd	-	nd	nd
V-1	Uiso[Å ³]	-	nd	0,0022(7)	-	nd	0,0029(7)
O-1	x	0,7115	0,691(6)	0,709(1)	0,0045(3)	-0,016(6)	0,0015(10)
	y	0,0529	0,036(4)	0,0376(8)	-0,0100(2)	-0,007(4)	-0,0053(8)
	z	0,7987	0,801(14)	0,7991(25)	0,0049(3)	0,008(14)	0,0053(25)
	Uiso[Å ³]	-	nd	nd	-	nd	nd
O-2	x	0,5412	0,520(8)	0,5075(8)	0,0221(3)	0,001(8)	-0,0116(8)
	z	0,4072	0,382(17)	0,416(3)	-0,0110(4)	-0,036(17)	-0,0027(25)
	Uiso[Å ³]	-	nd	nd	-	nd	nd

TABLEAU B.8 – Paramètres structuraux des données $PrVO_3$ -2, $PrVO_3$ -4 et $PrVO_3$ -5 émanant des résultats de charge flipping, des affinements cinématique et dynamiques et décrits dans la maille orthorhombique $Pnma$: $a = 5,5601(2)$ Å, $b = 7,7771(3)$ Å, $c = 5,4856(2)$ Å. Les différences entre les paramètres observés et ceux de la structure de référence sont notés ΔCF , Δcin et Δdyn .

Atome	Paramètres	CF	cinématique	dynamique	ΔCF	Δcin	Δdyn
$PrVO_3$-3, $\phi = 2,0$ degré ; $V_{accel} = 300$ kV ; complétude = 69,5% ; épaisseur_{crystal} = 447 Å							
Pr-1	x	0,4534	0,4571(13)	0,4596(2)	-0,0018(5)	0,0019(13)	0,0044(5)
	z	0,9908	0,9865(13)	0,9888(3)	-0,0020((7)	-0,0063(13)	-0,0040(3)
	Uiso[Å ³]	-	nd	0,00428(33)	-	nd	-0,0042(3)
V-1	Uiso[Å ³]	-	0,0152(46)	0,00815(63)	-	0,0101(46)	0,0031(6)
O-1	x	0,7057	0,714(5)	0,7107(7)	-0,0013(3)	0,007(5)	0,0037(7)
	y	0,0489	0,047(3)	0,0420(5)	0,0060(2)	0,004(3)	-0,0009(5)
	z	0,7998	0,795(4)	0,7970(7)	0,0060(3)	0,001(4)	0,0032(7)
	Uiso[Å ³]	-	nd	0,0015(9)	-	nd	-0,0067(9)
O-2	x	0,5227	0,518(8)	0,5256(11)	0,0036(3)	-0,001(8)	0,007(1)
	z	0,4139	0,412(6)	0,4198(10)	-0,0043(4)	-0,0065(6)	0,002(1)
	Uiso[Å ³]	-	-0,010(6) nd	0,004(1)	-	nd	-0,0054(13)
$PrVO_3$-4, $\phi=1,5$ degré ; $V_{accel}=200$ kV ; complétude = 82,2% ; épaisseur_{crystal}=386 Å							
Pr-1	x	0,4536	0,4530(9)	0,4536(4)	-0,0016(5)	-0,002(9)	-0,0016(5)
	z	0,9934	0,989(1)	0,98768(5)	0,0006(7)	-0,0035(13)	-0,0051(7)
	Uiso[Å ³]	-	0,006(2)	nd	-	-0,0022(3)	nd
V-1	Uiso[Å ³]	-	0,0161(33)	0,0292(10)	-	0,0110(33)	0,0241(10)
O-1	x	0,6906	0,700(3)	0,7189(9)	-0,0164(3)	-0,0073(33)	0,0119(9)
	y	0,0517	0,039(3)	0,0306(7)	0,0088(2)	-0,0038(27)	-0,0124(7)
	z	0,7989	0,793(5)	0,7862(15)	0,0051(3)	-0,0004(49)	-0,0076(15)
	Uiso[Å ³]	-	0,010(4)	0,0310(15)	-	0,0010(44)	0,0225(15)
O-2	x	0,5213	0,509(4)	0,5163(14)	0,0022(3)	-0,0105(42)	-0,0028(14)
	z	0,4131	0,414(7)	0,416(2)	-0,0051(4)	-0,0041(66)	-0,0025(20)
	Uiso[Å ³]	-	nd	0,035(2)	-	nd	0,026(2)
$PrVO_3$-5, $\phi=1,5$ degré ; $V_{accel}=200$ kV ; complétude = 84,1% ; épaisseur_{crystal}=430 Å							
Pr-1	x	0,4513	0,4533(15)	0,4511(6)	-0,0039(5)	-0,0019(15)	-0,0011(6)
	z	0,9895	0,9843(9)	0,9889(3)	-0,0033(7)	-0,0085(87)	-0,0039(3)
	Uiso[Å ³]	-	nd	0,0097(5)	-	nd	0,0015(5)
V-1	Uiso[Å ³]	-	0,0435(64)	0,01249(79)	-	0,0384(64)	0,0074(8)
O-1	x	0,7035	0,7195(15)	0,7052(18)	-0,0035(3)	0,013(2)	-0,0018(18)
	y	0,0409	0,040(2)	0,0399(5)	-0,0020(2)	-0,003(2)	-0,0030(5)
	z	0,7962	0,798(3)	0,7958(9)	0,0024(3)	0,004(3)	0,002(1)
	Uiso[Å ³]	-	nd	0,0031(13)	-	nd	-0,0054(13)
O-2	x	0,5113	0,539(5)	0,522(3)	-0,0078(3)	0,020(5)	0,003(3)
	z	0,4071	0,415(7)	0,4133(18)	-0,0111(4)	-0,003(7)	-0,005(2)
	Uiso[Å ³]	-	0,016(7)	0,019(3)	-	0,007(7)	0,010(3)

