



**Université des Sciences et Technologies de Lille**

**Habilitation à Diriger des Recherches**

**Spécialité : Sciences Physiques**

**Présentée et soutenue publiquement par**

**Pascal ROUSSEL, Chargé de Recherches au CNRS**

**le 28 novembre 2008**

**Modélisation des phénomènes ordre-désordre dans  
les solides : apport des diffractions X et neutronique**

**Directeur de recherche : Francis ABRAHAM, Professeur USTL**

**Membres du jury :**

<b>Pr. Claude LECOMTE</b>	<b>PR – LCM3B – Univ. Nancy</b>	<b>Président</b>
<b>Dr. Michel ANNE</b>	<b>DR CNRS – Institut Néel – Univ. Grenoble</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Gernot HEGER</b>	<b>PR – Institut. für Kristallographie – Aachen</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Dr. Antoine MAIGNAN</b>	<b>DR CNRS – CRISMAT – Univ. Caen</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. Francis ABRAHAM</b>	<b>PR – UCCS – Université de Lille</b>	<b>Examineur</b>



# Tables des Matières

<b>CURRICULUM VITAE DETAILLE .....</b>	<b>5</b>
<b>Titres Universitaires .....</b>	<b>7</b>
<b>Carrière au CNRS.....</b>	<b>8</b>
<b>Participation à l'encadrement d'autres chercheurs.....</b>	<b>8</b>
DEA : .....	8
Thèses.....	8
Stages Divers :.....	9
<b>Ecoles de formation.....</b>	<b>10</b>
<b>Activités de Conseil .....</b>	<b>10</b>
<b>Responsabilités collectives .....</b>	<b>11</b>
<b>Collaborations .....</b>	<b>11</b>
Collaborations locales .....	12
Collaborations nationales .....	12
Collaborations internationales .....	13
<b>Autres activités .....</b>	<b>13</b>
<b>Statistiques sur les Travaux Scientifiques et Publications.....</b>	<b>14</b>
<b>Préambule .....</b>	<b>17</b>
<b>1. Macle par Méridrie: Exemple de <math>Ba_2NaM_2^{2+}M^{3+}O_6</math> (M=Ni,Cu).....</b>	<b>21</b>
1.1. Contexte de l'étude .....	21
1.2. Mise en évidence de la macle .....	24
1.3. Affinement des cristaux maclés .....	26
1.4. Classification de la macle .....	29
1.5. Conclusion .....	29
<b>2. Macle par Pseudo-Méridrie: Cas de <math>PbBiVO_5</math> .....</b>	<b>31</b>
2.1. Contexte de l'étude .....	31
2.2. Historique .....	32
2.3. Mise en évidence de la transition de phase .....	33
2.4. Résolution structurale de la forme basse température, $\alpha$ .....	34
2.5. Résolution structurale de la forme haute température, $\beta$ .....	35
2.6. Evolution structurale et interprétation de l'origine du maillage.....	37

2.7.	Conclusion .....	39
<b>3.</b>	<b>Anharmonicité du tenseur d'agitation thermique .....</b>	<b>41</b>
3.1.	Contexte de l'étude .....	41
3.2.	Notions sur la description anharmonique de l'agitation thermique.....	41
3.3.	Application du formalisme à $Ba_2In_2O_5$ .....	44
3.4.	Conclusions.....	49
<b>4.</b>	<b>Méthode de l'Entropie Maximum (MEM).....</b>	<b>51</b>
4.1.	Contexte de l'étude .....	51
4.2.	Principe de la Méthode de l'Entropie Maximum .....	53
4.2.1.	Généralités .....	53
4.2.2.	Critique de l'inversion de Fourier.....	55
4.2.3.	Jeu de données incomplet .....	55
4.2.4.	Erreurs expérimentales.....	56
4.2.5.	Probabilité d'une carte de Fourier .....	56
4.3.	Alternative à la carte de Fourier : La Méthode de l'Entropie Maximum .....	57
4.3.1.	Approche Bayésienne .....	57
4.3.2.	L'entropie d'une distribution .....	58
4.3.3.	Application en cristallographie à la distribution de densité électronique.....	60
4.4.	Résolution structurale du composé $Ba_7Co_6BrO_{17}$ , terme $n=4$ .....	60
4.4.1.	Observation de traînées de diffusion : notion de désordre .....	61
4.4.2.	Mise en évidence du désordre par analyse MEM.....	62
4.5.	Relation structure-propriétés : Origine du désordre.....	64
4.6.	Conclusion .....	65
<b>5.</b>	<b>Structures modulées : exemple de <math>Pb_2BiVO_6</math> .....</b>	<b>67</b>
5.1.	Contexte de l'étude .....	67
5.2.	Généralités sur les structures modulées.....	67
5.3.	Application à la résolution de la structure modulée de $Pb_2BiVO_6$ .....	70
5.3.1.	Historique.....	70
5.3.2.	Apport de la microscopie électronique en transmission et de la thermodiffraction X sur poudre.....	71
5.4.	Résolution structurale de la variété $\beta$ de $Pb_2BiVO_6$ .....	74
5.4.1.	Mise en évidence d'une macule.....	75
5.4.2.	Mise en évidence du caractère modulé incommensurable .....	76
5.4.3.	Résolution de la structure moyenne .....	77
5.4.4.	Prise en compte de la modulation .....	79
5.5.	Description de la forme $\beta$ de $Pb_2BiVO_6$ .....	83
5.6.	Conclusion .....	84

<b>6. Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>85</b>
<b>Liste complète des Travaux Scientifiques .....</b>	<b>89</b>
<b>Publications dans des revues internationales avec comité de lecture (P1→P67).....</b>	<b>89</b>
<b>Communications avec Actes publiés dans des numéros spéciaux de journaux avec comité de lecture (A1→A14).....</b>	<b>95</b>
<b>Communications avec Actes publiés sans comité de lecture (B1→B9).....</b>	<b>97</b>
<b>Communications Internationales sans actes publiés (I1→I33) .....</b>	<b>99</b>
<b>Communications Nationales sans actes publiés (N1→N27).....</b>	<b>103</b>



**Pascal ROUSSEL**

37 ans

Vie maritale

Français

1 rue Emile Borel

59000 Lille

☎ 03 20 50 16 12

Unité de **C**atalyse et **C**himie du **S**olide, équipe Chimie du Solide

CNRS UMR 8181

Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)

59652 Villeneuve d'Ascq Cedex

☎ 03 20 33 64 34

Email: [pascal.rousseau@ensc-lille.fr](mailto:pascal.rousseau@ensc-lille.fr)

Web: <http://uccs.univ-lille1.fr>

**Modélisation des phénomènes ordre-désordre dans  
les solides : apport des diffractions X et neutronique**

Mots clés : Cristallographie à N dimensions. Anharmonicité.

Structures maclées, pseudo-symétrie, transitions ordre-désordre.

**Titres Universitaires**

○ 1999-2000 : Postdoctorat à l'Institut für Kristallographie d'Aachen – Allemagne (directeur : Prof Gernot HEGER): *Utilisation et développement d'un prototype de diffractomètre quatre cercles monocristal haute résolution.*

○ 1996-1999 : Doctorat – Spécialité Chimie des Matériaux – Université de Caen

« *Cristallogénèse et études structurales des bronzes phosphates de*

*tungstène  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  et  $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  ( $A= Na, K, Pb$ ) :*

*Modulations et ondes de densité de charge »*

Codirecteurs de thèse : Philippe LABBE (Prof Univ. Caen)  
Daniel GROULT (Prof Univ. Caen)  
Rapporteurs : Claude LECOMTE (Prof Univ Nancy)  
Jean-Louis HODEAU (DR CNRS Grenoble)  
Président Jean-Paul POUGET (DR CNRS Orsay)  
Examineur Bernard RAVEAU (Prof. Acad. Sciences)

○ 1994-1995 : DEA Sciences des Matériaux – Université de Caen – Mention Bien

## **Carrière au CNRS**

---

- Nomination au CNRS au grade de Chargé de Recherche de deuxième classe le 1er octobre 2000; affectation au Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide (LCPS, UPRESA CNRS 8012), ENSC-UST Lille, dirigé par le Prof Francis ABRAHAM.
- Promotion au grade de Chargé de Recherche de première classe le 1er octobre 2004.
- 1<sup>er</sup> janvier 2006, fusion entre le LCPS et le Laboratoire de Catalyse de Lille (LCL), création de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS – UMR CNRS 8181, dirigée par le Prof. Edmond PAYEN). Affectation à cette nouvelle unité, dans l'équipe de Chimie du Solide.

## **Participation à l'encadrement d'autres chercheurs**

---

### DEA :

- 2001 : Joseph NDONG NLO « *Nouvelles Phases du Système PbO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Synthèse, Structure et Caractérisation* ». Codirection avec J.P. WIGNACOURT et M. DRACHE
- 2003 : Olfa LABIDI « *Modulation des transitions de phases  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \delta$  dans la solution solide  $Pb_2BiV_{1-x}M_xO_{6-y}$  ( $M=P, Mn$  ou  $Cr$ )* » Codirection avec J.P. WIGNACOURT et M. DRACHE
- 2004 : Nicolas VIGIER « *Nouveaux vanadates d'uranyle et de cations organiques* » Codirection avec M. RIVENET et F. ABRAHAM
- 2004 : Matthieu KAUFFMANN « *Nouvelles structures de type hollandite dans le système Ba-Ru-O* » Codirection avec N. TANCRET et F. ABRAHAM

### Thèses

- 2000 : Karine SPARTA « *Structural study of the two-dimensional spin dimer system  $SrCu_2(BO_3)_2$*  », Thèse de l'Université d'Aix la Chapelle (Allemagne). Codirection avec G. ROTH et G. HEGER

- 2000-2002 : Eric QUAREZ « *Nouveaux oxydes de métaux de transition à valences élevées obtenus par électro-synthèse : empilement de couches, macles et structures composites* » Codirection avec O. MENTRE et F. ABRAHAM
- 2001-2002 : Hind JEGHNOU (Cotutelle Université de Kenitra (Maroc)) « *Résolutions structurales et évolution en température d'halogéno-antimonates, bismuthates et silicates* ». Codirection avec A. RHANDOUR
- 2004-2006 : Olfa LABIDI « *Relations structures-propriétés dans le système  $Bi_2O_3$ - $PbO$ - $V_2O_5$  : surstructures, polymorphisme, incommensurabilité et conductivité* » Codirection avec J.P. WIGNACOURT et M. DRACHE
- 2005-2007 : Matthieu KAUFFMANN « *Structure, dimensionnalité et magnétisme de nouvelles halogéno-cobaltites* » Codirection avec O. MENTRE
- 2006-2009 : Cédric PERILLAT-MERCEROZ (cotutelle CEA Grenoble) « *Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux d'anode pour application SOFC : les titanates de strontium substitués au lanthane* ». Codirection avec R.N. VANNIER et G. GAUTHIER
- 2006-2009 : Stéphanie GUILLOT (cotutelle CEA Le Ripault) « *Etude d'électrolytes apatites pour piles SOFC fonctionnant à température réduite* » Codirection avec R.N. VANNIER et S. BEAUDET-SAVIGNAT
- 2007-2009 : Zhen SHAO « *Synthèse en films minces et caractérisations de nouveaux composés ferroélectriques sans plomb* » Codirection avec O. MENTRE et R. DESFEUX

#### Stages Divers :

- 2002 : Mabrouk KHELIFI « *Résolutions structurales et évolution en température d'halogéno-cuprates hydratés* » Stage de recherche – préparation thèse d'état tunisienne, 3 mois.
- 2005 : Norbert PONWEISER (ERASMUS – Université Vienne) : « *Ordre cationique et conductivité ionique dans des surstructures de type fluorine ( $\delta$ - $Bi_2O_3$ )* ». 4 mois Codirection avec J.P. WIGNACOURT et M. DRACHE
- 2006 : Alexandra SEIFNER (ERASMUS – Université Vienne) « *Etude par diffusion Raman et diffraction X de nano particules du système  $(1-x) SnO_2 - x MgO$*  ». 4 mois Codirection avec A. RUBBENS

- 2007 : Fabien BOUREL « *Caractérisation de nanomatériaux à base d'oxyde d'étain et de magnésium* ». Stage de Recherche Licence Chimie Université Dunkerque, 3 mois. Codirection avec A. RUBBENS
- 2007 : Ion BULIMESTRU (Université d'état de Chisinau – Moldavie) « *Caractérisation structurale de nouveaux complexes précurseurs potentiels d'oxydes à propriétés ciblées* ». Stage Post-Doctoral, 12 mois. Codirection avec J.P. WIGNACOURT

### **Ecoles de formation**

---

- Ecole Thématique « *Analyse Structurale par Diffraction des Rayons X, Structures Absolues, Macles, Incommensurables* » Toulouse, 23-27 septembre 2002
- Formation Annuelle à la Neutronique « *FAN du LLB option poudre* », LLB Saclay, 15-19 septembre 2003
- Ecole thématique « *Etudes structurales par diffraction des neutrons, des bases aux avancées récentes* » du 10 au 14 mai 2007 à Maubuisson
- Ecole « *Total scattering Pair Distribution Function analysis using X-rays and neutrons: powder diffraction and complementary techniques* », ESRF (Grenoble, France) 22–23 octobre 2007

### **Activités de Conseil**

---

- Membre titulaire de la commission de spécialistes 33<sup>ème</sup> section de l'Université de Lille 1
- Membre titulaire de la commission de spécialistes 31,32 et 33<sup>ème</sup> section de l'Université de Valenciennes
- Expert ITRF (ministère de l'enseignement supérieur), BAP (Branche d'Activité Professionnelle) B (Sciences Chimiques - Sciences des Matériaux)
- Membre élu du Conseil scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille
- Membre élu du conseil de laboratoire

- Membre du conseil d'administration de l'Association Française de Cristallographie (site Internet: <http://www.lmcp.jussieu.fr/afc/>)

### **Responsabilités collectives**

---

- Responsable scientifique du parc de diffraction X du laboratoire (3 diffractomètres X poudre, sous différentes atmosphères, en température, en transmission et en réflexion ; 2 diffractomètres RX monocristal CCD 4K à différentes températures ; un parc de chambres de diffraction X sur poudre et sur monocristal)
- Responsable scientifique du plateau technique diffraction X de la fédération Chevreul (Institut des Molécules et de la Matière Condensée de Lille (IMMCL), FR2638 du CNRS), institut de recherche regroupant 6 unités du campus lillois.
- Coordinateur scientifique, à la direction recherche/technologie de la région Nord-Pas de Calais, du Groupement Scientifique « RX-neutrons ». Ce GS regroupe plus de quatre vingt personnels permanents, chercheurs et enseignants chercheurs, issus de dix laboratoires (six universités ou grandes écoles de la région Nord-Pas de Calais) utilisant les rayons X et/ou les neutrons. Dans ce cadre, organisation régulière de séminaires par des intervenants français ou étranger (environ 1 par mois) et de journées scientifiques biannuelles.
- Coordinateur opération RMN-RX, partie RX dans le CPER 2000-2006 (budget : 1.36 millions d'euros)
- Coordinateur opération Anode Tournante dans le CPER 2007–2013 (budget : environ 1.2 millions d'euros)

### **Collaborations**

---

Au cours de ces années, j'ai eu l'opportunité de nouer de nombreuses collaborations avec des personnalités scientifiques, tant au niveau local que national et international. En effet, de par mon rôle de responsable du groupement scientifique RX-neutrons, je suis amené à promouvoir l'utilisation des RX dans la région Nord-Pas de Calais, ce qui conduit inévitablement à des collaborations locales,

collaborations qui peuvent s'avérer très enrichissantes (mais pas toutes...). Par exemple, la collaboration entamée avec le Pr Denis Remiens (IEMN-Valenciennes) m'a initié à la caractérisation de couches minces, ce qui a permis par la suite de lancer une thèse sur un sujet proche au laboratoire. A côté de ces collaborations locales, d'autres collaborations ont été initiées lors de rencontres « diverses », principalement à des congrès (nationaux ou internationaux), puis d'autres sont plus « historiques » car résultant de contacts noués lors de mon travail de thèse. Dans la suite, je listerai ces collaborations en donnant dans un premier temps le nom du « contact » principal, puis le sujet de la collaboration en quelques mots, enfin les références aux travaux communs (le numéro correspond à la liste complète des travaux scientifiques reportée à la fin du document).

#### Collaborations locales

- Pr. Denis REMIENS, IEMN, Valenciennes : « Caractérisation X de couches minces ferroélectriques en fonction de la température ». P14, P15, A1, A6, N10
- Pr. Marc VISSEAU, UCCS, Lille : « Structures de complexes pour la polymérisation ». P7, P21, P29, A4, B9
- Pr. Alexandre LEGRIS, LMPGM, Lille : « Calculs DFT d'oxydes de cobalt ». P13, P26
- Pr. Lech PAWLOWSKI, ENSC Lille : « Caractérisations microstructurales d'hydroxyapatites ». P30, B7, B8
- Dr. Christophe KINOWSKI, LASIR, Lille : « Caractérisation de couches minces SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Eu pour l'optique ». I3
- Dr. Brigitte SIEBER, LSPE, Lille : « Caractérisation de couches minces Zn-ZnO pour l'optique ». I5

#### Collaborations nationales

- Dr Olivier PEREZ, CRISMAT, Caen : « Cristallographie 4D ». P3, P33, P43, P53, A9, A11
- Pr. Alain TOMAS, Laboratoire de Cristallographie et RMN biologiques, Paris : « Caractérisation structurale de composés à intérêt thérapeutique ». P16, N4
- Pr. Christophe MULLER, LMP, Toulon : « Caractérisation X de couches

minces en température ». P12

- Dr Gilles GAUTHIER, CEA Grenoble : codirection thèse Cédric Périllat-Merceroz. B2, I2
- Dr Sophie Beaudet-SAVIGNAT, CEA Le Ripault : codirection thèse Stéphanie Guillot. B1
- Dr Olivier TOULEMONDE, ICMCB, Bordeaux : « Mesures magnétiques d'oxydes de cobalt », I1
- Dr Alain PAUTRAT, CRISMAT, Caen : « Mesures électriques d'oxydes de cobalt ». P13

### Collaborations internationales

- Pr. Hugo STEINFINK, Univ Austin-Texas, USA : « Nouveaux matériaux dans le système  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  ». P45, P50, P53, A11
- Dr R. CHITRA, Bhaba Atomic Research Center, Bombay, Inde: « Structures de complexes à base de glycol : étude des liaisons hydrogène ». P4, P27, I7
- Pr. Ali RHANDOUR, Univ Kenitra, Maroc : codirection thèse Hind Jeghnou. P35, P37
- Pr. Douglas GOUVEA, Univ Sao Paulo, Brésil : «Caractérisation de nanomatériaux à base d'oxyde d'étain et de magnésium ». P5, B5
- Pr. Hans FLANDORFER, Univ Vienne, Autriche : « PAI Amadeus sur les perovskites de cobalt ». P23
- Dr. Nicolas LECERF, SINTEF Materials and Chemistry, Trondheim, Norvège: « Structures de complexes précurseurs de nanomatériaux ferroélectriques ». I13
- Dr Vaclav PETRICEK, Académie des Sciences, Rep. Tchèque : « Structures 4D, couplage X-neutrons dans JANA2006, structures magnétiques dans JANA2006 »

### Autres activités

---

- Enseignement: cours du DEA «Structure et Dynamique des systèmes réactifs» de l'université de Lille 1 entre 2001 et 2005 (10h) intitulé: « *Méthodes de détermination des structures sur monocristal* »
- "Referee" régulier pour les journaux suivants: *Journal of Solid State Chemistry*

## - Solid State Sciences - Chemistry of Materials - Inorganic Chemistry

**Statistiques sur les Travaux Scientifiques et Publications**

Depuis le début de ma carrière de recherche, j'ai écrit ou co-écrit 67 publications dans des Journaux Internationaux avec Comité de lecture, 14 Proceedings dans des numéros spéciaux de Journaux Internationaux avec Comité de lecture, 9 Proceedings sans comité de lecture. J'ai également participé à 33 communications internationales sans actes publiés, 27 communications nationales sans actes publiés.

Mon facteur H est de 11, mon Impact Factor (IF) moyen de 2,58 pour les publications internationales avec comité de lecture.

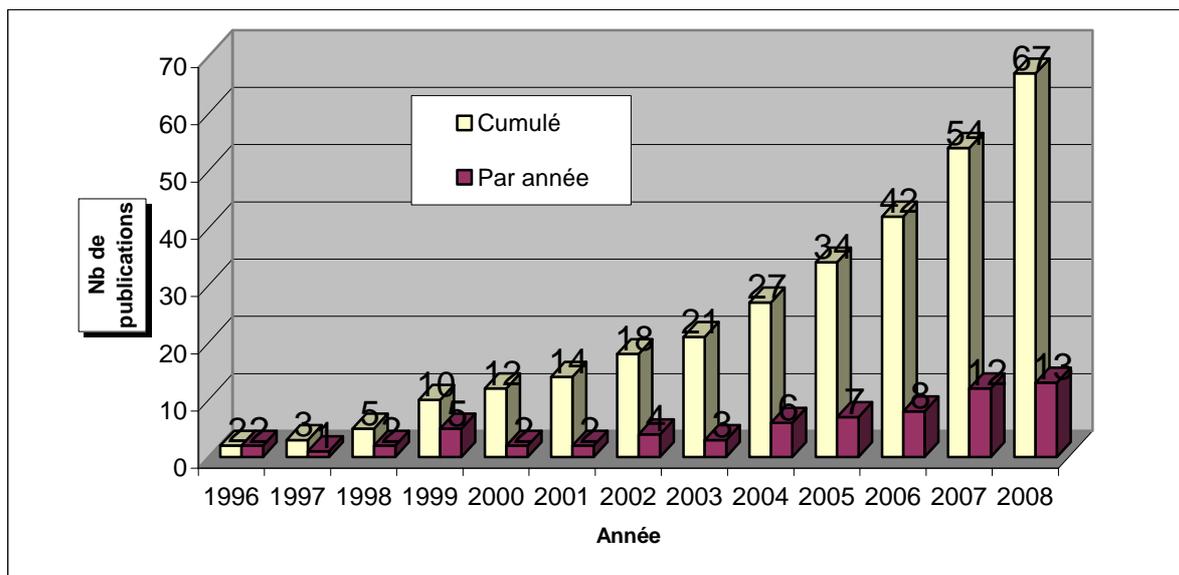
Titre de la revue	Nb	IF	Nb*IF
J Sol Stat Chem	15	2,107	31,605
Solid State Sciences	11	1,752	19,272
Acta Cryst B	5	2,172	10,86
Chem Mater	4	5,104	20,416
Mat Res Bull	4	1,383	5,532
J Mol Struc	3	1,495	4,485
Eur Phys J B	2	1,651	3,302
J Raman Spect	2	2,133	4,266
Phys Rev B	2	3,107	6,214
Sol State Ionics	2	2,19	4,38
Surf Coat & Tech	2	1,559	3,118
Acta Cryst C	1	0,896	0,896
App Phys Lett	1	3,977	3,977
Chem Phys Lett	1	2,462	2,462
Chem Rev	1	26,054	26,054
CR Ac Sciences	1	1,45	1,45
Heterocycles	1	1,077	1,077
Inorg Chem	1	3,911	3,911
Intermetallics	1	1,943	1,943
J App Phys	1	2,316	2,316
J Mater Chem	1	4,287	4,287
J Organom Chem	1	2,332	2,332
J Phys Cond Matter	1	2,038	2,038
Macromol Rapid Comm	1	3,164	3,164
Thin Solid Films	1	1,666	1,666
Z. fur Kristal.	1	1,897	1,897
<b>Total</b>	<b>67</b>		
<b>IF moyen</b>	<b>2,581</b>		

(a) : Publications

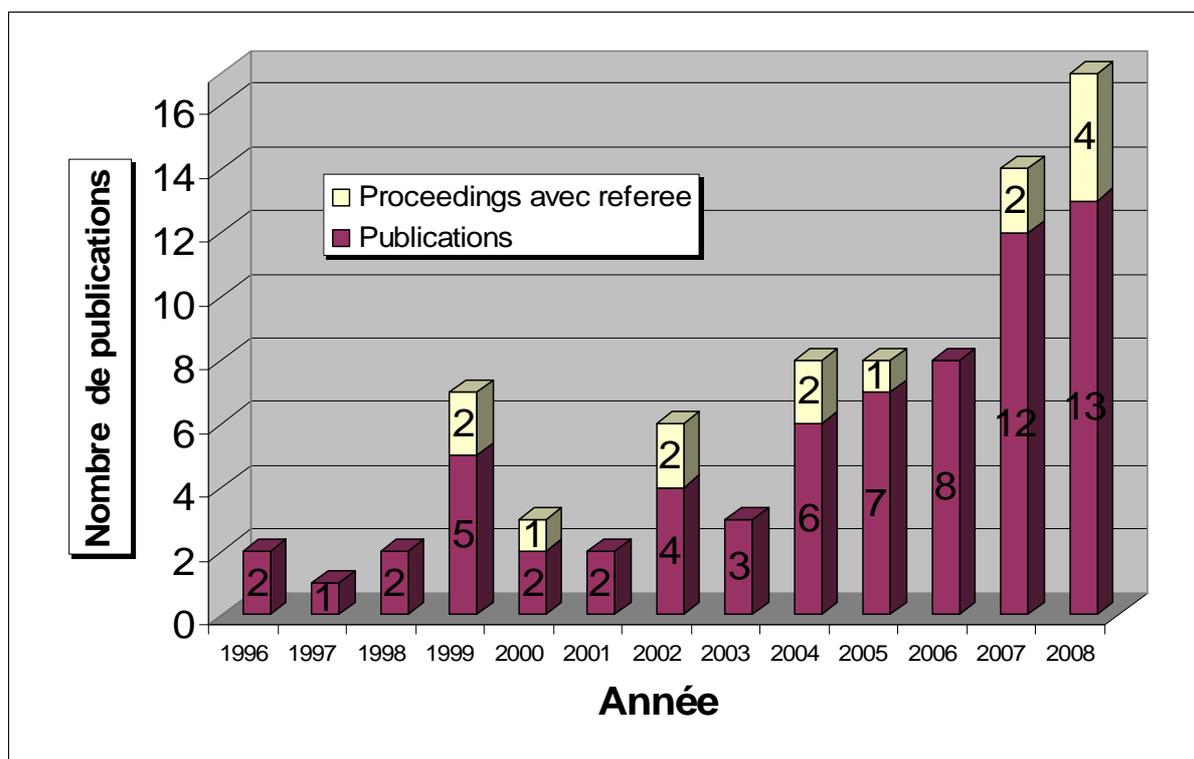
Titre de la revue	Nb	IF	N*IF
Acta Cryst A	5	1,676	8,38
Synth Metals	2	1,685	3,37
J Phys IV	1	0,315	0,315
Ionics	1	0,305	0,305
Ferroelectrics	1	0,389	0,389
J Alloys and Comp.	1	1,25	1,25
J Crystal Growth	1	1,809	1,809
Res. Chem. Inter	1	0,555	0,555
J. Electron. Mater.	1	1,504	1,504
<b>Total</b>	<b>14</b>		
<b>IF moyen</b>	<b>1.277</b>		

(b) : Proceedings

Répartition du nombre de (a) Publications dans des Journaux Internationaux avec Comité de lecture et (b) Proceedings dans des numéros spéciaux de Journaux Internationaux avec Comité de lecture



Répartition par année et rythme de publications



La liste complète de mes travaux scientifiques est reportée à la fin du document.