TABLEAU B.9 – Paramètres structuraux des données PrVO₃-6 et PrVO₃-7 émanant des résultats de charge flipping, des affinements cinématique et dynamiques et décrits dans la maille orthorhombique *Pnma* : $a = 5,5601(2)$ Å, $b = 7,7771(3)$ Å, $c = 5,4856(2)$ Å. Les différences entre les paramètres observés et ceux de la structure de référence sont notés ΔCF , Δcin et Δdyn .

Atome	Paramètres	CF	cinématique	dynamique	ΔCF	Δcin	Δdyn
PrVO ₃ -6, $\phi = 1,4$ degré; $V_{accel} = 200$ kV; complétude = 85,1%; épaisseur _{crystal} = 584 Å							
Pr-1	x	0,4517	0,4518(8)	0,455(3)	-0,0035(5)	-0,0035(8)	-0,0004(3)
	z	0,9889	0,9875(8)	0,9900(3)	-0,0039(7)	-0,0053(8)	-0,0028(3)
	Uiso[Å ³]	-	0,003(1)	0,0118(5)	-	-0,0056(11)	0,0036(5)
V-1	Uiso[Å ³]	-	0,011(2)	0,0098(8)	-	0,006(2)	0,0047(8)
O-1	x	0,7022	0,711(3)	0,7108(9)	-0,0048(3)	0,004(3)	0,0038(9)
	y	0,0444	0,041(2)	0,0421(9)	0,0015(2)	-0,0015(23)	-0,0008(9)
	z	0,7985	0,799(2)	0,7929(8)	0,0047(3)	0,005(2)	-0,0009(8)
	Uiso[Å ³]	-	nd	0,0044(10)	-	nd	-0,0041(10)
O-2	x	0,5109	0,515(4)	0,5143(14)	-0,0082(3)	-0,004(4)	-0,005(1)
	z	0,4101	0,411(3)	0,4196(14)	-0,0081(4)	-0,007(3)	0,0014(14)
	Uiso[Å ³]	-	nd	0,0080(17)	-	nd	-0,0010(17)
PrVO ₃ -7, $\phi = 1,2$ degré; $V_{accel} = 200$ kV; complétude = 81,3%; épaisseur _{crystal} = 490 Å							
Pr-1	x	0,4526	0,4506(8)	0,45679(3)	-0,0026(5)	-0,0046(8)	0,0016(3)
	z	0,9871	0,990(1)	0,9899(4)	-0,0057(7)	-0,0033(11)	-0,0029(4)
	Uiso[Å ³]	-	0,0029(16)	0,0102(5)	-	-0,0053(16)	0,0020(5)
V-1	Uiso[Å ³]	-	0,013(3)	0,0084(8)	-	0,008(3)	0,0033(8)
O-1	x	0,7016	0,706(3)	0,7096(9)	-0,0054(3)	-0,001(3)	0,0026(9)
	y	0,0484	0,036(3)	0,0385(9)	0,0055(2)	-0,007(3)	-0,0044(10)
	z	0,7983	0,800(3)	0,792(1)	0,0045(3)	0,006(3)	-0,0014(11)
	Uiso[Å ³]	-	nd	0,0043(13)	-	nd	-0,0042(13)
O-2	x	0,5243	0,512(4)	0,5179(14)	0,0052(3)	-0,008(4)	-0,0012(14)
	z	0,4067	0,409(5)	0,417(2)	-0,0115(4)	-0,010(5)	-0,001(2)
	Uiso[Å ³]	-	nd	0,004(2)	-	nd	-0,005(2)