## Préambule

1994-2008 : voilà maintenant près de 15 années que je suis entré en contact avec le monde de la recherche... Je me souviens encore de Daniel Groult, qui deviendra par la suite, avec Philippe Labbé, co-directeur de mon travail de thèse, me demandant à une réunion portant sur le choix des sujets de DEA, ce que je voulais faire ? « Euh, je sais pas, je connais pas ... » J'avais le choix à l'époque entre la microscopie électronique sur des supraconducteurs à haute température critique, des études de propriétés électroniques de ces mêmes « supra », des études d'absorption X et de dichroïsme magnétique circulaire (oups...), du Mossbauer, l'élaboration de céramiques (toujours supra), ou bien la cristallographie.... J'ai choisi, un peu par hasard, la cristallographie de composés à propriétés d'ondes de densités de charge : « si vous aimez l'informatique, vous serez servi... » m'avait-il dit après ce « choix ». Il avait raison, même si, à l'époque (au siècle dernier...) il fallait plus de patience que maintenant (un cycle d'affinement sur notre vieux VAX prenait tout de même près d'une heure, contre environ une à deux secondes maintenant), et il fallait donc réfléchir avant de lancer des affinements. Ces temps d'attente étaient mis à profit pour essayer de comprendre nos clichés de Weissenberg. D'où viennent donc ces quadruplets à haut  $\theta$  sur nos clichés ? Mais c'est bien sûr, c'est tout « bêtement » une macule à deux individus qui cumulée avec le doublet  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  à haut  $\theta$  génère ce type d'observation... Et ces traînées de diffusion, ici entre deux strates ? Et bien, très probablement du désordre à longue distance, mais pas à courte distance, et ceci une maille sur deux... En bref, dès mon arrivée au CRISMAT, dans le groupe de cristallographie, j'ai été confronté aux fascinants problèmes d'ordre-désordre dans les matériaux. Quatorze ans plus tard, je ne regrette toujours pas ce choix qui m'a permis, au fil des années, de « comprendre » de plus en plus de phénomènes complexes, en utilisant des formalismes mathématiques divers et variés.

Tout au long de ces années, mon activité de recherche a toujours été orientée vers la cristallographie et les relations structure-propriétés dans de nouveaux matériaux à propriétés remarquables (enfin, pas toutes, mais on ne choisit pas toujours...). Que ce soit lors de ma thèse, de mon post doctorat ou aujourd'hui à

l'UCCS, les déterminations structurales (que ce soit sur monocristal ou sur poudre, par diffraction des rayons X ou des neutrons) ont constitué la part la plus importante de mon travail. Même si cette étape n'est pas une fin en soi, elle permet de mieux aborder la dernière étape, à savoir l'étude, la compréhension et l'optimisation des propriétés physiques des nouveaux matériaux synthétisés (par mes collègues, je l'avoue humblement, n'ayant que peu d'attrait pour la synthèse. Je profite de cet aparté pour les remercier sans pouvoir tous les citer). Malheureusement (ou heureusement pour moi ?), dans bien des cas, on se trouve confronté à des problèmes d'ordre (ou de désordre) qui viennent compliquer (et pimenter) l'étude structurale. C'est bien souvent dans ces cas « non conventionnels » que l'on fait appel à moi (même si de temps en temps une structure « facile » est bien agréable à résoudre et permet de se rassurer). Qui dit cas « non conventionnels », dit formalismes et donc cristallographie « non conventionnelle », ce qui résume assez bien tout ce qui va suivre dans ce manuscrit...

Après un Curriculum Vitae détaillé, et ce long préambule, ce mémoire présentera, par l'intermédiaire de cinq exemples que j'espère représentatifs, mes travaux de recherche engagés au LCPS et à l'UCCS depuis 2000. Ainsi, tout au long de ce mémoire, je montrerai comment, en utilisant la diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons, nous avons pu mettre en évidence des propriétés structurales liées à la notion de transitions ordre-désordre. Je présenterai dans les deux premières parties, l'étude de structures maclées qui dérivent, par perte d'un ou plusieurs éléments de symétrie, de structures plus ordonnées (des macles par mérièdrie, partie 1, ou pseudo-mérièdrie, partie 2). J'introduirai également un exemple de structure modulée traité dans le formalisme des super-espaces à quatre dimensions qui permet de décrire ce type de structure comme une structure moyenne périodiquement affectée par une perturbation (c'est-à-dire une mise en ordre de positions et/ou d'occupations supplémentaires par rapport à la structure moyenne, permettant de rendre compte de réflexions supplémentaires appelées réflexions satellites, par opposition aux réflexions dites fondamentales de la structure de base). J'exposerai ensuite nos travaux sur l'anharmonicité du tenseur d'agitation thermique réalisés sur des composés conducteurs par ions oxyde. Ce formalisme permet de modéliser le désordre dû à l'agitation thermique de certains atomes, d'en tirer des informations sur les chemins de conduction de ces atomes dans la

structure, et de calculer des énergies d'activation pour ces composés. Un exemple d'utilisation du principe de Maximum Entropie sera également présenté dans ce mémoire. La Méthode de l'Entropie Maximum (MEM) est un outil de choix pour l'étude des structures désordonnées et nous verrons qu'elle nous a permis de mettre en évidence des désordres structuraux qu'il aurait été difficile d'observer autrement. Nous verrons aussi qu'elle nous a permis de comprendre les propriétés physiques, qui sont directement reliées au désordre observé. Toutes les parties constituant ce manuscrit seront construites sur le même schéma, à savoir un état de l'art qui permettra au lecteur de resituer le contexte de l'étude, un développement sur le thème affiché, puis une conclusion dans laquelle nous tenterons d'expliquer quel a été l'apport de la cristallographie dans le sujet en question.

Pour terminer cette introduction, j'ajouterai que ce mémoire n'est pas uniquement le fruit de mon travail mais celui d'un travail d'équipe. En effet, sans matériaux, pas de cristallographe... Encore une fois, je remercie tous mes collègues de l'équipe de Chimie du Solide de l'UCCS, ainsi que toutes les personnes avec qui j'ai travaillé pendant ces années, pour m'avoir « alimenté » en cristaux et poudres de toutes sortes. De plus, cette équipe a accueilli de nombreux étudiants, stagiaires, doctorants et post-doctorants. Je tiens à remercier tout particulièrement Francis ABRAHAM (ancien directeur du LCPS et toujours animateur de l'équipe chimie du solide) qui m'a confié l'encadrement d'étudiants, mais aussi pour l'autonomie que j'ai acquise grâce à la confiance qu'il m'a toujours accordé. Finalement, un grand merci aux étudiants et en particulier aux thésards avec qui j'ai travaillé plus spécifiquement au cours de ces dernières années : Eric QUAREZ, Aurélie ROLLE, Olfa LABIDI et Matthieu KAUFFMANN.



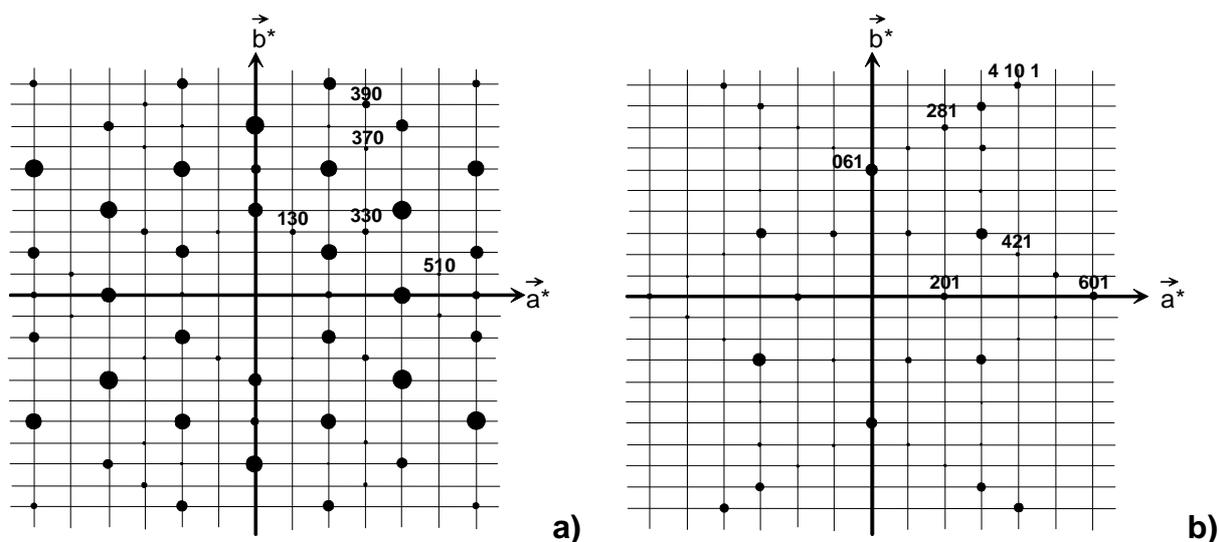
## 1. Macle par Méridrie: Exemple de $Ba_2NaM_2^{2+}M^{3+}O_6$ (M=Ni,Cu)

### 1.1. Contexte de l'étude

Ces dernières décennies, les oxydes de métaux de transition ont énormément attiré l'attention des chimistes et des physiciens du Solide. La possibilité de stabiliser différents degrés d'oxydation ainsi que différents états de spin magnétique confèrent à ces matériaux des propriétés physiques "exotiques" telles que la supraconductivité à haute température critique, des effets de magnétorésistance qualifiés de colossaux, des propriétés de pouvoir thermoélectrique élevé (capacité d'un matériaux à produire de l'électricité sous l'effet d'un gradient de température), etc. Ces propriétés extraordinaires présentent un intérêt technologique évident. Les mêmes électrons sont souvent responsables à la fois des propriétés magnétiques et électroniques. D'un point de vue fondamental, tous ces matériaux se caractérisent par la coexistence ou la compétition de différents types d'ordre (ou de désordre), incluant l'ordre magnétique, orbitalaire et de charge. La considération simultanée de tous ces degrés de liberté est devenue un concept clé pour la science et la technologie des systèmes dits à électrons fortement corrélés.

C'est dans ce contexte que nous avons été confrontés à un problème de résolution structurale qui s'est avéré être lié à une macle dans des composés de formule  $Ba_2NaM_2^{2+}M^{3+}O_6$  (M=Ni,Cu). D'un point de vue chimique, pour accéder à une valence "exotique" du cuivre ou du nickel (+3), il est nécessaire de travailler dans des conditions de synthèse très oxydantes, conditions obtenues, par exemple, en utilisant une pression élevée d'oxygène ou en ajoutant un hydroxyde fondu alcalin dans le mélange réactionnel. Nous avons donc tenté de réaliser des synthèses de nouveaux matériaux à degré d'oxydation élevé en travaillant par électrosynthèse en milieu NaOH fondu. En utilisant cette méthode, des cristaux de formulation  $Ba_2NaM_3O_6$  (M=Ni, Cu) ont été synthétisés. Une petite étude bibliographique nous a permis de nous rendre compte, qu'en milieu oxydant  $Na_2O_2$ , par voie "classique" solide-solide, Müller-Buschbaum et ses collaborateurs avaient préparé les "mêmes" phases au cuivre en 1992 [Tams et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 617, 19 (1992)] et au nickel en 1998 [Strunk et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619, 343 (1993)]. Les composés synthétisés par voie solide-solide sont orthorhombiques ( $a \sim 8,3$  Å,  $b \sim 11,2$  Å et  $c \sim 14,4$  Å) et cristallisent dans le groupe

d'espace Fmmm. Cependant, les composés que nous avons synthétisés, semblaient ne pas cristalliser dans le même groupe d'espace. En effet, de nombreuses réflexions, relativement intenses, venaient remettre en cause le mode de réseau F observé par Müller-Buschbaum. Les strates  $hk0$  et  $hk1$  du composé au cuivre sont représentées sur la **Figure 1.1**. Toutes les réflexions supplémentaires respectent le réseau de Bravais C et peuvent être prises en compte dans un affinement structural en utilisant le groupe d'espace Cmmm. Cependant, dans ce groupe d'espace, les valeurs finales des facteurs d'accord sont de l'ordre de 15%, valeurs peu satisfaisantes. De plus, le modèle affiné est pour le moins surprenant : des cations M doivent être dédoublés de part et d'autre de leur position centrale et il est nécessaire d'introduire des occupations partielles pour un certain nombre d'atomes, ce qui conduit à des distances inter atomiques trop courtes et à un modèle désordonné peu satisfaisant.



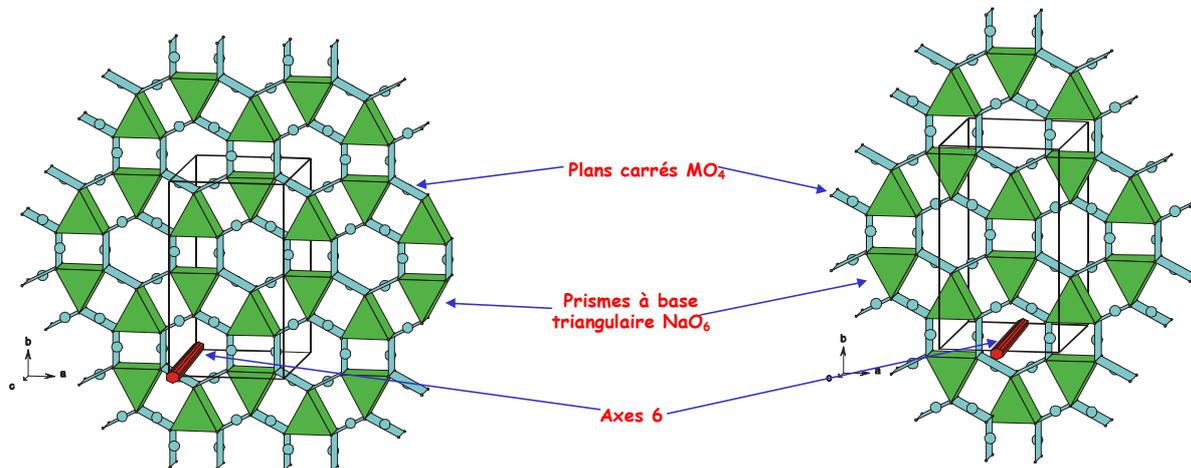
**Figure 1.1 : Strates  $hk0$  (a) et  $hk1$  (b) observées pour la majorité des cristaux synthétisés par électrosynthèse. Toutes les réflexions respectent la condition  $h + k = 2n$**

Un examen attentif des paramètres de maille observés ( $a \sim 8,3$  Å,  $b \sim 11,2$  Å et  $c \sim 14,4$  Å) nous a, dans un premier temps, alerté. En effet, d'un point de vue purement géométrique, la maille des oxydes  $Ba_2NaM_3O_6$  est hexagonale: on peut retrouver une maille hexagonale ( $a_h = a_o$ ,  $b_h = c_o / \sqrt{3}$ ,  $c_h = b_o$ ) parfaitement compatible avec les observations. Un diagramme de diffraction X sur poudre a été enregistré. Il ne met pas en évidence, dans la limite de détection du diffractomètre, l'éclatement de certaines réflexions normalement observables dans une maille pseudo-hexagonale ( $b \sim a\sqrt{3}$ ). Les paramètres de maille sont affinables dans la maille

hexagonale  $a=8,296(2)$  Å et  $c=11,213(2)$  Å. Il y a donc parfaite coïncidence entre maille orthorhombique et maille hexagonale ! C'est cette parfaite coïncidence qui rend les défauts, caractérisés par la suite, difficiles à détecter par diffraction X sur monocristal, étant donné la parfaite superposition des réseaux réciproques déduits les uns des autres par un axe ternaire.

Cependant, l'examen des intensités équivalentes dans les classes de Laue  $6/m$  et  $6/mmm$  exclut une symétrie hexagonale. Ainsi, même si d'un point de vue purement géométrique, la maille des oxydes  $Ba_2NaM_3O_6$  est rigoureusement hexagonale, sa symétrie est, quant à elle, orthorhombique, et la maille orthorhombique équivalente a les paramètres  $a, a\sqrt{3}, c$ . Pour comprendre cette "coïncidence", il faut se reporter à la structure reportée par Tams en 1992. Elle est formée par un empilement suivant l'axe  $c$  de blocs compacts  $[NaM_3O_6]^{4-}$  séparés par des couches d'atomes de baryum. Tous les blocs adoptent individuellement la symétrie hexagonale mais, étant décalés les uns par rapport aux autres, la symétrie d'ordre 6 disparaît à l'échelle du cristal (**Figure 1.2**). Cela implique l'utilisation d'une maille orthorhombique déterminée par la relation  $b=a\sqrt{3}$ . Cette coïncidence géométrique permet l'apparition de défauts d'empilements.

A l'intérieur d'un bloc, six plans carrés  $MO_4$  partagent leurs arêtes pour former

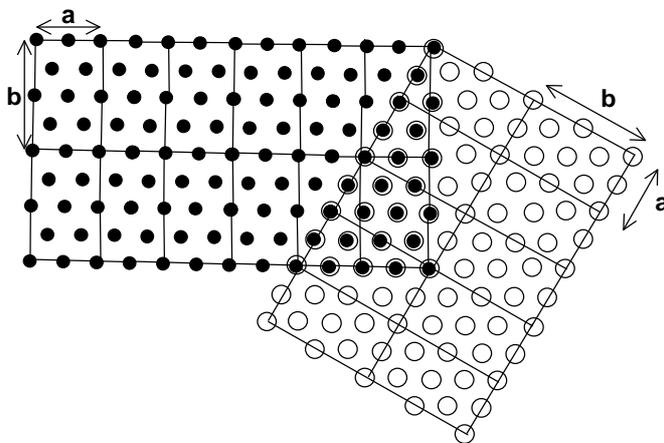


**Figure 1.2 : Couches  $[NaM_2O_6]^{4-}$ , centrée en  $z=0$  (à gauche) et en  $z=1/2$  (à droite) illustrant le décalage de l'axe 6 d'un couche à l'autre**

un macro-hexagone parallèle au plan  $(001)$ . Ceux-ci sont disposés entre eux de telle manière qu'ils partagent trois par trois une arête pour former un prisme occupé par un atome de sodium. Le bloc bidimensionnel  $[NaM_3O_6]^{4-}$  obtenu possède une symétrie hexagonale. Les axes 6 sont positionnés en  $(0, 0, z)$  et en  $(\frac{1}{2}, 0, z)$  pour les

blocs centrés respectivement en  $z=0$  (**Figure 1.2a**) et  $z=1/2$  (**Figure 1.2b**). La symétrie hexagonale est perdue si on considère l'empilement des deux blocs. On est donc en présence d'un empilement orthorhombique de blocs présentant une symétrie interne hexagonale.

Notons toutefois qu'en projection (**Figure 1.3**), les atomes Ba(1) et Ba(2) sont images l'un de l'autre dans le plan (a, b) par la rotation autour des axes 6 si bien que l'ensemble des atomes de baryum respectent la symétrie hexagonale même s'ils ne sont pas rigoureusement localisés à la même coordonnée z ( $z_{Ba(1)} = 0,2311(1)$ ,  $z_{Ba(2)} = 1/4$ ).



**Figure 1.3 : Projection des atomes de baryum dans le plan (a, b) (cercles noirs pleins) et tournés de 120° (cercles blancs)**

## 1.2. Mise en évidence de la macle

Pour la majorité des cristaux enregistrés, la preuve essentielle de l'existence d'une macle est donnée par la présence d'un nombre considérable de réflexions intenses remettant en cause le réseau de Bravais F. L'existence de ce réseau C apparent est la signature de la présence de trois domaines orthorhombiques F tournés l'un par rapport à l'autre de 120° dans le réseau réel (i.e. 60° dans le réseau réciproque). Pour s'en convaincre, examinons la **Figure 1.4**: si, dans le réseau réciproque, on considère trois domaines F tournés l'un par rapport à l'autre de 60° on va générer de "nouvelles" extinctions qui seront compatibles avec un mode de réseau C.

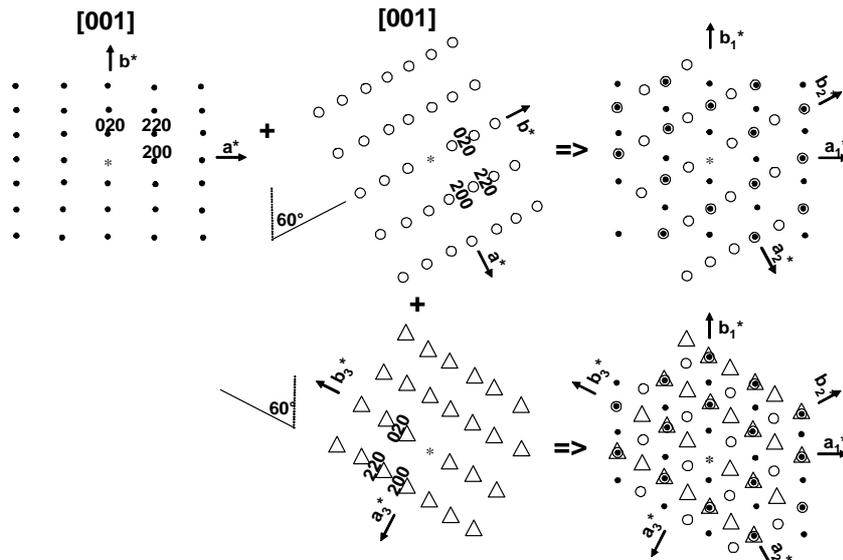


Figure 1.4 : Superposition de trois domaines  $F$  tournés de  $60^\circ$  dans le réseau réciproque. On note l'apparition de réflexions supplémentaires indexables dans une maille  $C$

Ceci a été confirmé par des études de Microscopie Electronique en Transmission (MET). Les clichés de diffraction électronique (CDE) montrant le réseau de Bravais idéal  $F$  sont très rarement observés. Cependant quelques petites cristallites indiquent une telle symétrie (Figure 1.5a). La plupart des CDE montrent des traînées de diffusion parallèles à l'axe  $c^*$  sur les rangées  $\langle 0kl \rangle$  (Figure 1.5b). Dans certains cas, ces traînées "se condensent" pour former un second système de réflexions qui remet en cause le réseau  $F$  (Figure 1.5c, d). La différence entre ces deux derniers CDE consiste principalement dans l'intensité des spots supplémentaires par rapport aux spots fondamentaux. Cette information est un bon indice de l'existence d'une macle faisant correspondre différents individus de taille variable. L'ensemble des réflexions est indexable dans la maille orthorhombique de réseau de Bravais  $C$ .