TABLEAU B.10 – Paramètres structuraux des données $CaTiO_3$ -3 et $CaTiO_3$ -5 émanant des résultats de charge flipping, des affinements cinématique et dynamiques et décrits dans la maille orthorhombique $Pnma$: $a = 5,5601(2)$ Å, $b = 7,7771(3)$ Å, $c = 5,4856(2)$ Å. Les différences entre les paramètres observés et ceux de la structure de référence sont notés ΔCF , Δcin et Δdyn . (Uiso en Å³).

$CaTiO_3$ -3, $\phi = 1,5$ degré ; complétude = 80,4% ; épaisseur_{crystal} = 410 Å ; $RS_g^{max} = 0,55$

Atome	Param.	CF	Cin.	Dyn.	ΔCF	ΔCin	ΔDyn
Ca-1	x	0,4730	0,460(2)	0,4643(6)	0,00902(6)	-0,004(2)	0,000(6)
	z	0,9850	0,989(2)	0,9937(6)	-0,00824(7)	-0,0041(17)	0,0005(6)
	Uiso	-	0,011(3)	0,0081(8)	-	-0,002(3)	-0,0047(9)
Ti-1	Uiso	-	0,005(2)	0,0057(8)	-	-0,002(2)	-0,0018(15)
O-1	x	0,6950	0,703(2)	0,7078(8)	-0,0223(3)	-0,014(2)	-0,0095(8)
	y	0,0427	0,035(2)	0,0378(7)	0,0058(2)	-0,0020(16)	0,0009(7)
	z	0,8042	0,800(2)	0,7905(8)	0,0141(3)	0,010(2)	0,0004(8)
	Uiso	-	0 ND	0,0002(10)	-	ND	0,012(1)
O-2	x	0,5328	0,523(4)	0,517(1)	0,0155(4)	0,006(4)	-0,0001(12)
	z	0,4057	0,409(4)	0,426(1)	-0,0217(5)	-0,018(4)	-0,002(1)
	Uiso	-	0,004(4)	0,001(2)	-	-0,008(4)	-0,011(2)
Uaniso.	U11	U22	U33	U12	U13	U23	
Ca-1	0,004(2)	0,018(2)	0,0072(17)	0	0,0034(14)	0	
Ti-1	0,0056(18)	0,0038(20)	0,0089(16)	-0,0014(9)	0,0004(13)	0,0009(15)	
O-1	0,0012(30)	0,0004(31)	0,0039(10)	0,0031(18)	-0,0078(19)	0,004(2)	
O-2	nd	0,0053(0)	0,011(4)	0	-0,007(2)	0	

$CaTiO_3$ -5, $\phi = 1,5$ degré ; complétude = 66,7% ; épaisseur_{crystal} = 481 Å ; $RS_g^{max} = 0,55$