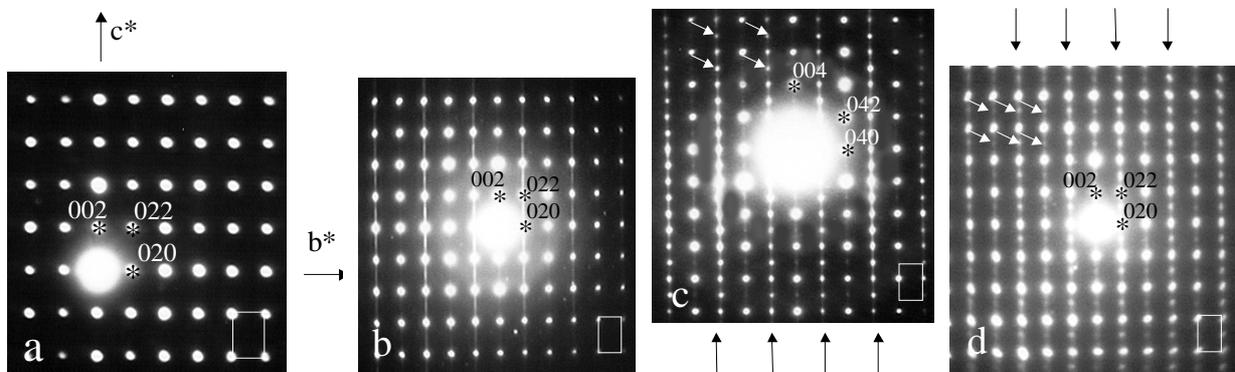
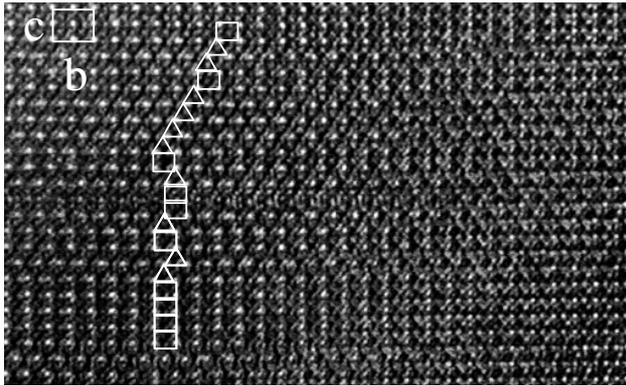


Figure 1.5 : CDE selon l'axe de zone  $[100]$  : (a) réseau  $F$ , (b) réseau  $F$  avec des traînées de diffusion parallèles à  $c^*$ , (c) et (d) un second système de réflexions (flèches) met en cause le

**réseau F**

Une étude en mode imagerie haute résolution a également été entreprise (**Figure 1.6**). On voit très clairement sur cette image orientée [100] la superposition de domaines représentés par des carrés et des triangles. La transformée de Fourier de ces zones permet de remonter au cliché de diffraction de chaque domaine. Il a été montré que chaque zone représente des domaines tournés l'un par rapport à l'autre de  $120^\circ$  dans le réseau réel.



**Figure 1.6. : Image Haute résolution montrant l'empilement de couches différemment orientées**

### **1.3. Affinement des cristaux maclés**

Les affinements des jeux de données collectées à partir de sept échantillons ont été réalisés à l'aide du logiciel d'affinement structural JANA2000 [Petricek et al. *Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2000*] dans le groupe d'espace Fmmm. Une matrice de macle a été introduite dans l'affinement en utilisant les coordonnées affinées par Tams et al. Plusieurs hypothèses ont été émises et il a été admis que les cristaux respectent les trois principes suivants :

- (i) le cristal est composé de plusieurs domaines *identiques* ; chaque domaine se comporte comme un monocristal.
- (ii) les domaines diffractent indépendamment les uns des autres c'est-à-dire qu'il n'y a pas de cohérence entre les différents domaines et que les intensités s'ajoutent (et non leur facteur de structure).
- (iii) les effets d'interface entre deux domaines sont négligeables.

La loi de la macle est très facilement établie à l'aide du schéma ci-après (**Figure 1.7**).

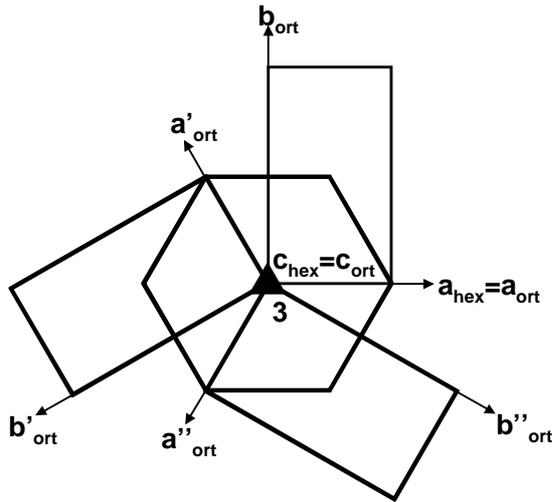


Figure 1.7: Représentation schématique d'une maille orthorhombique tournée de  $120^\circ$  autour d'un axe  $c_{hex}$

D'après ce schéma, les matrices de passage des réflexions du domaine 1 vers le domaine 2 et du domaine 1 vers le domaine 3 sont respectivement :

$$(h' \ k' \ l')_{\text{domaine 2}} = (h \ k \ l)_{\text{domaine 1}} \times \begin{pmatrix} -0,5 & -1,5 & 0 \\ 0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{120^\circ} \quad \text{et} \quad (h'' \ k'' \ l'')_{\text{domaine 3}} = (h \ k \ l)_{\text{domaine 1}} \times \begin{pmatrix} -0,5 & 1,5 & 0 \\ -0,5 & -0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}_{240^\circ}$$

Ces matrices ont ensuite été introduites dans le programme d'affinement et les taux de macle affinés. Dans le cas d'un tel type de macle avec superposition parfaite des réseaux réciproques, le jeu de données contient des réflexions, soit totalement superposées, soit totalement séparées. Le facteur de structure d'une superposition totale est donnée par la relation suivante :

$$F^2(H) = v_1 F^2(HT_1) + v_2 F^2(HT_2) + v_3 F^2(HT_3) \quad \text{où } v_i \text{ est la fraction volumique } (v_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i})$$

du  $i^{\text{ème}}$  domaine et  $T_i$ , la matrice de passage de la  $i^{\text{ème}}$  opération de macle. Dans notre cas,  $T_1$  est la matrice identité,  $T_2$  et  $T_3$  les matrices données ci-dessus. On peut noter que la somme des indices  $(h'+k')$  et  $(h''+k'')$  à partir des matrices  $T_2$  et  $T_3$  correspondent, dans les deux cas, à un nombre pair. Ceci explique, d'un point de vue plus mathématique, le réseau de Bravais C observé précédemment :

$$h'+k' = -0,5.h + 0,5.k - 1,5.h - 0,5.k = -2.h = 2n$$

$$h''+k'' = -0,5.h - 0,5.k + 1,5.h - 0,5.k = h - k = 2n \quad (\text{car } h \text{ et } k \text{ sont de même parité})$$

Les strates  $hk0$  et  $hk1$  précédemment indexées dans un réseau C peuvent désormais être indexées en considérant la superposition des trois domaines orthorhombiques F (**Figure 1.8**). La taille des spots est proportionnelle à l'intensité diffractée. Pour les strates  $l=2n$ , il y a deux types de réflexions : celles provenant d'un domaine unique (exemple :  $D1(060)$ ) et celles issues de la superposition de trois

domaines (exemple :  $D1(220)+D2(0\bar{4}0)+D3(\bar{2}20)$ ). Pour les strates  $l=2n+1$ , trois types de spots sont présents : chaque spot est la somme de deux domaines (exemple :  $D1(131) + D2(1\bar{3}1)$ ).

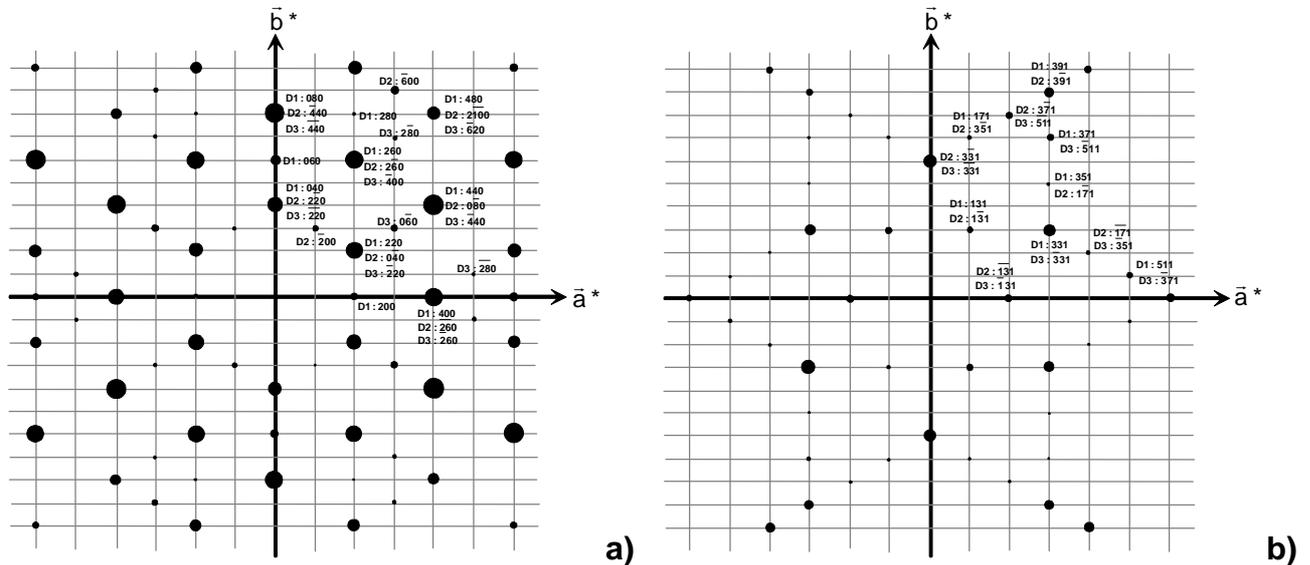


Figure 1.8 : Strates  $hk0$  (a) et  $hk1$  (b) indexées dans les différents domaines D1, D2 et D3

Après introduction de ces différentes matrices, l'affinement converge vers des facteurs d'accord très satisfaisants. On passe ainsi, en ajoutant seulement deux paramètres (les fractions volumiques des deuxièmes et troisièmes domaines) d'un niveau de R d'environ 15% à des valeurs de l'ordre de 4%! Le volume relatif de chaque domaine a été affiné et conduit aux valeurs reportées dans le **Tableau 1-1**. Ces résultats laissent suggérer que la méthode d'électrosynthèse que nous avons utilisé est une méthode de croissance par couches et est donc plus favorable à l'apparition de domaines indépendants. A l'opposé, la méthode "classique" solide-solide permettrait donc une croissance plus isotrope favorisant la croissance d'un cristal mono-domaine. Nous avons en outre pu montrer, par des calculs des forces de liaison, que l'interface entre deux domaines consécutifs se situe au niveau des cations  $Ba^{2+}$  inter couches.

M	Paramètres de maille	$R1_{non\ maclé}/R1_{maclé}$	Taux de macle
Ni	8,320(3) 14,398(5) 11,252(4)	17,7/4,07	49,6(3) / 44,7(3) / 5,8(2)
Cu	8,342(4) 14,502(7) 11,396(5)	14,85/4,53	42,3(4) / 40,9(4) / 16,8(2)

Tableau 1-1 : Récapitulatif des résultats avec et sans prise en compte de la macle

## 1.4. Classification de la macle

Nous pouvons désormais identifier la macle observée dans  $Ba_2NaM_3O_6$  (M=Ni, Cu) et la « ranger » dans une catégorie de macle à l'aide des différentes classifications trouvées dans la littérature:

- i) Classification de la macle selon Friedel [*“Leçons de Cristallographie.” Ed. Berger-Levrault, Paris, 1926*]: c'est une macle par méridrie, même si la superposition des trois réseaux réciproques abaisse le réseau de Bravais de orthorhombique F à orthorhombique C. Elle implique l'utilisation de deux mailles différentes. La macle correspond donc à une macle par méridrie réticulaire. D'autre part, la maille orthorhombique simule parfaitement une maille hexagonale et l'élément de macle (un axe d'ordre 3) appartient à l'holoédrie du réseau (6/mmm) mais pas à la classe de Laue du cristal non maculé (mmm). La macle est donc une macle par méridrie réticulaire d'ordre supérieur.
- ii) Classement de la macle selon Donnay [*Can. Mineral. 12, 422 (1974)*] : le cliché de diffraction montre une seule orientation avec des spots uniques : il s'agit d'une macle TLS (Twin-Lattice Symmetry) avec l'indice de macle  $n$  égal à un.
- iii) Classification morphologique de la macle : les défauts rencontrés sont des défauts obtenus au cours de la croissance ; le cristal pousse à partir d'un germe couche par couche. La macle est une macle par rotation de  $\frac{2\pi}{3}$ , l'axe de macle étant parallèle à la direction [001]. Le plan de composition (001) entre deux composants est unique : c'est donc une macle par contact.

Enfin, comme cela a été montré par l'imagerie haute résolution, nous traitons le cas où de multiples interfaces entre domaines sont formées à l'échelle atomique. La macle rencontrée dans  $Ba_2NaM_3O_6$  (M=Ni,Cu) est donc une macle de type polysynthétique [*Giacovazzo. “Fundamentals of Crystallography” Oxford Univ. Press, New York, 1992*].

## 1.5. Conclusion

En essayant de préparer, par électrosynthèse, de nouveaux matériaux à degré d'oxydation élevé, nous avons obtenu des cristaux de  $Ba_2NaM_3O_6$  (M=Ni, Cu) qui se sont révélés extrêmement intéressants au niveau structural. Les phases isotypes au

cuivre ont également été préparées. L'étude de la macle polysynthétique mise en évidence dans ces composés nous a permis d'être directement confrontés à des problèmes complexes et délicats de cristallographie, problèmes qui sont malheureusement assez souvent mis de côté par manque d'expérience des personnes qui résolvent les structures. En effet, il faut une certaine habitude pour repérer ce type de macle, mais ces études sont particulièrement réjouissantes si l'on réussit à les mener à leurs termes.

Cette étude montre également la complémentarité qui existe entre la diffraction des rayons X et la diffraction électronique / imagerie haute résolution.

## 2. Macle par Pseudo-Mériédrie: Cas de $\text{PbBiVO}_5$

### 2.1. Contexte de l'étude

Depuis maintenant deux décennies, l'équipe Chimie du Solide de l'UCCS (ex LCPS) est particulièrement reconnue pour ses avancées dans la mise en évidence de nouveaux composés à base de bismuth. Cet élément présente un doublet non liant  $6s^2$  dans sa structure électronique, capable de conférer des propriétés particulières aux matériaux en intervenant sous différents aspects. Il peut ainsi favoriser la polarisation des composés et l'apparition de propriétés liées à l'absence de symétrie telle que la piézoélectricité. La paire libre confère au bismuth une polarisabilité élevée qui, facilitant la mobilité des ions en son voisinage, induit des propriétés de conduction ionique intervenant dans un nombre considérable d'applications, en particulier dans le domaine énergétique. L'ion  $\text{Pb}^{2+}$ , isoélectronique de  $\text{Bi}^{3+}$  présente des caractéristiques analogues. La substitution du bismuth par le plomb permet la stabilisation de solutions solides et génère la formation de lacunes anioniques, favorables à la mobilité des ions. La substitution en taux plus ou moins important d'éléments (anions ou cations) est envisageable dans de nombreux composés définis avec conservation d'une structure étroitement apparentée à la structure originale. Dans un domaine de solution solide, les propriétés peuvent être amplifiées par une caractéristique de la substitution réalisée : conductivité améliorée par l'augmentation du nombre de porteurs de charges ou du taux de lacunes dans le sous-réseau des ions mobiles, piézo/ferroélectricité exacerbée par l'introduction d'un élément à structure électronique anisotrope. L'idée de départ était donc d'augmenter les propriétés de conduction en substituant Bi par Pb. Par ailleurs, les vanadates ont montré, notamment dans  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (à l'origine de la famille des BiMEVOX, meilleurs conducteurs par ions oxyde à température modérée), qu'ils permettaient en les couplant avec du bismuth, de stabiliser des phases avec des propriétés particulièrement intéressantes. C'est ce qui a justifié l'intérêt de nos recherches dans le système ternaire  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-V}_2\text{O}_5$ . Cependant, les matériaux comportant des anions tétraédriques, comme les vanadates, sont souvent le siège de transitions faisant intervenir des réarrangements structuraux correspondant généralement à la réorientation des anions.

Dans le ternaire  $Bi_2O_3$ - $PbO$ - $V_2O_5$ , des études antérieures ont révélé l'existence de plusieurs composés définis comme  $PbBiVO_5$  [Brixner, *Mat. Res. Bull.* 9, 273 (1974)],  $Pb_2BiVO_6$  [Mizrahi, *J. Mater. Chem.*, 5, 901 (1995)] et  $Pb_4BiVO_8$  [Mizrahi, *J. Solid State Chem.*, 133, 516 (1997)] mais elles sont restées incomplètes. En effet, le passage d'une forme haute température à une variété basse température s'accompagne souvent d'une baisse de symétrie qui va privilégier l'apparition d'une macle. Ainsi, la perte d'un élément de symétrie au passage de la transition va se traduire dans la forme basse température par un élément de macle, à l'échelle macroscopique. En d'autres mots, l'élément de symétrie perdu dans la forme HT, se "transforme" en élément de macle. Nous avons repris l'étude sur  $PbBiVO_5$  qui était restée inachevée à cause de ces problèmes de macles systématiques.

## 2.2. Historique

En 1974, l'existence du composé  $PbBiVO_5$  issu du système binaire  $PbO$ - $BiVO_4$  a été signalée par Brixner [*Mat. Res. Bull.* 9 273 (1974)]. Une première étude a révélé une symétrie triclinique avec les paramètres de maille suivants :  $a=5.6023(4)\text{Å}$ ,  $b=7.1082(5)\text{Å}$ ,  $c=7.2082(6)\text{Å}$ ,  $\alpha=108.72(5)^\circ$ ,  $\beta=111.78(5)^\circ$ ,  $\gamma=95.21(5)^\circ$ . Deux groupes d'espace sont possibles : P1 ou P-1. Un test de génération de second harmonique, effectué afin de trancher entre ces deux possibilités, s'est avéré négatif. Brixner propose donc le groupe d'espace centrosymétrique P-1. D'autre part, cet auteur n'annonce aucune transition de phase.

En 1985, Wang [*Acta Phys. Sin.*, 34, 235 (1985)] s'est également intéressé à ce composé. Un monocristal a été étudié et la distribution acentrique des facteurs de structure normalisés lui fait choisir le groupe P1 non centrosymétrique. La structure est résolue dans ce groupe mais les facteurs d'accord sont médiocres et il subsiste des interrogations (agitation thermique très faible voire négative pour certains atomes...). En 1992, Vannier [*Thèse Univ Lille, 1992*] reprend ce travail et remarque qu'en P1, tous les atomes lourds se correspondent deux à deux par un centre de symétrie. Le groupe d'espace serait ainsi finalement P-1. A cette époque, une analyse thermique différentielle de  $PbBiVO_5$  ne révèle aucun phénomène thermique. Néanmoins, une analyse calorimétrique différentielle (DSC) met en évidence un léger décrochement de la courbe. Vannier suppose une transition du second ordre.

Les mesures de conductivité ne révèlent aucun changement de l'énergie d'activation de la conduction électrique. Par contre, par mesures diélectriques effectuées à différentes fréquences, l'existence d'une transition de phase, caractérisée par un pic de constante diélectrique entre 500°C et 550°C, est proposée. Une analyse par thermodiffraction sur film Guinier-Lenné montre une transition nette vers 500°C. Un monocristal est isolé, et un nouvel affinement est entrepris. Il n'aboutit pas non plus à de bons résultats. Dans l'espoir de "démacler" le cristal, un enregistrement à 670°C est réalisé, mais l'affinement n'aboutit toujours pas à des résultats entièrement satisfaisants...

### 2.3. Mise en évidence de la transition de phase

Un thermodiffractogramme (Figure 2.1), réalisé de 50°C à 800°C par pas de 50°C, indique clairement une transition de phase vers 450°C et confirme le résultat trouvé par DSC et mesure de constante diélectrique.

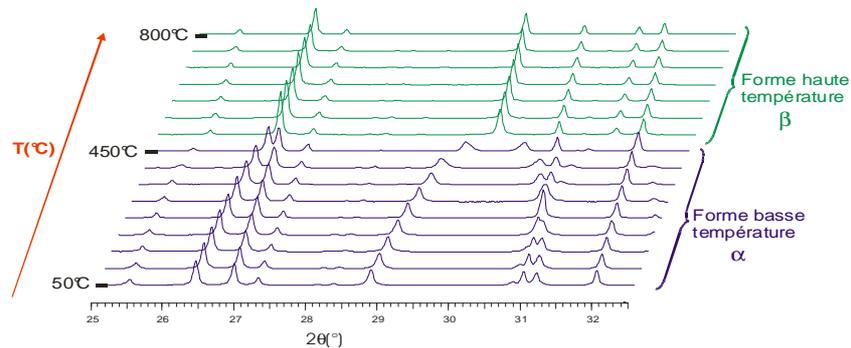


Figure 2.1 : Thermodiffractogramme de  $PbBiVO_5$

L'évolution, en fonction de la température, des paramètres de maille affinés dans la maille triclinique est représentée sur la Figure 2.2. Les paramètres de maille évoluent continûment jusque 450°C puis brusquement on observe une cassure ; au delà de 450°C, l'angle  $\gamma$  se modifie brusquement pour se retrouver égal à 90°.

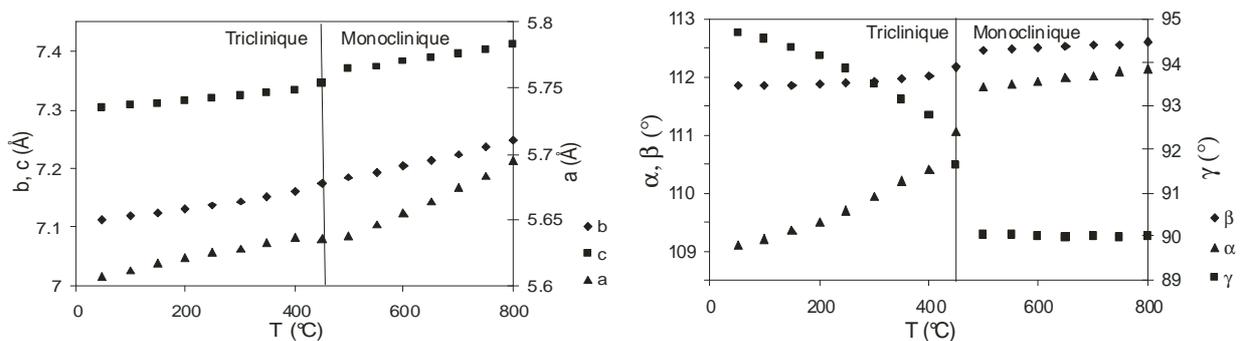
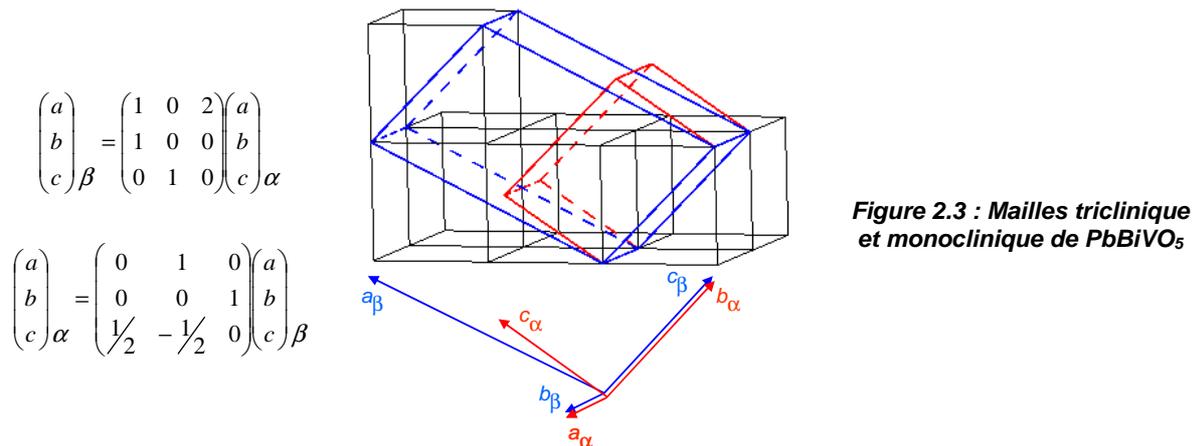
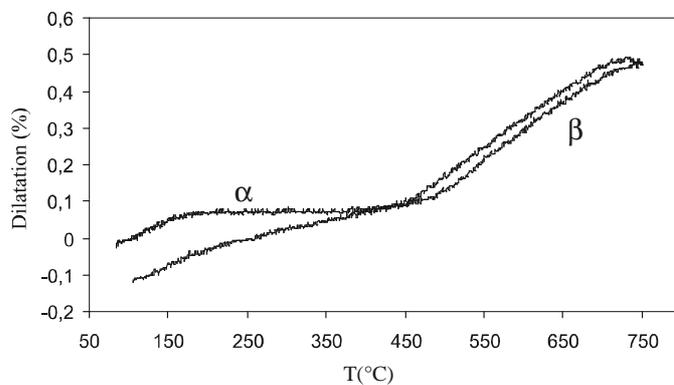


Figure 2.2 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la température pour  $PbBiVO_5$ .