Atome	Param.	CF	Cin.	Dyn.	ΔCF	ΔCin	ΔDyn
Ca-1	x	0,4609	0,4611(14)	0,4655(4)	-0,00308(6)	-0,003(1)	0,0015(4)
	z	0,9893	0,989(2)	0,9920(6)	-0,00394(7)	-0,004(2)	-0,0012(6)
	Uiso	-	0,015(3)	0,0088(9)	-	0,002(3)	-0,0040(9)
Ti-1	Uiso	-	0,007(2)	0,0039(7)	-	-0,0005(21)	-0,0036(15)
O-1	x	0,8015	0,709(2)	0,7147(7)	-0,0842(3)	-0,009(2)	-0,0026(7)
	y	0,0368	0,036(2)	0,0347(8)	-0,0001(2)	-0,0013(21)	-0,0023(8)
	z	0,7971	0,790(3)	0,789(1)	0,0070(3)	-0,0006(27)	-0,001(1)
	Uiso	-	0,013(4)	0,0074(12)	-	0,001(4)	-0,0045(12)
O-2	x	0,5103	0,508(3)	0,5148(9)	-0,0070(4)	-0,009(3)	-0,0026(9)
	z	0,3966	0,419(4)	0,429(1)	-0,0308(5)	-0,009(4)	0,0016(14)
	Uiso	-	0,014(3)	0,0073(15)	-	0,0019(32)	-0,0046(15)
Uaniso.	U11	U22	U33	U12	U13	U23	
Ca-1	0,0082(12)	0,016(4)	0,005(3)	0	0,0007(15)	0	
Ti-1	0,0048(11)	0,0030(29)	0,004(2)	0,0024(11)	0,0027(13)	-0,0016(11)	
O-1	0,007(2)	0,010(6)	0,010(5)	0,006(2)	0,007(2)	-0,003(2)	
O-2	0,010(3)	0	0,015(5)	0	0,006(3)	0	

TABLEAU B.11 – Paramètres structuraux des données CaTiO₃₋₆ et CaTiO₃₋₇ émanant des résultats de charge flipping et des affinements cinématique et dynamique et décrits dans la maille orthorhombique $Pnma$: $a = 5,4423(3) \text{ \AA}$, $b = 7,6401(5) \text{ \AA}$, $c = 5,3796(1) \text{ \AA}$. Les différences entre les paramètres observés et ceux de la structure de référence sont notés ΔCF , Δcin et Δdyn . (Uiso en \AA^3).

CaTiO₃₋₆, $\phi = 1,3$ degré; complétude = 84,0%; épaisseur_{crystal} = 410 \AA ; $RS_g^{max} = 0,60$

Atome	Param.	CF	Cin.	Dyn.	ΔCF	ΔCin	ΔDyn
Ca-1	x	0,4583	0,442(2)	0,4638(4)	-0,00568(6)	-0,022(2)	-0,0002(4)
	z	0,9951	0,991(1)	0,9926(4)	0,00186(7)	-0,003(1)	-0,0007(4)
	Uiso	-	0,010(2)	0,0129(4)	-	-0,003(2)	0,0001(9)
Ti-1	Uiso	-	0,003(1)	0,0085(5)	-	-0,005(2)	0,001(2)
O-1	x	0,7215	0,716(3)	0,7115(7)	0,0042(3)	-0,002(3)	-0,0058(7)
	y	0,0453	0,034(2)	0,0367(4)	0,0084(2)	-0,003(2)	-0,0002(4)
	z	0,7861	0,792(2)	0,7894(5)	-0,0040(3)	0,002(2)	-0,0007(5)
	Uiso	-	0,005(2)	0,0064(6)	-	-0,007(2)	-0,0055(8)
O-2	x	0,5126	0,514(3)	0,5161(9)	-0,0047(4)	-0,003(3)	-0,0012(9)
	z	0,4224	0,426(3)	0,4317(8)	-0,0050(5)	-0,001(3)	0,0043(8)
	Uiso	-	nd	0,011(1)	-	nd	nd
	Uaniso.	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ca-1		0,006(2)	0,013(1)	0,016(1)	0	-0,005(1)	0
Ti-1		0,006(2)	0,0049(8)	0,015(1)	0,0052(6)	0,002(1)	-0,0011(7)
O-1		nd	0,010(1)	0,011(1)	0,004(1)	0,006(1)	0,000(1)
O-2		0,013(5)	0,004(2)	0,019(3)	0	0,004(2)	0

CaTiO₃₋₇, $\phi = 1,2$ degré; complétude = 81,4%; épaisseur_{crystal} = 615 \AA ; $RS_g^{max} = 0,50$

Atome	Paramètres	CF	Cin.	Dyn.	ΔCF	ΔCin	ΔDyn
Ca-1	x	0,4603	0,458(1)	0,4645(2)	0,00368(6)	-0,006(1)	0,0005(2)
	z	0,9936	0,9920(9)	0,9929(3)	0,00036(7)	-0,0012(9)	-0,0003(3)
	Uiso	-	0,008(1)	0,0104(4)	-	-0,005(1)	-0,0024(9)
Ti-1	Uiso	-	0,06(1)	0,0074(3)	-	-0,002(2)	-0,000(2)
O-1	x	0,7049	0,7058(14)	0,7140(4)	-0,0124(3)	-0,012(1)	-0,0033(4)
	y	0,0342	0,034(1)	0,0375(4)	-0,0027(2)	-0,003(1)	0,0006(4)
	z	0,7981	0,794(1)	0,7891(5)	0,0080(3)	0,004(1)	-0,0010(5)
	Uiso	-	0,006(2)	0,0073(5)	-	-0,006(2)	-0,0046(8)
O-2	x	0,5258	0,516(2)	0,5133(5)	0,0085(4)	-0,002(2)	-0,0041(5)
	z	0,4160	0,422()	0,4301(7)	-0,0114(5)	-0,006(2)	0,0027(7)
	Uiso	-	0,003(2)	0,0105(8)	-	-0,009(2)	-0,0014(8)
Uaniso.		U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ca-1		0,0069(6)	0,0114(18)	0,015(1)	0	0,0018(7)	0
Ti-1		0,0064(5)	0,011(2)	0,0065(7)	0,0020(6)	0,0017(6)	0,0000(7)
O-1		0,0043(9)	0,017(3)	0,008(1)	0,0015(10)	-0,0006(9)	-0,001(1)
O-2		0,0108(14)	0,006(3)	0,011(2)	0	-0,000(1)	0

TABLEAU B.12 – Paramètres structuraux des données $CaTiO_3$ -1 et $CaTiO_3$ -2 combinées émanant des résultats de charge flipping et des affinements cinématique et dynamique et décrits dans la maille orthorhombique $Pnma$: $a = 5,4423(3)$ Å , $b = 7,6401(5)$ Å , $c = 5,3796(1)$ Å. Les différences entre les paramètres observés et ceux de la structure de référence sont notés ΔCF , Δcin et Δdyn .

$CaTiO_3$ -1 et 2 combiné, $\phi = 1,8$ degré ; complétude = 70,0% ; $RS_g^{max} = 0,40$

Atome	Paramètres	CF	Cinématique	Dynamique	ΔCF	ΔCin	ΔDyn
Ca-1	x	0,4682	0,462(1)	0,4644(6)	0,00422(6)	-0,002(1)	0,0004(6)
	z	0,9953	0,994(1)	0,9912(5)	0,00206(7)	0,0006(12)	-0,00201(7)
	Uiso[Å ³]	-	0,014(2)	0,0075(9)	-	0,001(2)	-0,0053(9)
Ti-1	Uiso[Å ³]	-	0,0086(14)	0,0050(9)	-	0,001(2)	-0,003(2)
O-1	x	0,7143	0,709(2)	0,7134(8)	-0,0030(15)	-0,008(2)	-0,0039(8)
	y	0,0231	0,038(2)	0,0367(9)	-0,0138(2)	0,000(2)	-0,0002(9)
	z	0,7886	0,795(2)	0,7908(8)	-0,0015(3)	0,005(2)	0,0007(8)
	Uiso[Å ³]	-	0,007(2)	nd	-	-0,005(2)	nd
O-2	x	0,5368	0,516(2)	0,513(1)	0,0195(4)	-0,001(2)	-0,005(1)
	z	0,4241	0,419(3)	0,427(1)	-0,0033(5)	-0,009(3)	-0,000(1)
	Uiso[Å ³]	-	0,009(3)	0,011(2)	-	-0,003(3)	-0,001(2)
Paramètres de déplacement anisotropiques							
	Uaniso.	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Ca-1		0,008(2)	0,001(6)	0,010(2)	0	0,005(1)	0
Ti-1		0,0046(18)	nd	0,011(2)	0,003(1)	0,001(1)	0,005(2)
O-1		0,006(3)	nd	nd	0,002(2)	0,008(2)	0,001(3)
O-2		0,010(5)	0,037(15)	0,006(3)	0	0,002(3)	0