La maille de la phase haute température est en fait monoclinique C avec pour paramètres:  $a=13.635(1)\text{\AA}$ ,  $b=5.657(1)\text{\AA}$ ,  $c=7.202(1)\text{\AA}$  et  $\beta=113.82(1)^\circ$ . Une transition triclinique-monoclinique est donc clairement identifiée à  $450^\circ\text{C}$ . Les matrices de transformation entre les formes basse et haute température sont données ci-dessous ; le schéma, **Figure 2.3**, permet de visualiser la correspondance entre les deux mailles :



Les formes basse et haute température, respectivement triclinique et monoclinique, ont été baptisées  $\alpha$  et  $\beta$ . La transformation  $\alpha \leftrightarrow \beta$  a été confirmée vers  $450^\circ\text{C}$  par dilatométrie (**Figure 2.4**), aussi bien au chauffage qu'au refroidissement (cycle thermique ( $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ), entre  $20^\circ\text{C}$  et  $750^\circ\text{C}$  sur un échantillon fritté).



**Figure 2.4 : Dilatométrie d'une pastille frittée de composition  $PbBiVO_5$**

## 2.4. Résolution structurale de la forme basse température, $\alpha$

L'enregistrement des données a été réalisé sur un diffractomètre Bruker X8 Apex 2 (CCD 4K). L'avantage d'utiliser un détecteur CCD par rapport à un détecteur ponctuel réside dans le fait que l'on peut "voir" très facilement les macles qui n'impliquent pas une superposition rigoureuse des spots de diffraction. Dans le cas présent, nous avons clairement identifié deux jeux de réflexions reliés l'un à l'autre

par la matrice 
$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -0.214 & -1 & 0 \\ -0.969 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I$$
. Cette matrice correspond à une

rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe  $a$ . Les intensités diffractées ont donc été intégrées en tenant compte de ces deux domaines et l'affinement structural a été conduit en considérant les réflexions appartenant au domaine  $I$ , au domaine  $II$  et à la superposition des deux domaines. Le volume relatif de chaque domaine s'affine à la valeur 90.9% pour le domaine  $I$  et de 9.1% pour le domaine  $II$ . La structure a été déterminée dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 et les paramètres de maille :  $a=5.6088(3)$ ,  $b=7.1109(3)$ ,  $c=7.2978(3)$ ,  $\alpha=108.957(2)^\circ$ ,  $\beta=111.889(2)^\circ$ ,  $\gamma=94.833(2)^\circ$ . Un essai d'affinement a été réalisé dans le groupe d'espace non centrosymétrique P1 ; les valeurs de R sont comparables avec cependant un nombre de paramètres plus conséquent. Le groupe d'espace retenu est finalement P-1, en accord avec les tests de génération de seconde harmonique effectués en 1974.

Dans cette structure, *Figure 2.5*, les oxygènes O2 sont au centre de tétraèdres cationiques définis par les atomes de plomb et de bismuth. Ces tétraèdres  $O(Bi_2Pb_2)$  développent des chaînes infinies le long de l'axe  $a$  par mise en commun d'arêtes Pb-Pb et Bi-Bi. Ces rubans infinis sont entourés par six tétraèdres  $VO_4$  orientés différemment.

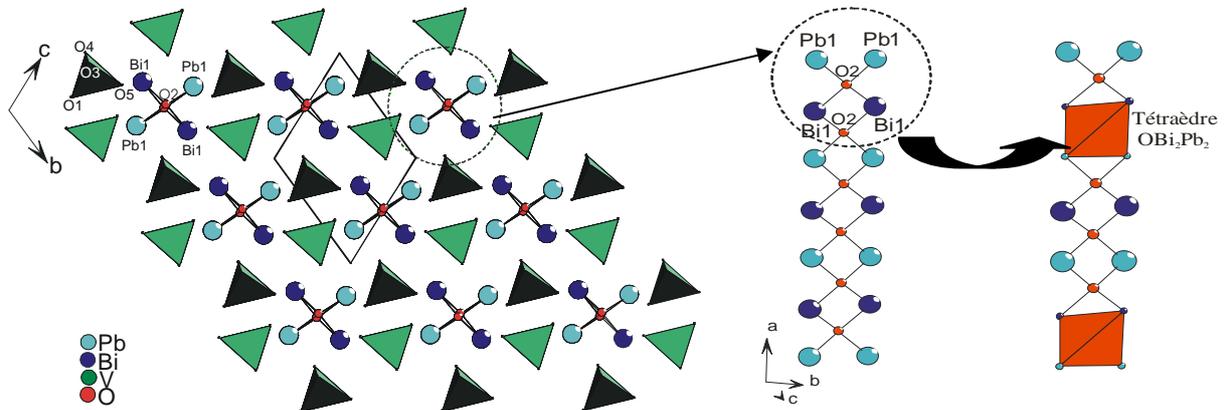


Figure 2.5 : Structure de  $\alpha$ - $PbBiVO_5$  dans le plan  $(b, c)$  et vue des chaînes le long de l'axe  $a$

La structure de la phase  $\alpha$  a donc été résolue en tenant compte d'une macle, l'élément de macle étant un axe de rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe  $a$  ( $\sim 5.6 \text{ \AA}$ ).

## 2.5. Résolution structurale de la forme haute température, $\beta$

Un cristal en forme d'aiguille a été étudié en fonction de la température sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Philips PW 1100, équipé d'un détecteur

ponctuel. Ce type de détecteur n'est pas le plus adapté à la résolution de structures maclées, mais c'est sur celui-ci qu'il était possible, à l'époque, de faire des études en température. Les mesures des intensités diffractées à 530°C ont été réalisées à l'aide d'un dispositif de chauffage par soufflage d'air chaud, le cristal étant fixé dans un capillaire de quartz. Jaune à température ambiante, le cristal devient orange à haute température. La maille trouvée est monoclinique C avec pour paramètres :  $a=13.618(1) \text{ \AA}$ ,  $b=5.635(1) \text{ \AA}$ ,  $c=7.184(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta=113.76(1)^\circ$

Malgré de nombreux cycles montée / descente en température au voisinage de la transition et après avoir maintenu le cristal à 450°C pendant deux heures, le cristal reste maclé ce qui explique pourquoi la résolution structurale entreprise par Vannier en 1992 est demeurée inachevée. Nous avons retraité les données de diffraction à l'aide du programme JANA2000 ; l'introduction de la matrice de macle

suivante 
$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1.527 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I$$
, correspondant à une rotation de 180°

autour de l'axe  $a$  ( $\sim 13.6 \text{ \AA}$ ), a permis de résoudre le problème dans le groupe d'espace  $C2/m$ . L'affinement nous a indiqué la présence de deux individus dont l'un est majoritaire à 77%. La macle a donc été prise en compte conduisant à des facteurs d'accord tout à fait satisfaisants.

Comme pour la phase  $\alpha$ , la structure de la forme  $\beta$  peut se représenter par des chaînes  $O_2Bi_2Pb_2$  se prolongeant le long de l'axe  $b$ . Par contre, les six tétraèdres  $VO_4$  entourant ces rubans sont orientés de façon identique (Figure 2.6).

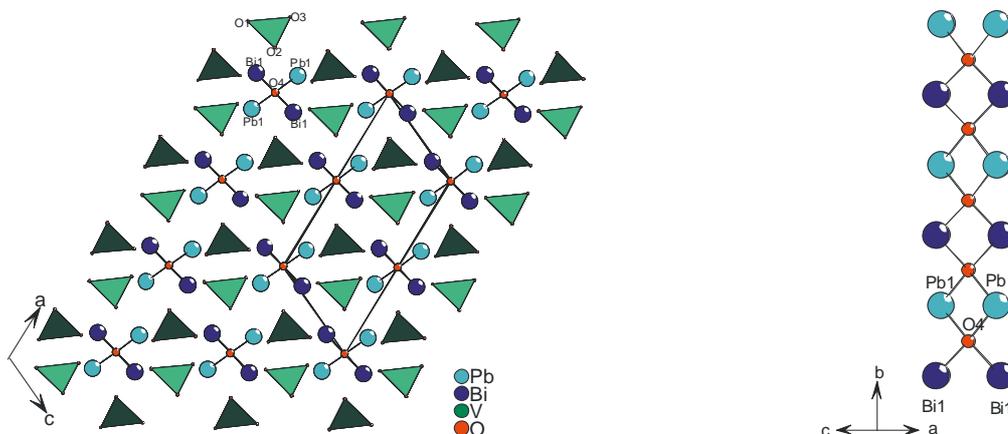


Figure 2.6 : Projection dans le plan (010) de  $\beta$ - $PbBiVO_5$  à 530°C et vue d'une chaîne le long de l'axe  $b$

Le problème de macle rencontré dans ce cas est une illustration d'un inconvénient de l'utilisation d'un détecteur ponctuel: dans le cas où il n'y a pas de

superposition rigoureuse des réflexions de chaque domaine, on ne peut pas visualiser la macle, il est donc facile de "se faire piéger". La prise en compte du phénomène de macle doit se faire *a posteriori* et demande plus de réflexions et d'expérience. Notons toutefois que quasiment tous les diffractomètres récents sont équipés de caméra CCD, et offre au cristallographe averti tous les moyens de résoudre ces problèmes...

Nous avons donc résolu les structures des formes  $\alpha$  et  $\beta$  de  $PbBiVO_5$ , et à ce stade on peut tenter de comprendre l'évolution structurale de ce composé en fonction de la température.

## **2.6. Evolution structurale et interprétation de l'origine du maclage.**

La comparaison des représentations structurales des formes  $\alpha$  et  $\beta$ - $PbBiVO_5$  est indiquée sur la **Figure 2.7**. Elle fait apparaître une évolution lors de la transition de phase, qui concerne :

- d'une part, les chaînes ( $O_2Bi_2Pb_2$ ) infinies : dans la forme  $\alpha$ , une alternance de liaison O2-Bi et O2-Pb de longueurs différentes génère une ondulation de la chaîne de tétraèdres  $OBi_2Pb_2$  orientée dans la direction de l'axe cristallographique  $a_t \approx 5.6 \text{ \AA}$ . Dans la forme  $\beta$ , cette ondulation disparaît et la chaîne est construite à partir de tétraèdres  $OBi_2Pb_2$  impliquant les distances O-Bi ainsi que O-Pb parfaitement identiques, ce qui confère à la chaîne une organisation rigoureusement linéaire parallèle à la direction de l'axe cristallographique  $b_m \approx 5.6 \text{ \AA}$ .
- d'autre part, les six tétraèdres  $VO_4$  entourant les rubans  $O_2Bi_2Pb_2$  s'arrangent de manière ordonnée dans  $\beta$ - $PbBiVO_5$ . On observe également que les faces des tétraèdres se dirigent suivant l'axe d'élongation des rubans. Si on compare cette structure à celle de la phase  $\alpha$ , on remarque que la moitié des tétraèdres  $VO_4$  conservent leur arrangement (face du tétraèdre vers nous) et la seconde moitié des  $VO_4$  subissent une légère rotation symbolisée par des flèches.

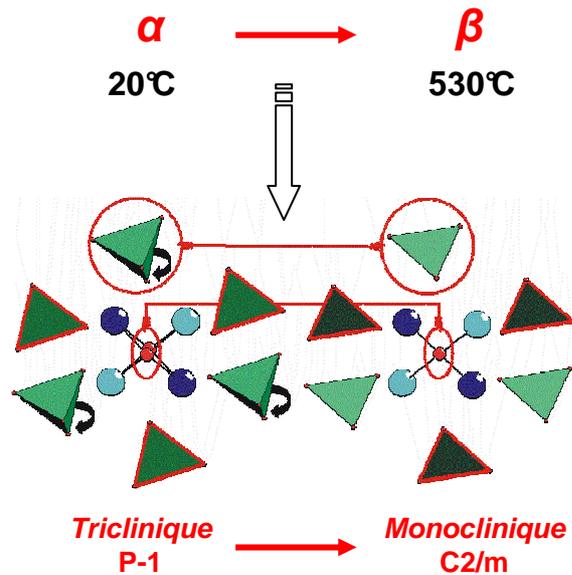


Figure 2.7 : Mise en ordre des chaînes  $(O_2Bi_2Pb_2)_\infty$  dans la forme  $\beta$  et basculement des tétraèdres  $VO_4$  au refroidissement  $\beta \rightarrow \alpha$ .

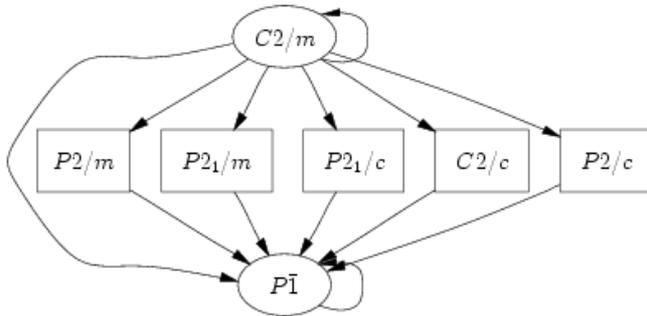
Deux macles ont été observées dans  $PbBiVO_5$ . La macle de la forme basse température  $\alpha$  est en fait très facile à comprendre si l'on se réfère à la structure observée à haute température. En effet, à  $530^\circ\text{C}$ , la forme  $\beta$  est monoclinique  $C2/m$  avec les paramètres de mailles  $a_m=13.618(1) \text{ \AA}$ ,  $b_m=5.635(1) \text{ \AA}$ ,  $c_m=7.184(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta_m=113.76(1)^\circ$ . Ceci implique, entre autre, comme élément de symétrie un axe de rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe  $b_m$  (c'est-à-dire autour du paramètre valant  $\sim 5.6 \text{ \AA}$ ). Si maintenant on se souvient de l'élément de macle observé dans la forme  $\alpha$ , triclinique, de paramètres de maille  $a_t=5.6023(4)\text{\AA}$ ,  $b_t=7.1082(5)\text{\AA}$ ,  $c_t=7.2082(6)\text{\AA}$ ,  $\alpha_t=108.72(5)^\circ$ ,  $\beta_t=111.78(5)^\circ$ ,  $\gamma_t=95.21(5)^\circ$  à température ambiante, à savoir un axe de rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe  $a_t$  (c'est-à-dire autour du paramètre valant  $\sim 5.6 \text{ \AA}$ ). On retrouve donc dans la forme basse température, comme élément de macle, un élément de symétrie de la forme haute température.

La matrice de macle observée dans l'échantillon triclinique à température ambiante correspond à l'axe monoclinique une fois que la transition de phase est atteinte. En effet, la matrice 
$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -0.214 & -1 & 0 \\ -0.969 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$
 se "transforme" en 
$$= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$
 si on

utilise les paramètres de maille mesurés juste après la transition de phase ( $a \sim 5.63 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 7.17 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 7.35 \text{ \AA}$ ,  $\alpha \sim 111.7^\circ$ ,  $\beta \sim 112.5^\circ$ ,  $\gamma \sim 90^\circ$ , voir Figure 2.2).

Le groupe d'espace  $P-1$  est un sous groupe, d'index 4, du groupe d'espace  $C2/m$  (Figure 2.8). La création de ces domaines de macle est la conséquence de la perte d'un élément de symétrie rotatoire au passage de la transition. Notons, à ce stade,

que la perte d'un élément de symétrie translatoire conduirait à la création de domaines d'antiphase [Kroumova, *Phase Transitions* 76, 155, (2003)].



**Figure 2.8 : Relations groupe-sous-groupe, d'index 4, entre le groupe  $C2/m$  et le groupe  $P-1$ .**

La macle observée dans la forme haute température  $\beta$ , une rotation de  $180^\circ$  autour de  $a_m$ , semble plus "accidentelle" et n'est pas attribuable, dans l'état actuel de notre connaissance à une perte d'élément de symétrie.

## 2.7. Conclusion

Nous avons résolu, malgré l'existence de macles systématiques, les structures des formes basse et haute température de  $PbBiVO_5$ . Le passage d'une forme haute température à une variété basse température est accompagné d'une baisse de symétrie qui engendre l'apparition d'une macle. Ainsi, la perte d'un élément de symétrie au passage de la transition se traduit dans la forme basse température par un élément de macle : l'élément de symétrie présent dans la forme HT, perdu au passage de la transition, se "transforme" en élément de macle. Notons que ces résultats ont été confirmés récemment par diffraction de neutrons sur poudre.



### **3. Anharmonicité du tenseur d'agitation thermique**

#### **3.1. Contexte de l'étude**

Le contrôle et l'amélioration des propriétés de conduction par ions oxyde dans les matériaux étudiés au laboratoire passe par une connaissance parfaite des structures fines des composés. En effet, il est illusoire (et non satisfaisant pour l'esprit...) de tenter d'améliorer les propriétés de quelque matériau que ce soit si les mécanismes qui régissent ces propriétés ne sont pas clairement établis. Il en est ainsi des propriétés de conduction anionique qui nous intéressent tout particulièrement au laboratoire. Pour tenter de les contrôler et de les améliorer, il est impératif de bien connaître les mécanismes de diffusion des atomes d'oxygène dans la structure. Un moyen d'avoir accès à ces mécanismes est d'utiliser une description anharmonique du tenseur d'agitation thermique. Dans les traitements "habituels" des données de diffraction, une description isotrope et/ou anisotrope de l'agitation thermique est considérée. Cependant, l'essence même de la conduction par ions oxyde implique une forte mobilité de ces espèces et donc une très forte délocalisation se traduisant par des facteurs thermiques très élevés. Il est alors nécessaire de prendre en compte et de tenter de modéliser cette forte agitation thermique afin d'en tirer des informations microscopiques sur les chemins de migration. Le formalisme anharmonique apporte des réponses à ces questions.

#### **3.2. Notions sur la description anharmonique de l'agitation thermique**

En première approximation, une structure peut être considérée comme résolue lorsque les positions atomiques sont déterminées. Dans ce cas, l'agitation thermique représente alors une perturbation de la structure induisant une diminution des intensités des pics de diffraction. Cependant, les paramètres d'agitation thermique s'avèrent être une source d'informations importantes à prendre en compte (Pour une revue, lire *Kuhls, Acta Cryst. A 48, 80, (1992)* et *Willis, Thermal vibrations in crystallography. London, U. K. Cambridge University Press, (1975)*). Revenons rapidement aux bases de la diffraction. Les intensités des pics de Bragg sont proportionnels aux facteurs d'agitation thermique

via la relation :  $I(\mathbf{Q}) \equiv \left| \sum_j f_j(\mathbf{Q}) e^{2i\pi \mathbf{Q} \cdot \mathbf{T}_j(\mathbf{Q})} \right|^2$  avec  $f_j$  le facteur de diffusion atomique du  $j^{\text{ème}}$  atome,  $\mathbf{Q}$  vecteur de diffusion et  $\mathbf{T}_j(\mathbf{Q})$  le facteur d'agitation thermique de l'atome  $j$ .

A  $T=0\text{K}$ , les atomes sont figés à leur position d'équilibre. Quand la température augmente, ces derniers vibrent autour de leur position d'équilibre. L'approximation harmonique émet l'hypothèse que les forces de rappel entre les atomes sont proportionnelles aux déplacements relatifs des atomes. Dans l'approximation harmonique, les facteurs d'agitation thermique peuvent être écrits sous la forme d'une fonction Gaussienne :  $T_j^0(\mathbf{Q}) = \exp\left(-\frac{1}{2} \langle (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}(j))^2 \rangle\right)$  où  $\mathbf{u}(j)$  est le déplacement global de l'atome  $j$  généré par tous les modes de vibration.

Tout écart à la description « normale » de l'agitation est appelé anharmonicité. La fonction de densité de probabilité de présence (PDF : probability density function) représente la probabilité de trouver, à la température  $T$ , un atome dans le volume  $d^3u$  lorsque ce dernier est éloigné de sa position d'équilibre  $\mathbf{u}$ . La PDF correspond à la transformée de Fourier des facteurs d'agitation thermique :  $PDF(\mathbf{u}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint T_j(\mathbf{Q}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}} d^3\mathbf{Q}$

et, par convention  $\iiint PDF(\mathbf{u}) d^3\mathbf{u} = 1$

Les facteurs d'agitation thermique représentent donc l'inverse de la transformée de Fourier de la fonction de densité de probabilité de présence:  $T_j(\mathbf{Q}) = \iiint PDF(\mathbf{u}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}} d^3\mathbf{u}$

La fréquence de vibration d'un atome autour de sa position d'équilibre dépend des interactions tendant à le ramener vers sa position d'équilibre. Il est alors possible de décrire des interactions par une énergie potentielle liée à la probabilité d'un déplacement donné [Bachman, *Acta Cryst. A* 40, 668, 1994]. La PDF et ce pseudo-potentiel  $V(\mathbf{u})$

sont reliés par la relation:  $PDF(\mathbf{u}) = \exp\left(-\frac{V(\mathbf{u})}{k_B T}\right) \times \frac{1}{Z}$  où  $Z$  représente la fonction de partage

de la statistique de Boltzman,  $Z = \iiint \exp\left(-\frac{V(\mathbf{u})}{k_B T}\right) d^3\mathbf{u}$

En remplaçant la valeur de  $Z$  (obtenue en considérant l'énergie nulle à la position d'équilibre), le pseudo-potentiel  $V$  peut alors être exprimé par la relation :  $V(\mathbf{u}) = -k_B T \cdot \ln[PDF(\mathbf{u}) / PDF(0)] = V_0 - k_B T \cdot \ln[PDF(\mathbf{u})]$  Relation 3.1.

Cette expression n'est valide qu'à haute température. Dans le formalisme classique harmonique, les facteurs d'agitation thermique  $T_j^0(\mathbf{Q})$  sont limités aux facteurs de Debye-Waller anisotropes  $U^j$ , extraits des données de diffraction. Plusieurs

approches du traitement anharmonique du mouvement dans les cristaux ont été considérées [Zucker, *Acta Cryst.* A38, 563, (1982)]. La description de l'expansion par le formalisme de Gram-Charlier s'avère être la meilleure. Les facteurs d'agitation thermique  $T_j(\mathbf{Q})$  s'expriment alors par la relation :

$$T_j(\mathbf{Q}) = T_j^0(\mathbf{Q}) \left[ 1 + \left( \frac{i^3}{3!} \right) C^{jkl} Q_j Q_k Q_l + \left( \frac{i^4}{4!} \right) D^{jklm} Q_j Q_k Q_l Q_m + \left( \frac{i^5}{5!} \right) E^{jklmn} Q_j Q_k Q_l Q_m Q_n + \left( \frac{i^6}{6!} \right) F^{jklmno} Q_j Q_k Q_l Q_m Q_n Q_o + \dots \right]$$

où  $C^{jkl}$ ,  $D^{jklm}$ ,  $E^{jklmn}$ , ... représentent les facteurs anharmoniques du 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup>, 5<sup>ème</sup>, ... ordre.

A partir des données de diffraction, la détermination des intensités diffractées fournit des informations sur les facteurs d'agitation thermique, à partir desquels il est possible de calculer la fonction de densité de probabilité de présence (transformée de Fourier de  $T_j(\mathbf{Q})$ ). Les pseudo-potentiels, fournissant des informations sur les chemins de migration, peuvent être calculés à partir de la relation 3.1. Le calcul de pseudo-potentiels selon différents chemins permet de définir des chemins de migration privilégiés, notamment les chemins préférentiels de migration de l'oxygène.

L'utilisation de la description anharmonique est courante dans le cas de composés possédant des atomes à forts coefficients d'agitation thermique, et donc en particulier pour les conducteurs ioniques. Dans le cadre de cette étude, un traitement anharmonique de l'agitation thermique est appliqué aux atomes possédant des facteurs de déplacement atomiques élevés, afin de prendre en compte toute la densité des nucléons. Les résultats présentés par la suite concernent donc des données obtenues à haute température. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les chemins de migration privilégiés des ions oxyde.

Seules les données de diffraction des neutrons peuvent ici nous apporter des informations. Dans les structures qui nous intéressent plus particulièrement au laboratoire, les atomes d'oxygène sont en effet difficilement localisables par diffraction des rayons X. L'intensité étant proportionnelle au nombre d'électrons, l'information provenant d'un oxygène sera faible si on la compare à celle d'un atome de bismuth ( $Z=8$  pour O et  $Z=83$  pour Bi). De plus, dans le cas des rayons X, le facteur atomique décroît en fonction de  $\sin\theta/\lambda$ , ce qui entraîne une décroissance rapide aux grands angles de l'intensité diffractée, donc peu d'informations aux grands angles. Par contre, dans le cas des neutrons, il est possible d'obtenir des informations exploitables aux grands angles, car la longueur de diffusion est

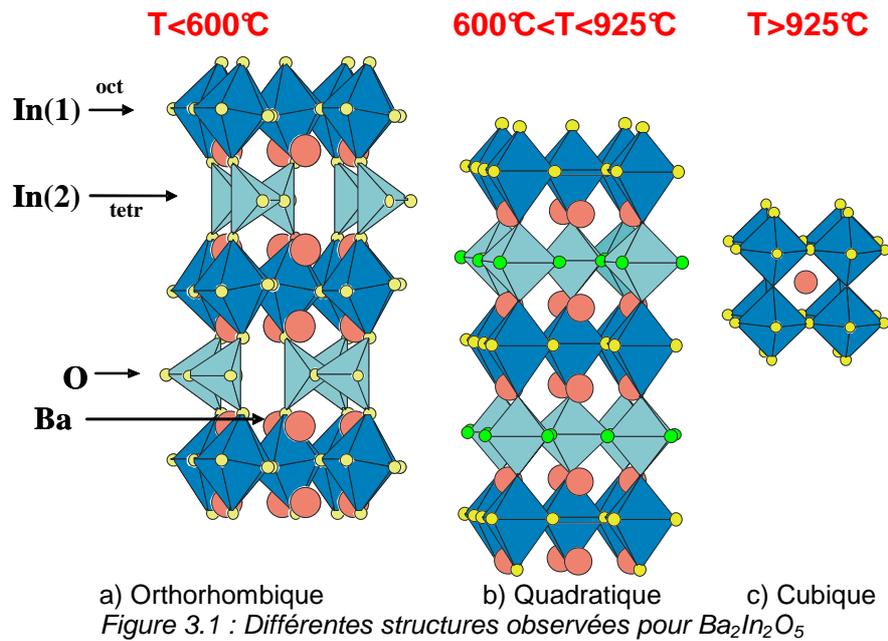
constante quel que soit l'angle  $\theta$ . Ces données aux grands angles sont sources d'informations précieuses sur l'agitation thermique des atomes. Ce qui permet alors d'appliquer une description anharmonique fiable des coefficients d'agitation thermique. On peut alors, si le modèle est correct, déduire des chemins de migration préférentiels et proposer un mécanisme de conduction approprié.

### 3.3. Application du formalisme à $Ba_2In_2O_5$

Nous avons appliqué ce formalisme au conducteur par ions oxyde  $Ba_2In_2O_5$ . Ce composé est en effet un bon candidat pour ce traitement, et ce pour deux raisons : d'une part, il n'y a aucun doute sur le fait que ce soit un conducteur par ions oxyde, donc le formalisme s'applique bien (en effet, en toute rigueur, pour utiliser ce formalisme, il faudrait montrer que l'on est bien dans le cas anharmonique et donc étudier l'évolution de l'agitation thermique en fonction de la température et montrer qu'elle "dévie" du comportement harmonique ; les conducteurs sont bien dans ce cas et l'on peut dès lors se dispenser de cette étude qui demande beaucoup de temps). D'autre part, la symétrie des sites des positions atomiques est suffisamment élevée pour avoir un nombre réduit de paramètres. En effet, le nombre de paramètres augmente drastiquement avec l'ordre considéré : par exemple pour un atome sur un site de symétrie générale, un développement au 1<sup>er</sup> ordre (c'est-à-dire isotrope) demande 1 seul paramètre, le 2<sup>ème</sup> ordre (anisotrope) en demande 6, le troisième 16 et le 4<sup>ème</sup> 25. En comparaison un développement d'ordre 4 pour un atome situé sur une position *mmm* demandera « seulement » 9 paramètres.

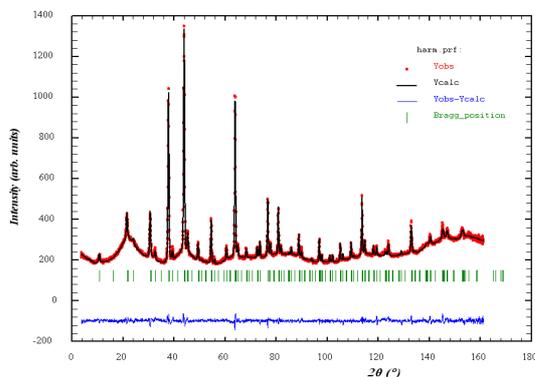
Les composés de type brownmillerite  $A_2B_2O_5$  ont fait l'objet de nombreuses études. La brownmillerite peut être décrite à température ambiante comme une pérovskite lacunaire en oxygène constituée de couches d'octaèdres, non lacunaires, et de couches lacunaires de tétraèdres (*Figure 3.1.a*). A haute température, les lacunes d'oxygène se désordonnent et la brownmillerite,  $Ba_2In_2O_5$ , devient purement conductrice par ions oxyde au-dessus de 925°C. La symétrie de ce composé, orthorhombique à température ambiante, devient quadratique à 600°C puis cubique au-dessus de 925°C. Comme nous l'avons déjà indiqué, la forme orthorhombique, en faisant abstraction des atomes de baryum, peut se décrire comme l'empilement de deux types de couches «InO», une couche 1, non lacunaire en oxygène, constituée d'octaèdres et une couche 2, lacunaire, constituée de tétraèdres. De la même façon,

La phase de symétrie quadratique est constituée de deux types de couches d'octaèdres, l'une complètement remplie, l'autre lacunaire en oxygène (Figure 3.1.b). On peut également décrire cette phase quadratique comme une double pérovskite correspondant à l'alternance de feuillets non lacunaires en oxygène (couche 1 composée d'In octaédrique) et de feuillets lacunaires (couche 2 composée d'In tétraédrique). La forme cubique est une pérovskite déficiente en oxygène  $BaInO_{2.5}\square_{0.5}$ .



Afin de stabiliser les formes conductrices de  $Ba_2In_2O_5$  à plus basse température, la substitution partielle de l'indium par des éléments de valence supérieure à trois a été envisagée. Quelles que soient les substitutions effectuées, les composés sont donc sur-stoechiométriques en oxygène, par rapport à  $Ba_2In_2O_5$ . La présence d'atomes d'oxygène supplémentaires va se traduire par l'introduction de désordre dans la structure et ainsi améliorer la conductivité en bloquant la transition vers la forme ordonnée, orthorhombique. Plusieurs substituants ont été considérés : V, Nb, Ta, Mo, W. Nous ne présenterons ici que le cas du molybdène substitué à 5%, particulièrement représentatif. Dans ces phases, le substituant peut occuper deux sites cristallographiques. Il peut se placer soit dans les couches lacunaires (In(2)) ou dans les couches non lacunaires (In(1)). Des données de diffraction neutronique (collectées sur la ligne D2B à l'Institut Laue Langevin de Grenoble) ont été enregistrées sur la composition  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$ , avec  $x=0,1$ . Ces données vont nous permettre, d'une part, de localiser le dopant dans la structure (couche 1 ou 2),

mais surtout, en utilisant un traitement anharmonique, de remonter aux chemins de diffusion les plus probables.



$$R_{\text{obs}}=3.14\%$$

$$wR_{\text{obs}}=1.80\%$$

$$R_{\text{p}}=1.71\%$$

$$wR_{\text{p}}=2.20\%$$

$$R_{\text{exp}}=1.56\%$$

*Figure 3.2 : Diagramme de diffraction des neutrons à 700°C de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$ , avec  $x=0,1$ . Résultat de l'affinement Rietveld avec le formalisme anharmonique*

Dans un premier temps, un affinement « classique » nous permet de localiser le dopant ainsi que les lacunes oxygénées. L'examen des taux d'occupation des sites indium et molybdène a révélé, à 700°C comme à température ambiante, que le molybdène est localisé en site In(2) dans les couches de tétraèdres. Le site O(2) est occupé à 100 % et les lacunes se répartissent entre les sites O(1) et O(3), c'est-à-dire dans le plan équatorial des couches d'octaèdres et des couches de tétraèdres. Une représentation de la structure est reportée *Figure 3.3.a*.

En utilisant les résultats de l'affinement anharmonique (*Figure 3.2*), il est possible de représenter en trois dimensions la probabilité de trouver les différents atomes d'oxygène autour de leur position d'équilibre (la PDF). Intéressons nous tout d'abord aux mécanismes de diffusion au sein de la couche d'octaèdres lacunaires en oxygène: la représentation de l'octaèdre centré autour de l'atome d'indium In(2) est reportée *Figure 3.3.b*. A partir des facteurs d'agitation thermique anharmonique, la fonction de densité de probabilité de présence (PDF) est calculée et révèle une large répartition de la densité atomique autour de l'atome d'indium. Une coupe dans le plan équatorial de l'octaèdre constitué des atomes O(3) est reportée *Figure 3.3.c*. A partir de la fonction de probabilité de densité, il est possible de calculer des pseudo potentiels et d'en déduire un chemin préférentiel (*Figure 3.3.d.*), en comparant les barrières énergétiques (énergie d'activation) pour aller d'un site oxygène à l'autre. Plusieurs chemins ont été considérés. Le pseudo potentiel que l'on calcule (assimilable à l'énergie d'activation) entre deux atomes d'oxygène équatoriaux est de 0,4 eV. Appliquons maintenant le même raisonnement entre un oxygène équatorial et un oxygène apical de cette même couche. La carte de densité de probabilité de

présence dans le plan contenant un atome d'oxygène équatorial O(3) et un atome d'oxygène apical O(2) est reportée **Figure 3.3.e**. Une énergie d'activation de 0,6 eV est calculée (**Figure 3.3.f**). La migration entre un site équatorial et un site apical est donc possible. Cependant, la migration entre deux oxygènes équatoriaux associée à une énergie d'activation de 0,4 eV est plus favorable. Il faut noter à ce stade que les valeurs d'énergies d'activation sont indicatrices de la possibilité ou non de la diffusion entre deux sites donnés. Il faut rester prudent quant à la comparaison de ces valeurs avec les valeurs des énergies d'activation obtenues par spectroscopie d'impédance. On peut tout de même conclure, à ce niveau, que dans la couche In(2) (c'est-à-dire la couche où le dopant se trouve), la conduction sera plus facile entre deux oxygènes équatoriaux qu'entre un oxygène équatorial et un oxygène apical.

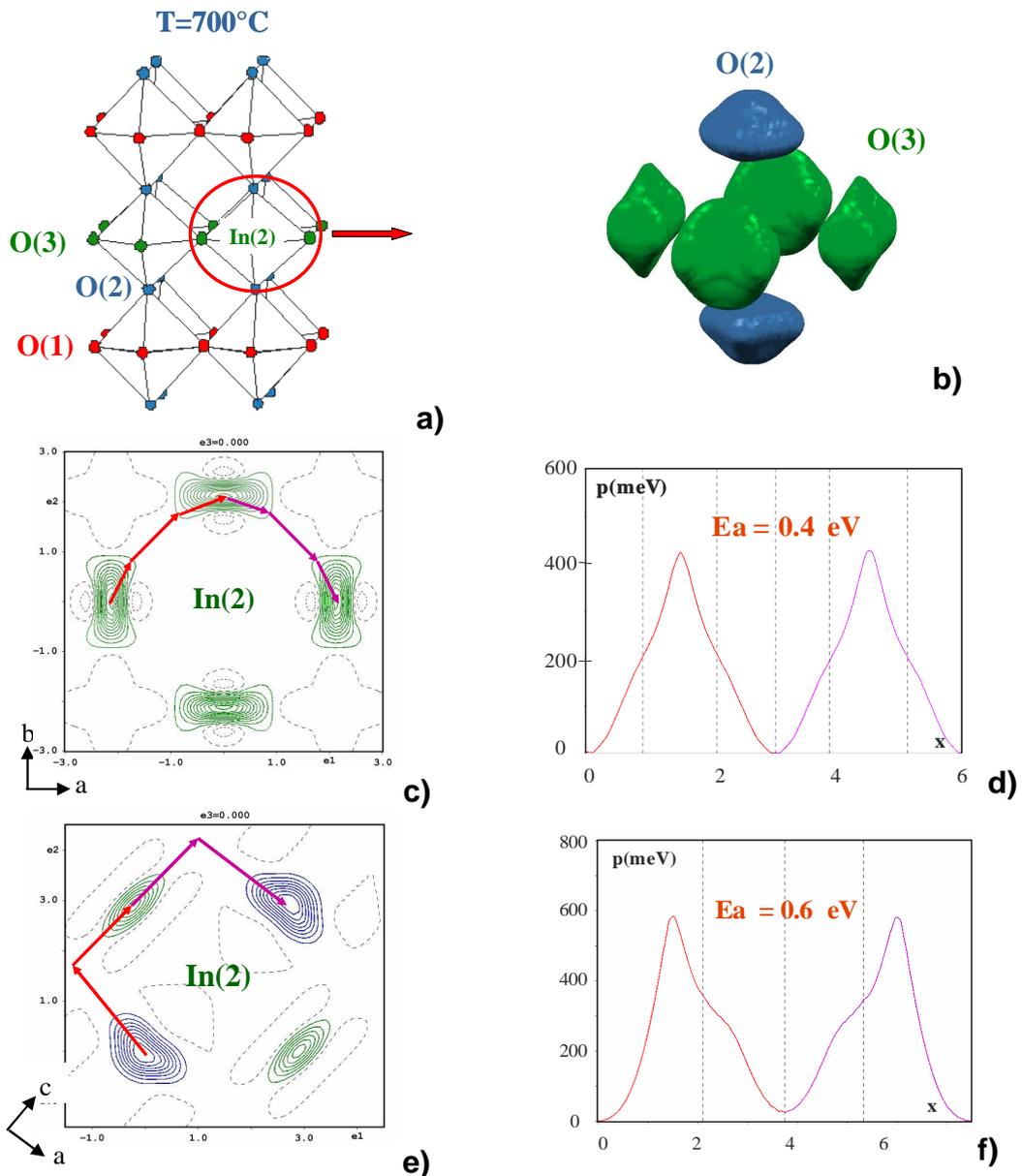


Figure 3.3 :

- a) structure de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0,1$  décrit à  $700^\circ C$  en  $P4/mmm$
- b) vue 3D de la probabilité de présence des atomes d'oxygène autour de  $In(2)$
- c) carte de densité de probabilité de présence dans le plan équatorial de l'octaèdre  $In(2)O_6$
- d) pseudo-potentiel correspondant au chemin entre deux atomes d'oxygène équatoriaux)
- e) carte de densité de probabilité de présence dans le plan contenant 2  $O(3)$  et 2  $O(2)$
- f) pseudo-potentiel correspondant au chemin entre un oxygène équatorial et un apical

Considérons maintenant la couche d'octaèdres  $In(1)O_6$ . La représentation en 3 dimensions de l'octaèdre centré autour de l'atome  $In(1)$  et constitué d'atomes  $O(1)$  dans le plan équatorial et d'atomes  $O(2)$  en positions axiales est rapportée **Figure 3.4.b**. La fonction de probabilité de présence et les pseudo-potentiels associés sont donnés **Figure 3.4.c** et **(d)**. La forte barrière énergétique correspondant à la migration entre deux sites équatoriaux (3.9 eV) montre que la diffusion est très improbable dans ce plan. Pour la migration entre un site équatorial  $O(1)$  et un site apical  $O(2)$ , la valeur du pseudo-potentiel est encore plus élevée (>10 eV), indiquant que la diffusion sera quasiment impossible entre ces deux sites.

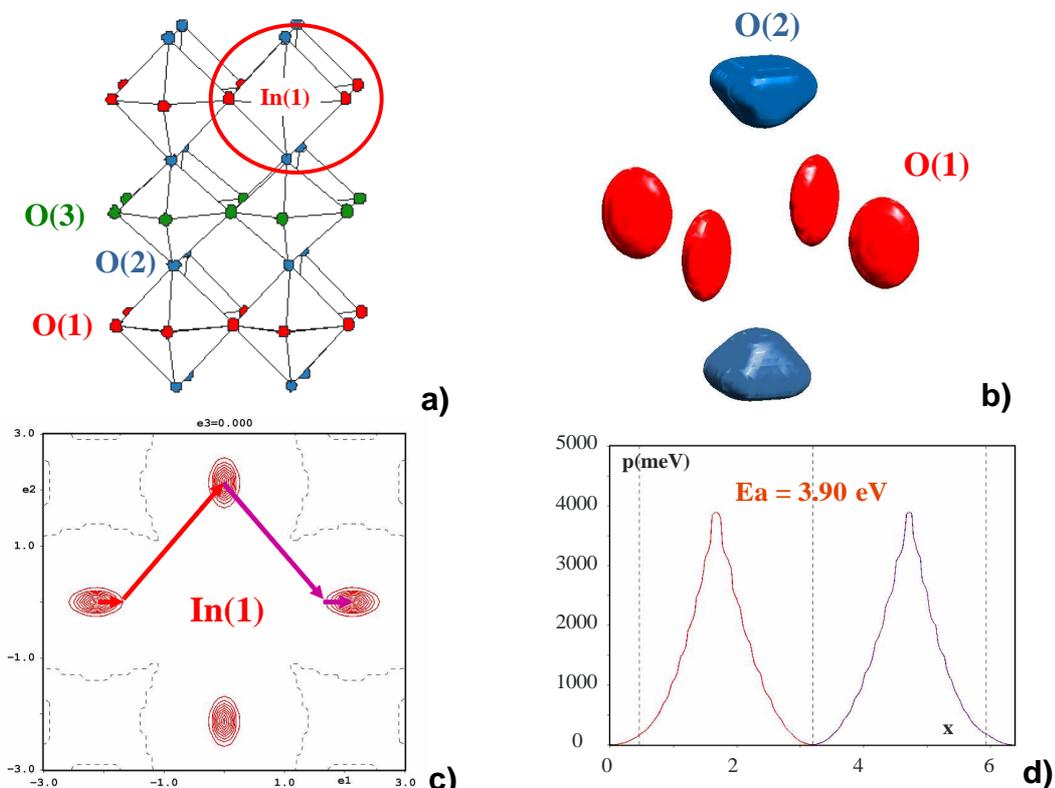


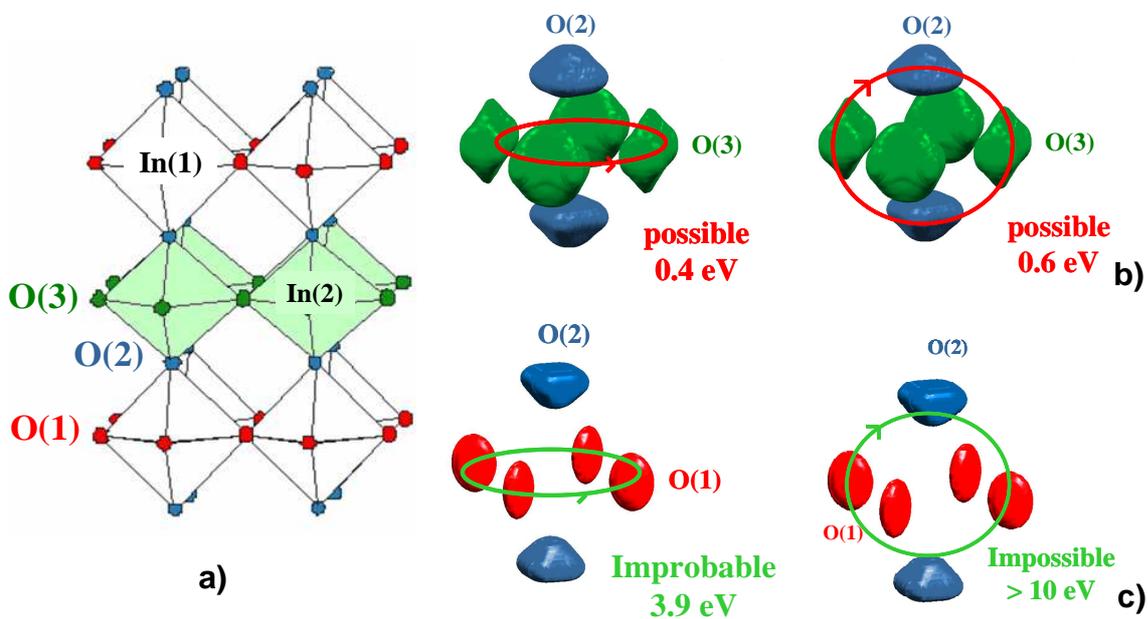
Figure 3.4 :

- a) structure de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0,1$  décrit à  $700^\circ C$  en  $P4/mmm$
- b) vue 3D de la probabilité de présence des atomes d'oxygène autour de  $In(1)$
- c) carte de densité de probabilité de présence dans le plan équatorial de l'octaèdre  $In(1)O_6$

d) pseudo-potentiel correspondant au chemin entre deux atomes d'oxygène équatoriaux

### 3.4. Conclusions

En utilisant une description anharmonique des coefficients d'agitation thermique nous avons pu déterminer les chemins de migration préférentiels des ions oxyde et calculer les pseudo-potentiels associés. Les résultats les plus marquants de cette étude sont résumés dans la **Figure 3.5**: nous avons pu montrer, en calculant les PDF de chaque atome, que la conduction se fait préférentiellement dans les couches lacunaires en oxygène (couches In(2)). De plus, nous avons également montré qu'au sein d'une de ces couches, le saut d'un atome d'oxygène équatorial vers un autre oxygène équatorial était plus probable qu'un saut équatorial-apical. Nous avons ainsi démontré que le composé  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  est un conducteur bidimensionnel. Ce formalisme, un peu difficile à aborder de prime abord, s'avère particulièrement utile pour l'étude de conducteurs ioniques, un des cœurs de métiers de l'équipe Chimie du Solide de l'UCCS.



**Figure 3.5 :** a) structure de  $Ba_2In_{2-x}Mo_xO_{5+3x/2}$  avec  $x = 0, 1$   
 b) PDF autour de In(2) et énergie associée, dans le plan équatorial (à gauche) entre équatorial et apical (à droite) : la conduction est possible  
 c) PDF autour de In(1) et énergie associée, dans le plan équatorial (à gauche) entre équatorial et apical (à droite) : la conduction est impossible



## 4. Méthode de l'Entropie Maximum (MEM)

### 4.1. Contexte de l'étude

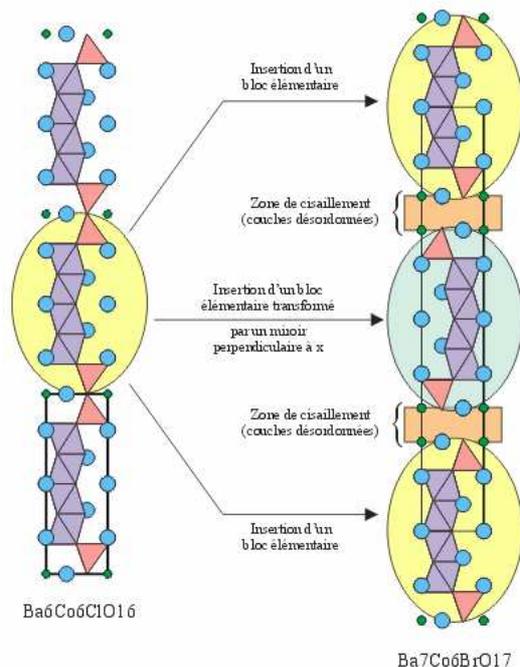
Les matériaux de structure perovskite ont fait et font toujours l'objet de nombreuses études. Ce type structural particulier suscite l'intérêt des chimistes et des physiciens du solide de par ses propriétés physiques remarquables fréquemment rencontrées (supraconductivité à haute température, piézo-électricité, magnétorésistance géante, pouvoir thermoélectrique important). D'autre part, ces matériaux peuvent être de bons conducteurs mixtes (conduction électronique et par ions oxydes), d'où des applications potentielles en tant qu'électrode pour piles à combustibles ou comme membrane pour la séparation de l'oxygène. Parmi la grande diversité de matériaux de cette famille structurale, les systèmes à base de cobalt ont souvent montré des propriétés électroniques et magnétiques intéressantes du point de vue fondamental, mais complexes et encore mal expliquées. Le cobalt est particulièrement intéressant de par la diversité de degrés d'oxydation existants dans le solide (0, II, III, IV) ainsi que par les différentes configurations de spin possibles (compétition haut spin/bas spin, états de spin intermédiaire). De plus, la faculté de stabilisation du cobalt en sites oxygénés octaédriques ou tétraédriques conduit à la formation de structures cristallographiques particulièrement originales. Notons finalement que la récente mise en évidence de propriétés thermoélectriques intéressantes dans le matériau  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  [Takada, *Nature* 422, 53 2003 - Terasaki, *Phys. Rev. B* 56, 12685, 1997] a conduit à un regain d'intérêt pour la recherche de nouveaux oxydes de cobalt. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail.