ANNEXE C

RÉSULTATS DES AFFINEMENTS SUR LES FILMS DE CATiO₃ ET LAVO₃

TABLEAU C.1 – Paramètres structuraux non corrigés et corrigés des zones a et b du film CaTiO_3 -1 et du film CaTiO_3 -2 déposés sur SrTiO_3 provenant de l'affinement dynamique dans le SG $Pnma$.

	paramètre	Ca	Ti	O1	O2	ADRA _{neutron}
film CTO-1 zone a (non corrigé)	x/a	0,4798(2)	0,5	0,7262(4)	0,5045(6)	-
	y/b	0,25	0	0,0312(4)	0,25	-
	z/c	0,9932(3)	0,5	0,7758(4)	0,4442(7)	-
	Δ [Å]	0,086(1)	0	0,119(2)	0,106(4)	0,104(3)
film CTO-1 zone a (corrigé)	x/a	0,4666(7)	0,5	0,713(1)	0,511(2)	-
	y/b	0,25	0	0,0339(6)	0,25	-
	z/c	0,9953(7)	0,5	0,785(1)	0,438(1)	-
	Δ [Å]	0,023(1)	0	0,037(2)	0,073(4)	0,044(3)
U_{aniso} [Å ³]	U11	U22	U33	U12	U23	U13
Ca	0,0161(9)	0,0139(9)	0,0206(10)	0	0,0018(6)	0
Ti	0,0073(6)	0,0022(7)	0,0025(6)	-0,0001(5)	0,0008(5)	-0,0021(5)
O1	0,021(2)	0,024(2)	0,027(2)	-0,0012(12)	-0,009(1)	0,004(1)
O2	0,036(2)	0,0022(17)	0,015(2)	0	0,0003(13)	0
	paramètre	Ca	Ti	O1	O2	ADRA _{neutron}
film CTO-1 zone b (non corrigé)	x/a	0,4768(4)	0,5	0,7211(6)	0,5104(9)	-
	y/b	0,25	0	0,0354(6)	0,25	-
	z/c	0,9921(4)	0,5	0,7798(6)	0,4373(10)	-
	Δ [Å]	0,07(2)	0	0,077(4)	0,057(5)	0,068(4)
film CTO-1 zone b (corrigé)	x/a	0,4640(7)	0,5	0,7112(10)	0,5162(15)	-
	y/b	0,25	0	0,0371(10)	0,25	-
	z/c	0,993(1)	0,5	0,789(1)	0,426(1)	-
	Δ [Å]	0,0079(14)	0	0,021(2)	0,029(4)	0,019(4)
U_{aniso} [Å ³]	U11	U22	U33	U12	U23	U13
Ca	0,0133(13)	0,0140(13)	0,0179(14)	0	0,0028(10)	0
Ti	0,0010(8)	0,0027(9)	0,0017(9)	0,0005(7)	0,0001(8)	-0,0018(7)
O1	0,016(2)	0,027(2)	0,012(2)	0,0047(19)	-0,012(2)	0,009(2)
O2	0,046(4)	0,000(2)	0,009(3)	0	-0,002(2)	0
	paramètre	Ca	Ti	O1	O2	ADRA _{neutron}
film CTO-2 (non corrigé)	x/a	0,4769(4)	0,5	0,727(1)	0,504(1)	-
	y/b	0,25	0	0,0274(9)	0,25	-
	z/c	0,9936(5)	0,5	0,7744(9)	0,445(1)	-
	Δ [Å]	0,070(2)	0	0,136(5)	0,111(60)	0,106(4)
film CTO-2 (corrigé)	x/a	0,4640(7)	0,5	0,713(1)	0,511(2)	-
	y/b	0,25	0	0,0302(9)	0,25	-
	z/c	0,9957(7)	0,5	0,783(1)	0,439(13)	-
	Δ [Å]	0,0154(14)	0	0,063(2)	0,078(4)	0,052(20)
U_{aniso} [Å ³]	U11	U22	U33	U12	U23	U13
Ca	0,0058(14)	0,0283(19)	0,0052(14)	0	0,0156(14)	0
Ti	0,0072(13)	0,0179(17)	0,0177(16)	-0,0026(16)	0,0020(17)	-0,0079(14)
O1	0,014(3)	0,082(5)	0,014(3)	-0,024(4)	-0,037(2)	0,026(3)
O2	0,019(4)	0,000(3)	0,014(3)	0	0,000(3)	0

TABLEAU C.2 – Paramètres structuraux non corrigés et corrigés du film de LaVO_3 déposé sur SrTiO_3 provenant des affinements dynamique et cinématique dans le SG $Pnma$.

	paramètre	La	V	O1	O2	$\text{ADRA}_{\text{Bordet}}$
Affinement dynamique :						
film LVO (non corrigé)	x/a	0,0138(3)	0,5	0,7695(15)	0,4969(18)	-
	y/b	0,25	0	0,0257(13)	0,25	-
	z/c	0,9967(3)	0	0,7299(13)	0,0551(13)	-
	$\Delta [\text{Å}]$	0,089(2)	0	0,1403(70)	0,1102(70)	0,1132(52)
film LVO (corrigé)	x/a	0,02814(23)	0,5	0,2823(14)	0,4921(16)	-
	y/b	0,25	0	0,0200(18)	0,25	-
	z/c	0,9990(3)	0	0,7184(14)	0,0575(13)	-
	$\Delta [\text{Å}]$	0,022(2)	0	0,111(7)	0,057(7)	0,0633(5)
	$\text{Uiso}[\text{Å}^3]$	0,0081(6)	0,0081(7)	0,0139(17)	0,0080(14)	-
Affinement cinématique :						
film LVO (domaine I) [167]	x/a	0,0127(6)	0,5	0,0272(3)	0,499(4)	-
	y/b	0,25	0	0,039(6)	0,25	-
	z/c	0,9990(3)	0	0,730(3)	0,052(4)	-
	$\Delta [\text{Å}]$	0,0948(40)	0	0,097(19)	0,130(20)	0,1073(143)
	$\text{Uiso}[\text{Å}^3]$	0,0018(2)	0,0023(3)	0,027(5)	0,021(6)	-
film LVO (domaines I+II)	x/a	0,0124(6)	0,5	0,0272(3)	0,499(4)	-
	y/b	0,25	0	0,033(3)	0,25	-
	z/c	0,9921(16)	0	0,727(3)	0,057(4)	-
	$\Delta [\text{Å}]$	0,095(4)	0	0,092(18)	0,104(20)	0,097(14)
	$\text{Uiso}[\text{Å}^3]$	0,0079(16)	0,0017(2)	0,026(4)	0,013(4)	-

TABLEAU C.3 – Paramètres structuraux du film de LaVO_3 déposé sur SrTiO_3 provenant des affinements dynamique et cinématique dans le SG $P2_1/m$.

paramètre	x/a	y/b	z/c	U_{iso}
Cin. domaine I :				
La1	0,0006(7)	0,25	0,9878(7)	0,020(2)
La2	0,5204(11)	0,25	-0,5070(8)	0,031(5)
V1	0,5	0	0	0,034(5)
V2	0	0,5	0,5	0,031(5)
O1-1	0,475(5)	0,25	0,057(7)	0,048(8)
O1-2	0,017(5)	0,25	0,453(6)	0,044(7)
O2-1	0,270(4)	0,019(5)	0,732(6)	0,03(1)
O2-2	0,773(5)	0,466(5)	-0,229(9)	0,07(2)
Cin, domaine I + II :				
La1	0,0007(7)	0,25	1,0050(8)	0,037(16)
La2	0,4757(10)	0,25	-0,4843(10)	0,0098(16)
V1	0,5	0,5	0	0,018(4)
V2	0	0	0,5	0,016(3)
O1-1	0,778(5)	0,531(5)	0,226(5)	0,083(6)
O1-2	0,272(3)	-0,027(3)	0,272(4)	0,018(6)
O2-1	-0,487(5)	0,25	0,058(6)	0,0227(7)
O2-2	-0,0010(5)	0,25	0,445(6)	0,033(9)
Dyn, domaine I + II :				
La1	0,9872(5)	0,25	0,9945(5)	0,0071(12)
La2	0,4870(6)	0,25	-0,4984(5)	0,0101(13)
V1	0,5	0,5	0	0,0028(18)
V2	0	0	0,5	0,012(2)
O1-1	0,774(2)	0,5220(13)	0,236(5)	0,011(2)
O1-2	0,264(3)	-0,0343(16)	0,274(3)	0,018(3)
O2-1	0,483(3)	0,25	0,091(3)	0,013(4)
O2-2	0,0149(17)	0,25	0,4486(18)	-0,017(2)