Les composés de type perovskite peuvent être décrits par un empilement de couches anioniques plus ou moins lacunaires (de type  $\text{AO}_3$ ), qui conduisent à la création de sites octaédriques ou tétraédriques dans lesquels vient s'insérer le métal de transition. Dans la perovskite cubique idéale  $\text{BaTiO}_3$ , l'empilement de type cubique à faces centrées (type c) des couches  $\text{BaO}_3$  génère un réseau tridimensionnel d'octaèdres de titane joints par les sommets. A l'inverse, dans la perovskite hexagonale idéale  $\text{BaCoO}_3$ , l'empilement de type hexagonal compact des couches  $\text{BaO}_3$  (type h) conduit à la formation de sites octaédriques partageant une face et accueillant les atomes de cobalt. Entre ces deux structures, il existe un

nombre infini de nouveaux matériaux appelés « perovskites hexagonales » qui peuvent être obtenus en combinant des couches de type c et des couches de type h. Cela conduit à la formation de structures tridimensionnelles contenant des blocs de polyèdres jointifs par les faces ou les sommets. L'introduction dans ces structures de couches oxygénées lacunaires  $BaO_2$  ou de couches mixtes oxygène / halogène ( $BaOCl$  ou  $BaOBr$ ), couches générant des sites tétraédriques, étend encore les possibilités d'empilement.

Dans l'optique de la recherche de nouveaux matériaux de structure perovskite hexagonale à base de cobalt contenant des couches mixtes originales oxygène / halogène, nous avons synthétisé deux oxychlorures de cobalt à valence mixte III-IV par voie solide-solide en flux de chlorure de baryum:

- La structure de  $Ba_6Co_6ClO_{16}$  (**Figure 4.1.a**) est formée par l'empilement suivant [001] de cinq couches de type  $BaO_3$  séparées par une couche de type  $BaOCl$ . Des atomes de cobalt occupent les quatre sites octaédriques créés par l'enchaînement des couches de type  $BaO_3$ , conduisant à la formation de tétramères  $Co_4O_{15}$  (en bleu sur la **Figure 4.1.a**) par partage d'une face entre deux octaèdres  $CoO_6$ . Les atomes de cobalt restants se placent dans les sites tétraédriques formés entre une couche de type  $BaO_3$  et une couche de type  $BaOCl$ . Les deux tétraèdres ainsi formés de part et d'autre de cette couche  $BaOCl$  partagent un sommet pour créer des unités  $Co_2O_7$  (en rouge) qui permettent de connecter entre eux les blocs tétramères.



**Figure 4.1 : Filiation structurale entre  $Ba_6Co_6ClO_{16}$  (à gauche) et  $Ba_7Co_6BrO_{17}$  (à droite). L'insertion d'une zone de cisaillement au niveau des dimères crée un désordre important dans la couche bromée**

L'étude des propriétés physiques de cet oxychlorure de cobalt a révélé des comportements particulièrement intéressants dus à la valence mixte du métal de transition. Les mesures de susceptibilité magnétique ont ainsi montré une transition paramagnétique antiferromagnétique à basse température. Des expériences de diffraction neutronique ont été entreprises et la structure magnétique résolue. Une mise en ordre à longue distance des spins portés par les atomes de cobalt a clairement été mise en évidence. Nous avons donc entrepris la synthèse du composé bromé.

C'est dans ce contexte que nous avons été confronté à des problèmes de désordre structural. En effet, si d'un côté les structures à base de chlore ne posent pas de problème particulier, les composés bromés, à cause de l'insertion d'une zone de cisaillement, présentent une couche intermédiaire très désordonnée (*Figure 4.1.b.*). La structure nucléaire de  $Ba_7Co_6BrO_{17}$  est reliée à celle de  $Ba_6Co_6ClO_{16}$  (des tétramères  $Co_4O_{15}$  séparés par des tétraèdres  $CoO_4$ ) si ce n'est qu'à la jonction entre deux tétraèdres, l'ajout de brome entraîne une déconnexion de ceux-ci et une zone de contraintes entraînant un fort désordre structural. Cette zone de désordre a pu être modélisée en utilisant la technique de reconstruction de cartes de densité électronique par la Méthode de l'Entropie Maximum. Après avoir exposé son principe et celui de sa mise en oeuvre, la méthode sera illustrée sur l'exemple détaillé de l'étude de  $Ba_7Co_6BrO_{17}$ . De plus, nous verrons que le comportement antiferromagnétique de ces oxyhalogénures étant gouverné par la forte interaction entre deux tétraèdres, les propriétés magnétiques et électriques s'en trouvent particulièrement affectées.

## **4.2. Principe de la Méthode de l'Entropie Maximum**

### **4.2.1. Généralités**

Le but d'une expérience de diffraction est de fournir des informations sur la structure de systèmes physiques. Lorsque ces derniers sont cristallisés, l'information concernant l'ordre moyen (à longue distance) se trouve contenue dans les pics de Bragg. L'information concernant l'ordre local (à courte distance) se trouve contenue dans la diffusion diffuse située entre les taches de Bragg, et permet de décrire le

désordre affectant la périodicité cristalline. Cependant les pics de Bragg sont aussi affectés par le désordre: leurs intensités sont réduites par le facteur de Debye-Waller lié à l'agitation thermique. L'information extraite des pics de Bragg n'est donc pas uniquement reliée à l'ordre cristallin dans une maille du cristal, mais aussi à des phénomènes de désordre qui sont moyennés sur plusieurs mailles cristallines et sont ainsi "symétrie-adaptés". Ces derniers contribuent eux aussi à l'ordre moyen à longue distance. Ces phénomènes de désordre sont souvent faibles et nécessitent une imagerie élaborée pour les décrire. Classiquement, des cartes de Fourier sont calculées à partir des intensités mesurées par l'expérience. Ainsi, la transformée de Fourier joue un rôle clé en cristallographie car elle permet la visualisation, dans l'espace réel, de la densité tridimensionnelle de systèmes physiques à partir des données de diffraction (poudres ou monocristaux, RX, neutrons, électrons...). Cette visualisation rend possible la modélisation de ces systèmes, dont les structures sont généralement affinées par moindres carrés. Cependant, la représentation d'une carte de densité électronique par inversion de Fourier n'est pas la seule (ni la meilleure...) façon de visualiser ce type d'information. C'est une carte particulière, parmi d'autres. Nous sommes ainsi face à ce qu'on appelle un problème « mal posé ». Un problème est dit "mal posé" quand les données existantes ne suffisent pas à déterminer de façon unique sa solution. Dans la plupart des cas, il y a même une infinité de solutions possibles compatibles avec les observations étant donné que:

- on ne peut pas mesurer tout le signal (on ne mesure l'intensité diffractée que jusqu'à un angle de diffusion  $2\theta_{\max}$ )
- le signal est bruité (au minimum, statistique de Poisson)
- le signal est en général convolué par une fonction d'appareil, qui en "filtre" certaines fréquences.

Un critère supplémentaire au moins est alors requis, pour choisir parmi l'infinité possible, une meilleure solution: la solution la plus plausible, la plus raisonnable, la moins corrélée... la solution régularisée. La Méthode de l'Entropie Maximum (MEM) est une procédure générale d'imagerie, liée à la résolution de problèmes inverses mal conditionnés. Elle est idéalement adaptée à la résolution de systèmes d'équations linéaires sous-déterminés (pour lesquels le nombre d'inconnues est bien supérieur au nombre d'équations). Elle est déjà appliquée avec succès en Astronomie, Radioastronomie, et en Imagerie Médicale.

Son apport par rapport aux transformées de Fourier inverses ou "différences" conventionnelles provient du fait qu'elle:

- prend en compte les barres d'erreur expérimentale,
- prend en compte l'information *a priori* (par exemple la positivité de la densité électronique),
- permet de calculer des cartes de Fourier à partir de jeux de données incomplètement phasés ou de pics de Bragg qui se recouvrent,
- réduit considérablement les effets de troncature traditionnellement associés aux transformées de Fourier expérimentales.

#### 4.2.2. Critique de l'inversion de Fourier

L'inversion de Fourier, si simple en pratique, souffre de plusieurs inconvénients fondamentaux tels que la non prise en compte des incertitudes expérimentales dans le traitement, le fait que le jeu de données est incomplet (la série de Fourier en toute rigueur demande une infinité de termes), et le fait que la carte de Fourier "classique" est une carte particulière, mais pas forcément la carte la plus probable... Son utilisation est donc particulièrement bien adaptée pour des cas simples et sans ambiguïté, mais trouve ses limites pour l'observation de détails fins et donc difficiles à observer rencontrés lors de l'étude de matériaux où l'ordre n'est que seulement partiel.

#### 4.2.3. Jeu de données incomplet

Comme on peut le voir dans l'équation  $\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(h, k, l) e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$ , les facteurs de structure  $F(h, k, l)$  sont les coefficients de Fourier de la fonction périodique densité électronique  $\rho(x, y, z)$  au point M de coordonnées  $x, y, z$ . Dans cette équation,  $V$  représente le volume de la maille, et la somme triple implique tous les vecteurs réciproques de celle-ci, soit une triple infinité pour les coefficients  $h, k$  et  $l$ . Ainsi, la relation entre les facteurs de structure et la densité électronique est exacte seulement si la somme inclut tous les points du réseau réciproque, c'est à dire un nombre infini de points. Dans une expérience de diffraction, ce nombre est fini et les facteurs de structure mesurés seulement jusqu'à une valeur limite  $\theta_{\max}$ . Ceci conduit

à des valeurs "approchées" de la densité électronique (qui sont, rappelons le, généralement suffisantes, mais pas dans les cas précis qui nous intéressent...) Par ailleurs, des réflexions à l'intérieur de la sphère  $\theta=\theta_{\max}$ , peuvent ne pas être mesurables simplement parce que leur amplitude est trop faible pour conduire à des valeurs fiables ou en raison de zones d'ombres inhérentes au système de mesure. Pour ces raisons, les sommes infinies de l'équation (1) sont remplacées par des sommes partielles, où tous les termes manquants peuvent ne pas être négligeables... Cela conduit à la fois à des valeurs erronées de la densité électronique mais aussi à des erreurs de troncatures de série.

#### 4.2.4. Erreurs expérimentales

Les facteurs de structure expérimentaux observés sont mesurés avec une certaine incertitude inhérente à tout appareil. Dans la procédure de calcul de série de Fourier classique (équation (1)), les données sont introduites sans tenir compte de ces erreurs de mesure : un facteur de structure mesuré très précisément sera traité de la même façon qu'une mesure très imprécise. Cette part de l'information est donc "oubliée" pour une analyse classique.

#### 4.2.5. Probabilité d'une carte de Fourier

On peut considérer une carte de Fourier comme un modèle, dans l'espace réel, pour lequel un certain nombre de facteurs de structure  $F_{\text{obs}}(hkl)$  ont été observés. Il est habituel, pour évaluer la probabilité d'un tel modèle, de comparer les facteurs de structure observés avec ceux calculés. On définit alors le facteur  $\chi^2$  de la façon suivante :  $\chi^2 = \frac{1}{n} \sum_{hkl} \frac{1}{\sigma^2} |F_{\text{cal}}(hkl) - F_{\text{obs}}(hkl)|^2$  où  $n$  est le nombre de réflexions indépendantes et  $\sigma$  l'écart type sur la mesure. Dans le cas de la série de Fourier, on utilise, quelle que soit la valeur de l'erreur expérimentale,  $F_{\text{cal}}(hkl) = F_{\text{obs}}(hkl)$ . Cela signifie, que parmi toutes les reconstructions possibles, bien évidemment compatibles avec les données expérimentales, c'est-à-dire telles que  $\chi^2 \sim 1$  ou  $\chi^2 < 1$ , on choisit celle qui donne exactement  $\chi^2 = 0$  pour les réflexions qui ont été mesurées, et exactement  $F_{\text{cal}}(hkl) = 0$  pour celles qui n'ont pas été mesurées. C'est une carte bien particulière, et ce n'est pas forcément la représentation la plus probable...

### 4.3. Alternative à la carte de Fourier : La Méthode de l'Entropie Maximum

#### 4.3.1. Approche Bayésienne

La reconstruction d'une carte de densité électronique à partir de la connaissance d'un jeu de données de diffraction peut être considérée en termes de probabilités et de probabilités conditionnelles. Considérant toutes les cartes possibles, on va tenter d'évaluer pour chacune de ces cartes, la probabilité d'une telle carte, sachant que les facteurs de structure sont ceux qui ont été mesurés. Une telle probabilité conditionnelle peut s'écrire  $p(\text{carte}|\text{data})$

Le théorème de Bayes ( $p(A|B)p(B) = p(B|A)p(A)$ ) peut alors être appliqué pour en déduire

la probabilité *a posteriori* c'est-à-dire: 
$$p(\text{carte}|\text{data}) = \frac{p(\text{data}|\text{carte})p(\text{carte})}{p(\text{data})}$$

Dans cette relation:

- $p(\text{data}|\text{carte})$  représente la probabilité du jeu de données expérimentales si on considère qu'une carte de densité donnée est correcte, en d'autres termes  $p(\text{data}|\text{carte})$  représente l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés, tel qu'il est défini par  $\chi^2$ .
- $p(\text{carte})$ , appelée la probabilité *a priori*, représente une probabilité intrinsèque de la carte, sans aucune référence aux données
- $p(\text{data})$  représente une probabilité intrinsèque aux données, sans aucune référence à la carte. Cette probabilité est égale à l'unité une fois qu'un jeu de données est obtenu.

La relation se simplifie donc en  $p(\text{carte}|\text{data}) = p(\text{data}|\text{carte})p(\text{carte})$  ce qui signifie que la probabilité d'une carte, connaissant un jeu de données mesurées, n'est pas seulement représentée par l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés, mais également par la probabilité intrinsèque de la carte. Clairement, l'inversion de Fourier néglige complètement ce dernier terme. On peut donc dire que parmi toutes les configurations possibles, compatibles avec les données, la Méthode de Maximum Entropie permet de choisir celle qui correspond à la plus grande probabilité intrinsèque de la distribution.

#### 4.3.2. L'entropie d'une distribution

La probabilité intrinsèque d'une carte,  $p(\text{carte})$ , peut s'exprimer en terme d'entropie. Ce concept d'entropie a été initialement introduit par Boltzmann pour exprimer la probabilité d'une configuration donnée dans l'espace des phases de  $N$  particules. Il a montré que toutes les configurations n'ont pas la même chance de se produire: la plus probable est celle qui maximise la quantité appelée entropie telle que :  $S_B = -N \sum_i p_i \text{Log} p_i$  où  $p_i = N_i/N$  avec  $N_i$  l'occupation de la maille  $i$ . Cette approche, qui n'utilise aucune loi dynamique si ce n'est la conservation de l'énergie, est très efficace car elle permet d'expliquer des concepts tels que la température absolue, la distribution de Boltzmann, et bien d'autres concepts physiques d'importance. Ce concept d'entropie a ensuite été généralisé par Shannon à la théorie de l'information.

Pour illustrer ce que peut représenter le concept d'entropie dans un tel contexte, Gull et Skilling [*IEE Proceedings 131, Part F: 646, 1984*] ont imaginé "le problème du kangourou": *Sachant que 50 % des kangourous d'une île déserte ont les yeux bleus (YB) et que 40% utilisent leur main gauche (MG) pour se gratter, quelle est, en l'absence de toute autre information, la proportion de kangourous gauchers aux yeux bleus?* La solution n'est pas unique, et toutes les réponses entre 0 et 40% sont possibles, mais elles n'ont pas toutes la même probabilité. Si l'on simplifie le problème à 10 kangourous appelées A, B...I, J, le **Tableau 4-1** représente 3 répartitions possibles des 10 kangourous en question, toutes ces configurations respectant bien évidemment 50 % (YB) et 40 % (MG). Si l'on utilise un formalisme plus mathématique avec des matrices, les répartitions (a) et (b) correspondent à une configuration  $\begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$  tandis que (c) correspond à une configuration  $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$ . Le nombre de complexions, c'est-à-dire le nombre des différentes répartitions possibles des kangourous qui donne la même configuration est facilement calculable en utilisant une analyse combinatoire reportée **Tableau 4-2**. Il apparaît clairement que la configuration  $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$  est plus probable que les autres car elle correspond à plus de répartitions possibles que les autres. En d'autres termes, en l'absence de toute autre information, la réponse 20 % de kangourous gauchers et aux yeux bleus est la plus probable.

	a)		b)		c)	
	(MG)	Non (MG)	(MG)	Non (MG)	(MG)	Non (MG)
(YB)	A	BCDE	B	AEHI	AB	EHI
Non (YB)	FGH	IJ	CDF	GJ	CD	FGJ

Tableau 4-1 : Trois répartitions possibles des 10 kangourous. Les répartitions (a) et (b) correspondent à une configuration  $\begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$  tandis que (c) correspond à une configuration  $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$

**Configuration**

- $\begin{pmatrix} 0 & 5 \\ 4 & 1 \end{pmatrix}$
- $\begin{pmatrix} 1 & 4 \\ 3 & 2 \end{pmatrix}$
- $\begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$
- $\begin{pmatrix} 3 & 2 \\ 1 & 4 \end{pmatrix}$
- $\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$

**Nombre de complexions**

- $\frac{10!}{5! 4! 1!} = 1260$
- $\frac{10!}{4! 3! 2! 1!} = 12600$
- $\frac{10!}{3! 3! 2! 2!} = 25200$
- $\frac{10!}{4! 3! 2! 1!} = 12600$
- $\frac{10!}{5! 4! 1!} = 1260$

Tableau 4-2 : Nombre de complexions pour les différentes configurations des 10 kangourous

On peut généraliser le nombre de répartitions à M mailles. Le nombre de complexions d'une configuration donnée est alors :  $W = \frac{N!}{(N_1)! (N_2)! \dots (N_M)!}$  qui devient,

en appliquant la formule de Stirling pour les grands nombres

$$W = \frac{N^N}{(N_1)^{N_1} (N_2)^{N_2} \dots (N_M)^{N_M}} = \frac{1}{(p_1)^{N_1} (p_2)^{N_2} \dots (p_M)^{N_M}} \text{ avec } p_i = N_i/N.$$

La répartition qui maximise W maximise également son logarithme, et on arrive donc à maximiser la fonction  $\text{Log } W = S_B = NS$  avec  $s = -\sum_i p_i \text{Log } p_i$

Cette fonction est appelée entropie du fait de sa ressemblance avec les célèbres fonctions de même forme utilisées en mécanique statistique (lois de Boltzmann, de Gibbs...). Gull et Skilling ont montré que c'est la fonctionnelle qui engendre le moins de corrélations parasites dans les reconstructions d'images.

#### 4.3.3. Application en cristallographie à la distribution de densité électronique.

Afin de pouvoir définir l'entropie de la densité électronique, cette fonction continue de l'espace est quantifiée en découpant la maille unité en sous mailles  $i$  (appelées pixels) dans laquelle la densité est supposée constante:  $\rho_i = \rho(r_i)$ . On définit alors la densité normalisée par  $p_i = \frac{\rho_i}{\sum_{j=1}^{2N} \rho_j}$ . L'entropie d'une distribution quelconque est

alors définit par  $S = -\sum_i p_i \text{Log} p_i$

La densité électronique la plus probable est celle qui à la fois adapte au mieux les données et qui a le maximum d'entropie. Pour construire la carte de maximum entropie, on démarre avec une distribution plate, on calcule alors les facteurs de structure  $F_{\text{calc}}$  et on évalue l'accord avec les données observées en calculant le facteur  $\chi^2$  (en tenant compte de la barre d'erreur dans le calcul). La distribution est alors affinée afin de faire tendre le  $\chi^2$  vers 1 (mais pas à une valeur plus faible), et en même temps on tente d'atteindre la valeur la plus élevée possible pour l'entropie. Notons à ce point que, dans la pratique, tous les pixels ne sont pas indépendants à cause de la symétrie cristalline et que celle-ci est bien évidemment prise en compte dans le calcul (on ne garde que les facteurs de structure symétriquement indépendants et les pixels de l'unité asymétrique du cristal). Nous avons utilisé le programme BayMEM [Palatinus, University of Bayreuth, Germany, 2005] pour calculer les cartes de densité électronique rapportées dans ce manuscrit.

#### 4.4. Résolution structurale du composé $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$ , terme $n=4$

Deux oxychlorures de baryum cobalt ont été isolés dans la famille  $\text{Ba}_{n+2}\text{Co}_n\text{ClO}_{3n+4}$  : le terme  $n=3$ ,  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ , constitué d'unités trimères  $\text{Co}_3\text{O}_{12}$  et le terme  $n=4$ ,  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{15,5}$ , formé d'unités tétramères  $\text{Co}_4\text{O}_{15}$ . Les composés bromés correspondant aux termes  $n=3$  et  $n=4$  de la famille  $\text{Ba}_{n+3}\text{Co}_n\text{Co}_2\text{BrO}_{3n+5}$  :  $\text{Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  et  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$  ont été préparés. Comme indiqué précédemment, leurs structures sont constituées d'unités  $\text{Co}_n\text{O}_{3n+3}$  de  $n$  octaèdres reliés par les faces et connectées à leurs extrémités à des tétraèdres isolés  $\text{CoO}_4$ .

**4.4.1. Observation de traînées de diffusion : notion de désordre**

Un monocristal a été sélectionné puis aligné sur un diffractomètre Bruker X8 CCD 4K (anticathode Mo). Les intensités diffractées ont été collectées sur un très large domaine angulaire ( $2.42^\circ < 2\theta < 79.72^\circ$ ), conduisant à une redondance de 10.15 dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Les 9845 réflexions observées ( $I > 3\sigma(I)$ ) ont été regroupées en 1158 réflexions indépendantes dans le groupe de Laue 6/mmm, conduisant à un  $R_{int}$  de 0.0447 après correction d'absorption.

L'utilisation d'un diffractomètre monocristal avec un détecteur CCD très sensible ouvre de nouvelles perspectives pour l'analyse de la structure d'un cristal. En effet, la collecte des données par ce type de détecteur fournit une quantité énorme d'informations concernant les taches de diffraction dans l'espace réciproque. Par exemple, l'étude des intensités de diffraction se trouvant entre les pics de Bragg (intensité généralement négligée lors d'une résolution structurale classique), peut apporter des informations quant à l'ordre à courte distance dans les structures désordonnées. Aussi, à l'aide du logiciel X8 Apex2, nous avons reconstruit les strates de précession expérimentales dans le but d'obtenir le plus d'informations possible à partir des données de diffraction collectées.

Dans une première étape, nous avons reconstruit les plans "classiques" ( $hk0$ ), ( $hk1$ ), ( $h0l$ ), ( $h1l$ ), ( $0kl$ ) et ( $1kl$ ). La *Figure 4.2.a.* donne la visualisation de la strate reconstruite ( $hk0$ ). Le zoom effectué sur cette strate (*Figure 4.2.b.*, en haut) montre clairement la présence de taches additionnelles en position commensurable ( $1/3 \ 1/3 \ 0$ ) ce qui nous a amené, dans un premier temps, à considérer une super maille pour tenir compte de ces intensités supplémentaires (super maille ayant pour paramètres  $a=9.80 \text{ \AA}$  et  $c=33.57 \text{ \AA}$  et reliée à la maille primitive ( $a=5.6611(1) \text{ \AA}$  et  $c=33.5672(8)$

$\text{\AA}$ ) par la matrice  $\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ ). Dans cette nouvelle maille, les taches supplémentaires

possèdent des indices de Miller entiers comme montré sur la *Figure 4.2.b.*, en bas. Malheureusement, à ce stade, le processus d'intégration des intensités ne converge pas en considérant cette super maille. Pour tenter de comprendre pourquoi, nous avons alors reconstruit les strates de précession perpendiculaires à la strate ( $hk0$ ) et passant par les taches additionnelles, c'est-à-dire les strates ( $1/3kl$ ), ( $2/3kl$ ), ( $h1/3l$ ) et ( $h2/3l$ ). Pour exemple, le plan reconstruit ( $1/3kl$ ) est donné *Figure 4.2.c.* Ce que nous

pensions être des taches additionnelles de surstructure sont en réalité des traînées de diffusion parallèles à la direction [001]. Ces traînées, vues en coupe dans le plan ( $hk0$ ), ont l'apparence de spots de Bragg. L'observation de traînées de diffusion montre que la structure de  $Ba_7Co_6BrO_{17}$  n'est pas totalement ordonnée. En effet, de tels phénomènes ont déjà été rapportés pour des structures en couches, ordonnées à courte distance [Proffen, *J. Appl. Cryst.* 30, 171, 1997 - Welberry, *Acta Cryst.* A57, 244, 2001]. La détermination de la structure va confirmer l'existence du désordre exprimé par les traînées de diffusion.

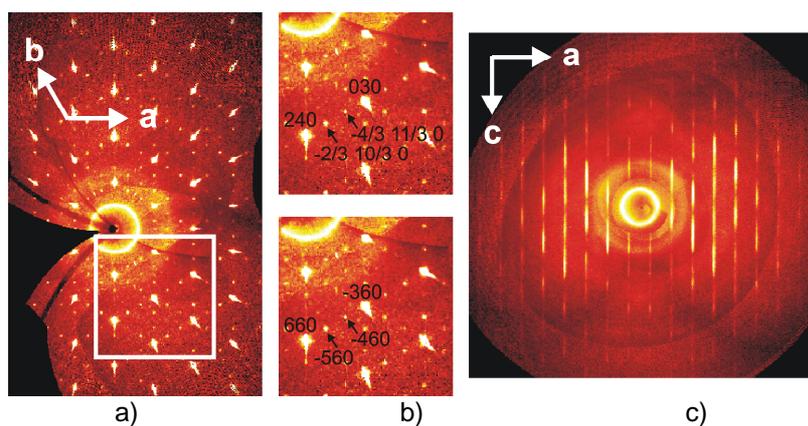


Figure 4.2 : Strates de précession reconstruites à partir des données collectées par diffraction des rayons X sur un monocristal de  $Ba_7Co_6BrO_{17}$ :  
 (a) strate ( $hk0$ )  
 (b) zoom sur la strate ( $hk0$ )  
 (c) strate ( $1/3kl$ )

#### 4.4.2. Mise en évidence du désordre par analyse MEM

La résolution de la structure de  $Ba_7Co_6BrO_{17}$  a été conduite dans le groupe d'espace  $P6_3/mmc$  à l'aide du programme d'affinement Jana2000. Dans une première étape, les positions des atomes lourds (baryum, cobalt et brome) ont été déterminées par méthode directe à partir du programme SIR97 [Altomare, Bari, Rome, Italy, 1997]. Les atomes de baryum occupent quatre positions : Ba(1) en  $0\ 0\ z$  avec  $z=0.12$  (position 4e), Ba(2) en  $1/3\ 2/3\ z$  avec  $z=0.19$  (position 4f), Ba(3) en  $0\ 0\ 1/4$  (position 2b) et Ba(4) en  $1/3\ 2/3\ z$  avec  $z=0.96$  (position 4f). Les atomes de cobalt se répartissent sur trois sites 4f avec  $z=0.86, 0.78$  et  $0.09$  pour Co(1), Co(2) et Co(3) respectivement. L'atome de brome Br(1) se positionne sur un site 4e  $0\ 0\ z$  avec  $z=0.48$ . Compte tenu de la distance Br(1)-Br(1) obtenue ( $\sim 1.25\ \text{\AA}$ ), nous considérons le site Br(1) avec un taux d'occupation de 50%. A cette étape de l'affinement, les facteurs d'accord valent  $R(\text{all})=0.1326$  et  $R_w(\text{all})=0.1365$  en considérant des facteurs d'agitation anisotropes pour tous ces atomes lourds.

Les atomes d'oxygène ont alors été localisés par synthèse de Fourier-différence : O(1) et O(2) en position  $12k\ x\ -x\ z$  avec  $x=0.49$  et  $z=0.89$  pour O(1) et

$x=0.19$  et  $z=0.82$  pour O(2), O(3) en  $x -x 1/4$  avec  $x=0.51$  (site 6h) et finalement O(4) en  $1/3 2/3 z$  avec  $z=0.03$  (position 4f). Compte tenu du grand domaine angulaire collecté, tous les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène ont pu être considérés de façon anisotrope, conduisant aux valeurs de facteur d'accord  $R(\text{all})=0.0911$  et  $R_w(\text{all})=0.1094$ . L'analyse des résultats montre cependant que l'affinement réalisé n'est pas totalement satisfaisant compte tenu des valeurs de  $U_{\text{iso}}$  obtenus pour certains atomes. La plupart des atomes ont un facteur d'agitation thermique isotrope d'environ  $0.01 \text{ \AA}^2$  sauf Ba(4) ( $\sim 0.04 \text{ \AA}^2$ ), Br(1) ( $\sim 0.05 \text{ \AA}^2$ ) et O(4) ( $\sim 0.16 \text{ \AA}^2$ ). Ces trois atomes ont en commun de former, dans la structure, des doubles couches  $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$  (une couche  $[\text{BaOBr}]$  + une couche  $[\text{BaO}]$ ). Pour tenter de comprendre ces facteurs d'agitation thermique plus élevés que les autres, des investigations supplémentaires ont alors été effectuées par la Méthode de l'Entropie Maximum (MEM).

Pour calculer des cartes de distribution électronique de façon précise sur  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$ , la méthode de reconstruction d'images par maximum d'entropie a été entreprise à l'aide du programme BayMEM [Palatinus, University of Bayreuth, Germany, 2005]. La maille a été divisée en une grille de  $72 \times 72 \times 486$  pixels pour assurer une bonne résolution. Les calculs ont été effectués à partir des réflexions indépendantes en considérant une densité électronique initiale « plate ». La Figure 4.3. présente les contours électroniques en deux dimensions dans la zone des doubles couches  $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$ . Ces images montrent clairement que les atomes participant à la formation des doubles couches (Ba(4), Br(1) et O(4)) sont désordonnés. Ba(4) (Figure 4.3.a.) n'est pas localisé sur une position unique 4f comme déterminé par synthèse de Fourier-différence mais il occupe en réalité trois positions au sommet d'un triangle autour du site 4f. Aussi cet atome a été placé sur une position  $12k \ x -x \ z$  occupée à 33% (avec  $x=0.30$  et  $z=0.96$ ). L'atome O(4) (Figure 4.3.b.) a été éclaté d'une position 4f à une position  $12k$  occupée à 33% pour expliquer la densité électronique observée (avec  $x=0.28$  et  $z=0.03$ ). Notons que O(4) correspond à l'oxygène formant la pointe des tétraèdres  $\text{Co}(3)\text{O}_4$  et que par conséquent, nous retrouvons le désordre précédemment observé sur les atomes d'oxygène dans  $\text{Ba}_6\text{Co}_6\text{ClO}_{16}$  et  $\text{Ba}_5\text{Co}_5\text{ClO}_{13}$ . Finalement, la densité électronique observée à la périphérie de l'atome Br(1) est plus complexe (Figure 4.3.c) puisqu'elle prend la forme d'une colonne parallèle à la direction (001). Pour tenir compte de cette densité, nous avons utilisé,

en plus de la position 4e déterminée par synthèse de Fourier différence, une nouvelle position  $2a\ 0\ 0\ \frac{1}{2}$  (Br(2)). Les taux d'occupation de ces deux positions occupées par des atomes de brome ont été contraints à la stœchiométrie des doubles couches  $[\text{Ba}_2\text{O}_2\text{Br}]$  puis affinés, conduisant au final à un site 4e occupé à 44% et un site 2a occupé à 13%. Excepté ces trois atomes particuliers, les cartes de densité électronique calculées à la périphérie des autres atomes de la structure montrent qu'ils sont tous parfaitement localisés et ordonnés. En tenant compte du désordre structural observé, les facteurs d'accord deviennent  $R(\text{all})=0.0534$  et  $R_w(\text{all})=0.0660$ .

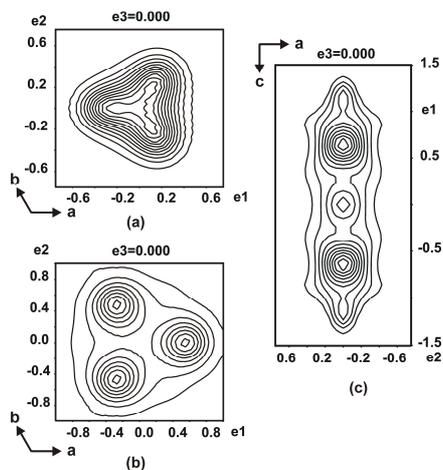


Figure 4.3 : Cartes de densité électronique en deux dimensions calculées par MEM dans la zone de l'atome (a) Ba(4), (b) O(4) et (c) Br(1)

#### 4.5. Relation structure-propriétés : Origine du désordre

En combinant les résultats des études structurales (via un calcul de degré d'oxydation par la méthode des forces de liaisons) et chimiques (dosages d'oxydoréduction), nous sommes arrivés à la conclusion suivante : l'atome de cobalt en site tétraédrique est très vraisemblablement à un degré d'oxydation +4. De plus, les résultats des affinements de structures magnétiques ainsi que des calculs *ab initio* de type DFT ont montré que le moment magnétique porté par l'atome de cobalt tétraédrique est de l'ordre de  $3\ \mu\text{B}$  ce qui suggère un état spin intermédiaire. Cette configuration de spin particulière est plutôt rare : Pouchard *et al.* [*J. Solid State Chem.* 162, 282, (2001)] ont réalisé des calculs théoriques pour des oxydes avec des métaux de transition en  $d^4$ ,  $d^5$  et  $d^6$  et ont montré que la configuration spin intermédiaire pour un cation en  $d^5$  (cas du  $\text{Co}^{4+}$ ) dans un environnement tétraédrique ne peut pas exister (seules les configurations bas spin ( $S=1/2$ ) et haut spin ( $S=5/2$ ) apparaissent comme

stables en faisant varier le rapport  $J_H / D_q$ ). Rappelons à ce stade que leurs calculs ont été réalisés pour des tétraèdres réguliers. Dans notre cas, nous avons clairement démontré par MEM que l'environnement de l'atome de cobalt concerné n'est pas parfaitement tétraédrique, du fait du désordre observé sur l'oxygène situé dans les couches (décalage de 0.63 Å par rapport à la position idéale). Ce qui pourrait ne paraître à première vue qu'un léger désordre sans importance particulière permet d'expliquer l'apparition d'une configuration de spin intermédiaire : considérons la Figure 4.4.a. présentant l'orientation des orbitales  $t_{2g}$  dans un tétraèdre idéal. Dans un tel édifice parfaitement régulier, chaque orbitale est à égale distance du sommet oxygéné et les niveaux électroniques correspondants aux trois orbitales les plus proches de l'oxygène considéré ( $t_{2g}$ ) sont celles de plus haute énergie (Figure 4.4.b). En décalant la position de l'oxygène désordonné de 0.63 Å par rapport à sa position idéale, une orbitale est clairement défavorisée (orbitale  $t_{2g\ 3}$  sur le dessin). Il en résulte un éclatement des niveaux électroniques (Figure 4.4.c) avec deux niveaux favorisés d'énergie plus basse ( $t_{2g\ 1}$  et  $t_{2g\ 2}$ ) et un niveau défavorisé ( $t_{2g\ 3}$ ). C'est à cette dégénérescence des niveaux électroniques que nous attribuons la stabilisation de la configuration  $Co^{4+} SI$  en environnement tétraédrique déformé.

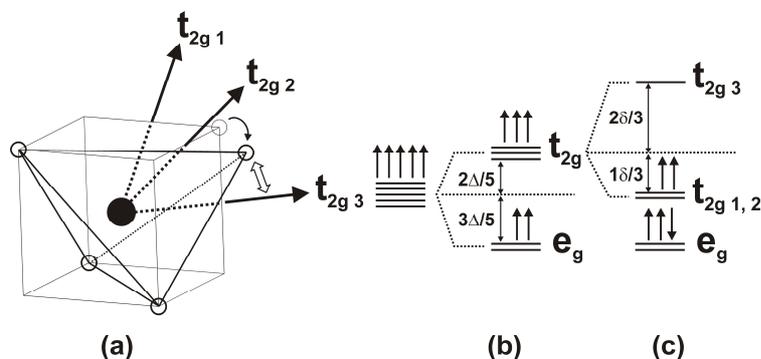


Figure 4.4 : (a) Orientation des orbitales  $t_{2g}$  dans un tétraèdre – (b) niveaux énergétiques dans le tétraèdre idéal – (c) niveaux énergétiques dans le tétraèdre déformé

## 4.6. Conclusion

Par la Méthode de Maximum Entropie, nous avons mis en évidence un désordre des atomes d'oxygène dans l'environnement d'un atome de cobalt tétraédrique. Ce qui n'est, dans une première approche, qu'un léger désordre sans importance particulière, comme on peut en rencontrer régulièrement, nous a permis d'expliquer l'apparition d'une configuration de spin intermédiaire ( $e_g^3 t_{2g}^2$ ,  $S=3/2$ ) pour un atome de cobalt 4+. Ces résultats sont validés par les valeurs de moments magnétiques affinées (environ 3  $\mu_B$ ) par diffraction neutronique à basse température.

On peut souligner que, par les outils nécessaires à la visualisation des cartes de densité électronique en 3D, cette approche est en fin de compte très proche de celle du formalisme anharmonique où il est également très important de développer un moyen de visualisation des PDF en 3D. Notons toutefois, que le formalisme anharmonique permet la modélisation de la densité électronique, alors que la méthode de l'entropie maximum conduit seulement à une amélioration de la visualisation de cette même densité, sans modélisation.

## 5. Structures modulées : exemple de $Pb_2BiVO_6$

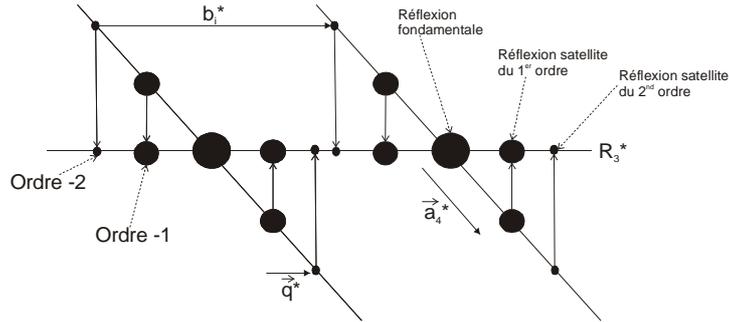
### 5.1. Contexte de l'étude

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre 2, le système ternaire  $Bi_2O_3$ - $PbO$ - $V_2O_5$  a été largement étudié ces derniers temps car de nombreux matériaux possédant des propriétés de conduction anionique intéressantes y sont rencontrés. Dans la famille  $nPbO$ - $BiXO_4$  ( $X=V, P, As$ ), à côté du composé  $PbBiXO_5$  (qui représente le terme  $n=1$ , évoqué dans la partie 2), les composés  $n=2$  type  $Pb_2BiVO_6$ ,  $Pb_2BiPO_6$  [Mizrahi, *J. Solid State Chem.*, 133, 516 (1997)] et  $Pb_2BiAsO_6$  [Giraud, *Solid State Sciences* 3, 593, (2001)] ont déjà été observés. Le comportement thermique et l'étude structurale du phosphate et de l'arséniate ont été étudiés de manière approfondie et ont abouti. Par contre,  $Pb_2BiVO_6$  subit plusieurs transitions de phase en fonction de la température. Quatre phases appelées  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  ont été identifiées en fonction de la température [Mizrahi Thèse Univ Lille (1996)] et deux d'entre elles,  $\alpha$  et  $\delta$ , ont été résolues à température ambiante et à  $680^\circ C$  par diffraction de neutrons sur poudre [Evans, *J. Mater. Chem.*, 12, 2648, (2002)]. La forme  $\gamma$  a été exploré intensivement et s'est révélé en fin de compte être un mélange des compositions  $n=1$ ,  $PbBiVO_5$  forme  $\beta$  et  $n=4$ ,  $Pb_4BiVO_8$  [Mizrahi, *J. Mater. Chem.*, 5, 901 (1995)]. Pour comprendre le mécanisme transitionnel entre ces phases, il est nécessaire de connaître les structures précises des divers polymorphes de  $Pb_2BiVO_6$ . Or, seules les structures des formes  $\alpha$  et  $\delta$  étaient connues, la variété intermédiaire n'avait jamais été isolée pure. Des essais de cristallisation ont été réalisés et la structure de la forme  $\beta$ , stable sur un domaine très limité en température, a été résolue en utilisant un formalisme à 4 dimensions. Non seulement modulée incommensurable, la forme  $\beta$  est également maclée de façon systématique. Nous présentons ici les différentes étapes de la résolution structurale en 4D, en tenant compte bien évidemment de la macle.

### 5.2. Généralités sur les structures modulées

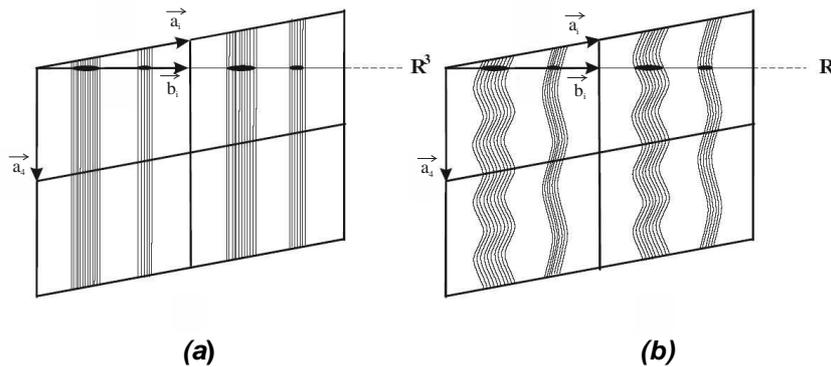
Certaines structures cristallines se caractérisent par un réseau réciproque difficilement descriptible par un réseau réciproque tridimensionnel classique. L'ensemble des réflexions ne peut s'indexer à l'aide d'un seul vecteur de diffusion  $s_0 = ha^* + kb^* + lc^*$  ( $h, k, l$  entiers). Seule une partie des réflexions suit cette description :

elles sont appelées réflexions fondamentales. Les autres, non prises en compte, constituant les réflexions dites satellites. Ces cristaux possèdent une structure que l'on qualifie de modulée. La description de ces cristaux peut donc se faire en les considérant comme une structure moyenne classique à laquelle s'ajoute une petite perturbation périodique de la structure atomique, avec une période qui n'est pas celle du réseau élémentaire. Cette modulation se fait avec une période définie et dans le cas où le rapport entre la période de la perturbation et la période de la structure moyenne n'est pas rationnelle, le cristal est alors dit incommensurable. Dans le cas contraire (phase commensurable), l'étude de la phase modulée peut aussi se faire en utilisant une grande maille (surstructure classique) qui correspond à la plus petite période commune entre le réseau de base et la modulation. Un vecteur de base supplémentaire, le vecteur de modulation, est donc nécessaire pour rendre compte des réflexions satellites. Par extension, l'ensemble des nœuds du réseau réciproque se décrit à partir d'une base comportant quatre vecteurs. Or, quatre vecteurs réciproques ne peuvent être trouvés dans l'espace à trois dimensions. Toutefois, le formalisme de super espace, introduit dans les années 1970 pour la description des cristaux dits « apériodiques » tels que les structures modulées et les quasi cristaux [de Wolff, *Acta Cryst.*, **A30**, 777, (1974)], explique les réflexions satellites en considérant que les nœuds d'un réseau de dimension 4 ( $\mathfrak{R}_4^*$ ) se projettent orthogonalement sur l'espace réel à trois dimensions  $\mathfrak{R}_3^*$  (**Figure 5.1**). L'introduction d'une dimension supplémentaire permet de définir l'espace direct  $\mathfrak{R}_4$  dans lequel la quatrième dimension ( $x_4$ ) est orthogonale à  $\mathfrak{R}_3$  (dimension de la modulation). Ce dernier est généré de façon à ce que les réflexions fondamentales soient confondues avec leurs projections et que les réflexions satellites soient les projections des nœuds du réseau réciproque 4D sur le réseau réciproque tridimensionnel (**Figure 5.1.**,  $b_i^*$ = $i^{\text{ème}}$  vecteur de base de la structure moyenne ( $i=1$  à 3) et  $a_i^*$  le  $i^{\text{ème}}$  vecteur de base du réseau 4D ; par définition,  $b_i^*=a_i^*$  pour  $i=1$  à 3, et  $a_4^*=q^*+e_4^*$ ,  $e_4^*$  étant un vecteur unitaire perpendiculaire à  $\mathfrak{R}_3$ ). Dans cette description, le diagramme de diffraction s'indexe alors avec quatre indices entiers  $h, k, l, m$ . Le vecteur de diffusion s'écrit alors  $s=ha^*+kb^*+lc^*+mq^*$  où  $q^*$  est le vecteur de modulation et  $m$  l'ordre des satellites. L'expression de  $s$  peut s'écrire par conséquent à l'aide du vecteur de diffusion  $s_0$  relatif à la structure de base, la relation est donc :  $s=s_0+mq^*$ , qui éclaire le concept de perturbation périodique ( $mq^*$ ) appliquée à la structure moyenne ( $s_0$ ).



**Figure 5.1 : Représentation symbolique du formalisme 4D pour une phase modulée incommensurable.**

Les fonctions de modulation atomique (FMA) peuvent être de déplacement et/ou d'occupation. Dans le cas d'une modulation de déplacement, chaque atome du cristal modulé sera alors représenté dans  $\mathfrak{R}^4$  comme la perturbation d'un objet à une dimension, c'est-à-dire dans le cas d'une modulation displacive monodimensionnelle, symbolisée par une corde ondulée, **Figure 5.2.**



**Figure 5.2 : Représentation de la densité électronique 4D. Les cordes ondulées représentent les atomes dans  $\mathfrak{R}^4$  alors que les renforcements représentant l'espace physique  $\mathfrak{R}^3$  indiquent la position atomique des atomes réels. a) cristal normal. b) structure avec une modulation displacive unidimensionnelle**

La **Figure 5.3.** représente un exemple simple de structure avec et sans modulation de déplacement. La position de l'atome  $j$  de coordonnées  $(x, y, z)$  est décrite dans la structure de base, dans la maille repérée par le vecteur de réseau  $n$ , par :  $r_0(n, j) = n + r_j$

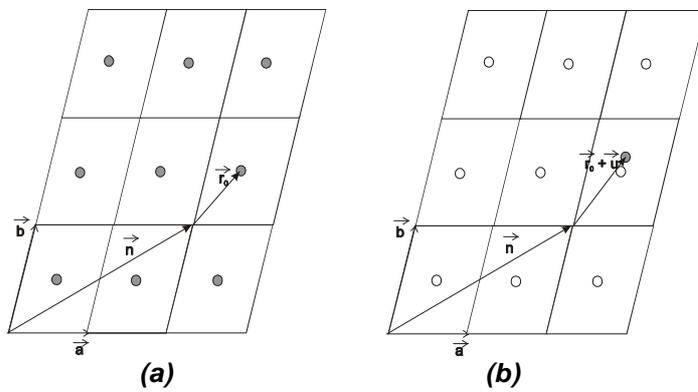
La position de cet atome dans la structure modulée est donnée par :

$$r(n, j) = \underbrace{n+r_j}_{\substack{r_0(n, j) \\ \text{position moyenne}}} + \underbrace{U_j \sin[2\pi q(n+r_j)]}_{\text{perturbation due à la modulation}}$$

où  $U_j$ , vecteur à trois composantes, est le vecteur polarisation pour la modulation du  $j^{\text{ème}}$  atome et définit la FMA. Dans la structure modulée, la position réelle de l'atome est décrite à l'aide d'un vecteur  $\vec{r} = \vec{r}_0 + \vec{u}$  où  $\vec{u}$  représente le petit déplacement de

l'atome par rapport à la position moyenne pour la maille  $n$ . Le terme « super espace » à 4 dimensions indique finalement une perturbation périodique (généralement faible) par rapport à une structure de base. Les modulations peuvent donc être :

- de position (c'est à dire que la position de l'atome dans la structure modulée est définie par sa position moyenne à laquelle est ajoutée une perturbation)
- d'occupation (c'est-à-dire qu'un site atomique est occupé de façon modulée)
- d'agitation thermique (en effet, si l'environnement d'un atome est modulé, il est logique que l'agitation de cet atome soit affectée).