Application de la précession des électrons en mode tomographie à l'étude de phases aperiodiques et de films minces d'oxydes

L'avancement des techniques de cristallographie aux électrons permet aujourd'hui de relever de nouveaux défis en termes d'analyses structurales. Ce travail de thèse utilise en particulier la diffraction par précession des électrons en mode tomographie (PEDT) qui est une procédure s'apparentant à celle du cristal tournant en diffraction des rayons X mais applicable à des cristaux de quelques dizaines de nanomètres. La première partie concerne l'étude des caractéristiques structurales et des propriétés diélectriques (ferroélectriques de type relaxeurs) d'une nouvelle famille constituée de phases modulées incommensurables dérivées des phases d'Aurivillius. Un modèle structural a pu être établi par PEDT et confirmé par diffraction de neutrons sur poudre pour la série de composés $ABi_7Nb_5O_{24}$ ($A = Ba, Sr, Ca, Pb$). L'analyse cristallographique de ces nouveaux matériaux a ensuite permis d'étendre la famille à d'autres compositions dans les systèmes $BiO_{1,5}-NbO_{2,5}-BaO$ et $BiO_{1,5}-NbO_{2,5}-WO_3$. Si cette première partie démontre que l'analyse des données PEDT permet de résoudre des structures complexes dans le cadre de l'approximation cinématique, l'affinement de façon fiable du modèle obtenu reste problématique. Dans la seconde partie de cette thèse, une nouvelle procédure d'affinement des données PEDT faisant intervenir la théorie dynamique de la diffraction est présentée. Tout d'abord testée sur des perovskite $CaTiO_3$ et $PrVO_3$ (poudre), cette approche s'est révélée particulièrement prometteuse. Le challenge a alors été d'utiliser la nouvelle approche pour décrire finement les faibles variations structurales de ces mêmes composés déposés sous forme de films minces épitaxiés.

Mots clés : *Microscopie électronique en transmission, Précession, Tomographie, Oxydes, Couches minces, Cristallographie*

Application of precession electron tomography in the study of aperiodic phases and oxide thin films

The advancement in electron crystallography techniques allows today to face new challenges in terms of structural analyzes. Particularly, this work uses the precession electron diffraction tomography method (PEDT) which is a procedure similar to that of the rotating crystal X-ray diffraction and consistent with crystals of a few tens of nanometers. The first part concerns the study of structural and dielectric properties (ferroelectric relaxor type) of a new family of modulated incommensurate phases derived to Aurivillius phases. A structural model could be established by PEDT and confirmed by neutron powder diffraction to the series of $ABi_7Nb_5O_{24}$ compounds ($A = Ba, Sr, Ca, Pb$). The crystallographic analysis of these new materials was then used to extend the family to other compositions in both $BiO_{1,5}-NbO_{2,5}-BaO$ and $BiO_{1,5}-NbO_{2,5}-WO_3$ systems. If the first part attests the power of PEDT data analysis to solve complex structures within the kinematic approximation, reliable refinement of the resulting model is problematic. In the second part of this thesis, a new refinement procedure from PEDT data involving the dynamic theory of diffraction is presented. First thoroughly testing on $CaTiO_3$ and $PrVO_3$ perovskite compounds (powder), this approach has proved particularly promising. The challenge was then to use the new approach in order to describe the slight structural variations of these compounds deposited as epitaxial thin films.

Keywords: *Transmission electron microscopy, Precession, Tomography, Oxides, Thin films, Crystallography*

UFR de Sciences Campus 2
Côte de Nacre Boulevard du Maréchal Juin
14032 Caen CEDEX