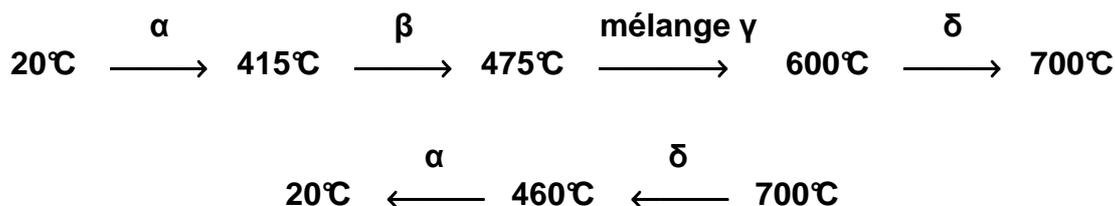


**Figure 5.3 : Représentation schématique d'une structure : (a) non modulée (b) modulée.**

### 5.3. Application à la résolution de la structure modulée de $Pb_2BiVO_6$

#### 5.3.1. Historique

En 1996, Mizrahi [Thèse, Univ Lille] a synthétisé la composition  $n=2$  du système binaire  $BiVO_4-nPbO$ , répondant à la formule  $Pb_2BiVO_6$ . Elle met en évidence le polymorphisme de ce composé en fonction de la température et souligne trois transitions de phase. Quatre phases sont observées de l'ambiante à  $780^\circ C$  (température de fusion du composé) et sont nommées respectivement  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . La phase  $\alpha$  est obtenue après trempe à l'air depuis  $700^\circ C$  et la forme  $\gamma$  est retrouvée à température ambiante après recuit de  $\alpha$  pendant 24 heures à  $550^\circ C$ . Mizrahi a examiné plus précisément la forme  $\gamma$  et a montré que cette dernière est en fait un mélange de deux phases résultantes de la démixtion suivant la réaction :  $3 Pb_2BiVO_6 \leftrightarrow 2 \beta-PbBiVO_5 (n=1) + Pb_4BiVO_8 (n=4)$ . Elle suggère la séquence de transition suivante à partir de la thermodiffraction X sur film :

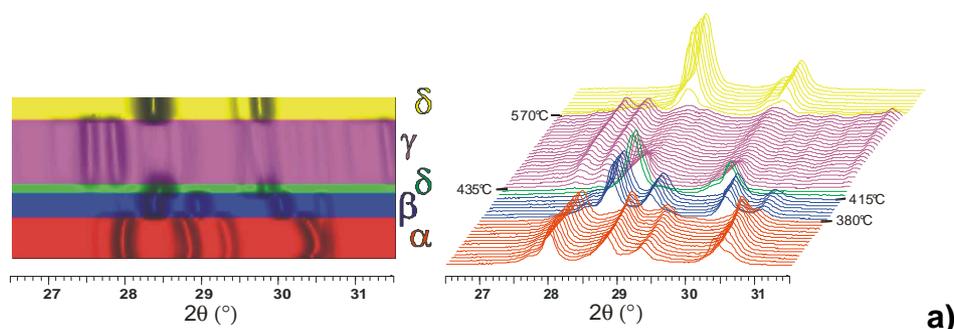


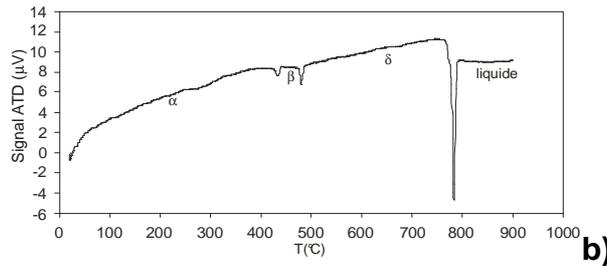
En 2002, Evans [*J. Mater. Chem.*, 12, 2648 (2002)] a repris l'étude de  $Pb_2BiVO_6$  et résolu les structures cristallines des formes  $\alpha$  et  $\delta$  à l'aide d'une méthode *ab initio* sur poudre utilisant conjointement la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons. La phase  $\alpha$  cristallise dans le groupe non centrosymétrique  $Pn$  avec les paramètres de maille  $a \sim 7.71 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 5.85 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 29.08 \text{ \AA}$  et  $\beta \sim 94.2^\circ$  et la phase  $\delta$  à  $680^\circ\text{C}$  dans le groupe centrosymétrique  $Pm\bar{c}n$  et les paramètres suivants  $a \sim 6.04 \text{ \AA}$ ,  $b \sim 9.44 \text{ \AA}$ ,  $c \sim 12.074 \text{ \AA}$ .

Par contre, aucune étude sur la forme  $\beta$  n'est signalée dans la littérature, probablement à cause de la difficulté de synthétiser cette phase pure, et également (et surtout, peut être) à cause de la complexité de la résolution. L'étude des différents polymorphismes de ce composé est à ce jour incomplète et par conséquent le mécanisme structural des transitions de phase en fonction de la température non élucidé. Nous avons donc repris le travail sur  $Pb_2BiVO_6$  en se focalisant sur de nouvelles synthèses afin d'isoler des monocristaux de bonne qualité permettant une résolution fiable.

### 5.3.2. Apport de la microscopie électronique en transmission et de la thermodiffraction X sur poudre

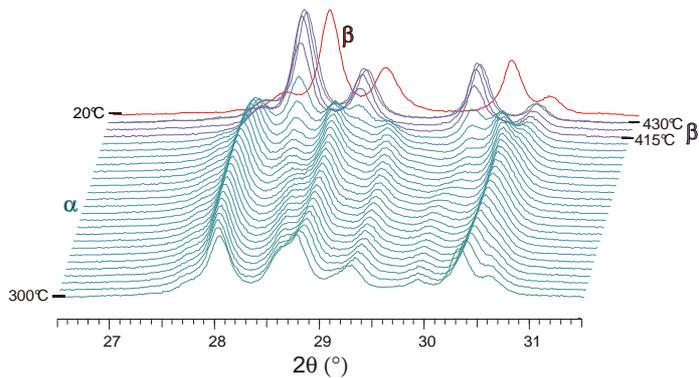
La séquence de transition a été vérifiée par thermodiffraction, par pas de  $10^\circ\text{C}$  de l'ambiante à  $700^\circ\text{C}$ , **Figure 5.4.** et par analyse thermique réalisée de l'ambiante à  $900^\circ\text{C}$ , puis refroidissement à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (deux pics endothermiques nets sont clairement observés au passage de la transition).





**Figure 5.4 : Mise en évidence de la séquence de transition de  $Pb_2BiVO_6$  par**  
**a) Thermodiffraction ( $26.5^\circ < 2\theta < 31.5^\circ$ ) b) Analyse Thermique Différentielle**

Afin de stabiliser la forme  $\beta$ , de la poudre de la phase  $\alpha$  est portée à une température de  $420^\circ\text{C}$ , température où la phase  $\beta$  est stable. Après une trempe à température ambiante, le cliché de diffraction des rayons X révèle une modification des raies. Pour confirmer cette transformation, un thermodiffractogramme, **Figure 5.5**, a été réalisé de  $300^\circ\text{C}$  à  $430^\circ\text{C}$  tous les  $5^\circ\text{C}$  et retour à température ambiante (en rouge).

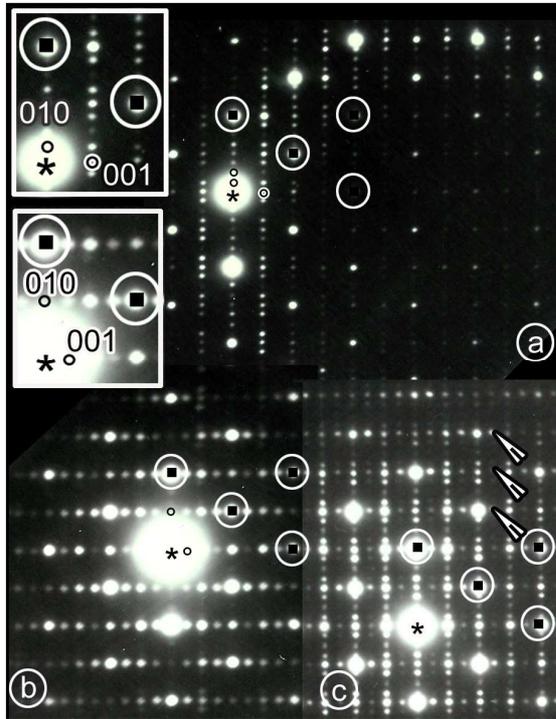


**Figure 5.5. : Thermodiffractogramme  $26.5^\circ < 2\theta < 31.5^\circ$  de  $Pb_2BiVO_6$  de  $300^\circ\text{C}$  à  $430^\circ\text{C}$  et à  $20^\circ\text{C}$  après refroidissement (représenté en rouge).**

On peut donc en déduire qu'il est possible de conserver la phase  $\beta$  à l'ambiante en s'arrêtant dans le domaine limité de stabilité de cette phase, puis en trempant la préparation. Toutefois, nous ne sommes pas parvenus à obtenir une poudre monophasée, ni à  $430^\circ\text{C}$ , ni à température ambiante (on observe systématiquement des raies supplémentaires dues, entre autres, à la forme  $\alpha$ ). Une recherche de paramètres de maille sur poudre n'a donc pu aboutir ni à l'ambiante, ni à haute température.

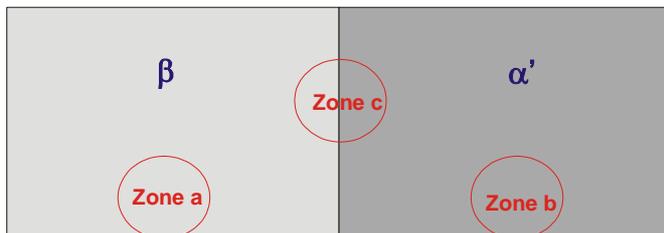
La phase  $\beta$  n'ayant pu être obtenue pure après refroidissement à température ambiante, la technique de diffraction électronique en aire sélectionnée a été utilisée pour une recherche de paramètres de maille. La reconstitution de l'espace réciproque autour des trois axes cristallographiques indique une maille monoclinique avec des paramètres de maille de l'ordre de :  $a \approx 15\text{\AA}$ ,  $b \approx 23\text{\AA}$ ,  $c \approx 7.5\text{\AA}$  et  $\beta \approx 101^\circ$ . Aucune condition d'extinction n'apparaît, laissant le choix entre les groupes

d'espace  $P2/m$ ,  $P2$  ou  $Pm$ . Par ailleurs, en observant une autre cristallite issue de cette poudre  $\beta$ , trois zones sont à considérer, **Figure 5.6**.



**Figure 5.6 :** Clichés de diffraction électronique d'une cristallite de la phase  $\beta$  : zone (a)  $\beta$  ; (b)  $\alpha'$  ; (c)  $\alpha'+\beta$

Suivant la position du diaphragme de sélection, on observe 3 types de clichés schématisés sur la **Figure 5.7**. En effet, le diaphragme permet de sélectionner la partie de la cristallite à étudier ; il est alors possible d'obtenir des clichés de diffraction provenant de domaines différents et donc d'avoir des renseignements sur une région particulière. L'analyse par diffraction des rayons X ne permet quant à elle d'observer qu'une structure moyenne tandis que la diffraction électronique, sonde locale, permet d'observer des phénomènes à très petite échelle.



**Figure 5.7 :** Représentation schématique des zones (a), (b) et (c) observées en microscopie électronique suivant la position du diaphragme de sélection et associées respectivement aux phases  $\beta$ ,  $\alpha'$  et  $(\beta+\alpha')$ .

Ainsi, la zone (a) est caractéristique du plan (100) de la phase  $\beta$ . Le cliché noté (b) nous donne les paramètres directs  $\approx 14.7 \times 5.8$  et est attribuable au plan (100) d'une sous-maille de  $\alpha$ - $Pb_2BiVO_6$  appelée  $\alpha'$  et sur le cliché (c), une superposition des deux zones précédentes est visualisée par l'apparition de spots supplémentaires (flèches blanches) par rapport au cliché (a) de la phase  $\beta$ . Les spots communs aux trois zones sont représentés par des carrés noirs entourés de ronds blancs. En

comparant les spots communs (carrés noirs entourés de blanc) des clichés (a) et (b), on trouve la relation entre les paramètres  $b^*$  et  $c^*$  de la phase  $\beta$  et la sous-maille  $\alpha'$  :  $b_{\beta}^* = \frac{1}{4} b_{\alpha'}^*$  et  $c_{\beta}^* = 2c_{\alpha'}^*$ . Nous pouvons donc conclure que deux types de phases coexistent dans la préparation pulvérulente «  $\beta$  ». De plus, nous avons montré qu'il existait des « défauts », assimilables à une macle.

#### 5.4. Résolution structurale de la variété $\beta$ de $Pb_2BiVO_6$

La diffraction des rayons X à haute température et la microscopie électronique en transmission montrent donc qu'il est possible de maintenir la phase  $\beta$  à température ambiante et que les paramètres de maille de celle-ci sont approximativement  $a \approx 15 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 23 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 7.5 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 101^\circ$ . Afin de réaliser une résolution structurale précise, nous avons isolé un monocristal de la forme  $\alpha$ , puis dans l'espoir de stabiliser la forme  $\beta$ , nous avons porté celui-ci à  $430^\circ\text{C}$ , pour terminer par une trempe à température ambiante. Nous avons ensuite collecté les intensités diffractées sur notre diffractomètre APEX2 CCD 4K. Dans un premier temps, une maille orthorhombique C de paramètres  $a=19.041(3)$ ,  $b=23.329(4)$ ,  $c=23.608(2)$  est proposée par le logiciel d'indexation automatique. Or, la valeur du  $R_{\text{int}}$  après correction d'absorption est élevée, de l'ordre de 0.205 dans cette maille, indiquant que la symétrie n'est pas correcte. Par contre,  $R_{\text{int}}$  vaut 0.0507 dans la maille monoclinique P  $a=15.0502(7)\text{ \AA}$ ,  $b=23.608(1)\text{ \AA}$ ,  $c=15.0629(7)\text{ \AA}$ ,  $\beta=101.559(2)^\circ$ . La maille est proche de celle trouvée par MET, excepté pour le paramètre  $c$  qui est doublé par rapport à l'étude initiale. Ce doublement a été attribué tout d'abord à une mise en ordre supplémentaire observée sur le monocristal sélectionné. L'examen des extinctions systématiques ( $0k0$ ,  $k=2n+1$ ) conduit à proposer comme groupe d'espace  $P2_1/m$  ou  $P2_1$ . Tous les essais de résolution dans ces groupes ont échoué et il a fallu choisir un sous-groupe,  $Pm$ , pour pouvoir démarrer la résolution. Mais il était, *a posteriori*, inutile d'essayer en  $P2_1/m$  ou  $P2_1$  car ces deux groupes d'espace sont incompatibles avec le super groupe d'espace 4D proposé dans une approche commensurable (nous reviendrons plus tard sur ce point). La résolution a donc été entreprise avec la maille  $a=15.0502(7)\text{ \AA}$ ,  $b=23.608(1)\text{ \AA}$ ,  $c=15.0629(7)\text{ \AA}$ ,  $\beta=101.559(2)^\circ$  et le groupe d'espace  $Pm$ . Dans ce modèle, 40 atomes de plomb et bismuth, 20 atomes de vanadium et 60 d'oxygènes ont été localisés. Cependant,

l'affinement n'est pas stable et il est nécessaire de fixer les coordonnées atomiques des atomes légers aux positions trouvées en Fourier différence. De même, certains facteurs d'agitation thermique anisotropes ne sont pas définis pour les atomes lourds et les niveaux de R sont élevés :  $R_{obs}=0.1191$ ,  $wR_{obs}=0.1407$ ,  $R_{all}=0.4548$ ,  $Rw_{all}=0.1627$  pour 539 paramètres et 9351 réflexions

#### 5.4.1. Mise en évidence d'une macle

Force est de constater que la résolution structurale est incomplète. Un examen approfondi du réseau réciproque permet de proposer une explication à ce problème. En effet, on observe des extinctions systématiques qui ne sont compatibles avec aucun groupe d'espace, **Figure 5.8.a**. Si on superpose deux domaines  $D_I$  et  $D_{II}$ , images l'une de l'autre par une rotation de  $180^\circ$  autour du plan (010), des extinctions « anormales » pour un cristal vont être créées ; elles doubleront le paramètre c. Le monocristal sélectionné est donc en fait constitué de deux domaines superposés de paramètres de maille  $a=15.0502(7)\text{Å}$ ,  $b=23.608(1)\text{Å}$ ,  $c=7.55322(5)\text{Å}$ ,  $\beta=101.56(2)^\circ$ . On retrouve, par conséquent, les paramètres de maille observés au MET. En effet, la zone étudiée est beaucoup plus petite au MET qu'en diffraction X (quelques centaines de nm à comparer à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ). Il est par conséquent statistiquement beaucoup plus probable d'observer plusieurs domaines en diffraction X qu'en MET. Pour tenir compte de ce doublement de paramètre c, une première matrice de passage a été introduite :

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I. \text{ La matrice de macle reliant les deux individus a été ensuite}$$

$$\text{insérée : } \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_{II} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 0 & -1 & 0 \\ \frac{1}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}_I. \text{ La superposition de ces deux individus a une}$$

répercussion au niveau du doublement du paramètre de maille, mais également au niveau des intensités de diffraction puisque pour certaines réflexions, l'intensité recueillie est en fait la somme des contributions de chaque domaine :

$$I_{mesurée} = v \cdot I(hkl)_I + (1-v) \cdot I(hkl)_{II}$$

où v est le taux de macle. En considérant cette macle, les niveaux de R diminuent aux valeurs acceptables :  $R_{obs}=0.0645$ ,  $Rw_{obs}=0.0833$ ,  $R_{all}=0.2007$ ,  $Rw_{all}=0.0929$ . Le

taux de macle converge vers 0.399(1), indiquant que le cristal étudié est en fait constitué de 60% du domaine I et 40% du domaine II.

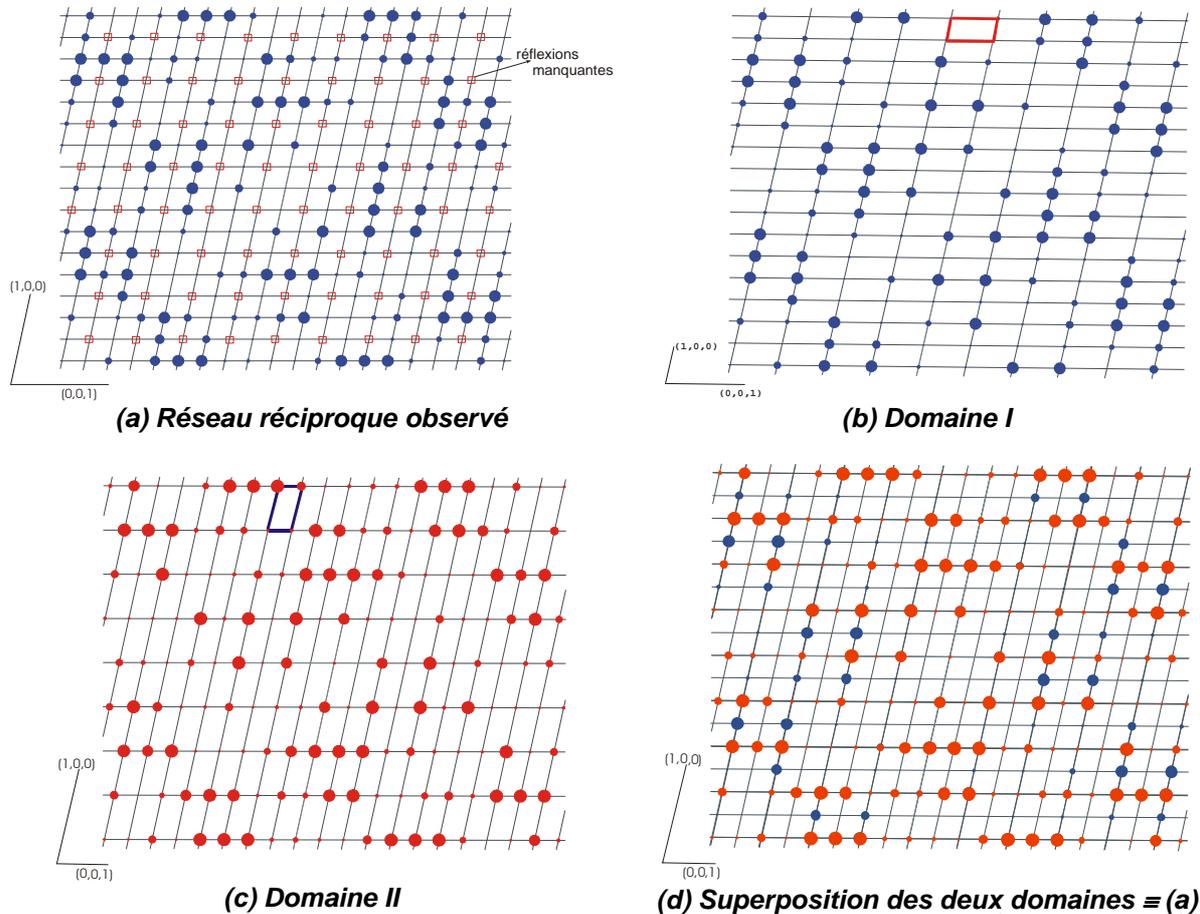
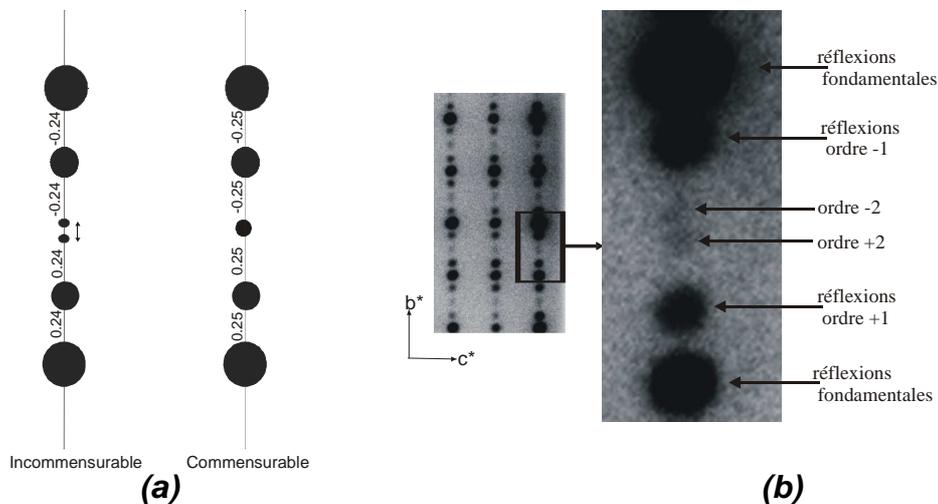


Figure 5.8 : a) Représentation du réseau réciproque de la maille  $a=15.0502(7)\text{\AA}$ ,  $b=23.608(1)\text{\AA}$ ,  $c=15.0629(7)\text{\AA}$ ,  $\beta=101.559(2)^\circ$  (b) domaine I (c) domaine II (d) domaines I + II (d)  $\equiv$  (a)

#### 5.4.2. Mise en évidence du caractère modulé incommensurable

Une autre information, déjà observée en microscopie électronique, est confirmée par un examen approfondi du réseau réciproque. En effet, selon la direction  $b^*$ , les intensités de diffraction des strates  $k=4n$  sont très fortes, les strates  $k=4n+1$  sont très faibles et les strates  $k=4n+2$  sont quasiment nulles. Le réseau réciproque de la phase  $\beta$  peut donc être décrit comme celui d'une phase modulée. Les réflexions les plus fortes sont donc des réflexions fondamentales, les strates  $k=4n+1$  avec des intensités beaucoup plus faibles sont constituées des réflexions satellites du premier ordre et finalement les strates  $k=4n+2$  contiennent les réflexions satellites du second ordre. On serait donc en présence d'une structure modulée commensurable avec un vecteur de modulation  $q^* = \frac{1}{4} b^*$ .

En première approximation, une maille de base ( $a, b/4, c$ ), ce qui se traduirait par un vecteur de modulation  $q^*=0.25b^*$ , peut être proposée. Comme en 3 dimensions, il est nécessaire d'affiner les composantes des paramètres de maille du vecteur de modulation. La composante du vecteur  $q$  s'affine à  $0.2338(3)$ , une valeur non rationnelle indiquant le caractère incommensurable de la structure. Ce caractère incommensurable a été vérifié en zoomant sur une zone adéquate du réseau réciproque observée en MET. En effet, si la composante du vecteur de modulation était commensurable c'est-à-dire  $0.25$ , les satellites d'ordre  $+2$  et  $-2$  devraient être rigoureusement superposés ; ce qui n'est pas le cas (**Figure 5.9**).



**(a)** Schéma théorique illustrant la différence entre commensurable et incommensurable  
**(b)** Zoom d'un cliché expérimental en SAED montrant clairement l'incommensurabilité

### 5.4.3. Résolution de la structure moyenne

Les groupes d'espace compatibles avec les extinctions observées sur les réflexions fondamentales (maille  $a=15.0502(7)\text{Å}$ ,  $b=5.902(1)\text{Å}$ ,  $7.55322(5)\text{Å}$ ,  $\beta=101.56(2)^\circ$ ) sont  $P2_1/m$  et  $P2_1$ . Après test des deux possibilités,  $P2_1/m$  est finalement retenu pour la structure moyenne. Le choix du super groupe d'espace ne peut pas être envisagé sur le seul examen des réflexions fondamentales. De la même façon qu'en 3D, des extinctions peuvent exister sur les réflexions satellites indiquant un glissement de  $\frac{1}{2}$  sur la coordonnée supplémentaire  $x_4$ . On définit donc le super-groupe d'espace à partir du groupe tridimensionnel, la composante du vecteur de modulation et finalement les glissements associés à l'espace interne. Dans notre cas, les super-groupes d'espace possibles sont  $P2_1/m (0\beta 0) 00$  ou  $P2_1/m (0\beta 0) s0$ . Après introduction des réflexions satellites, notre choix dans la

résolution structurale de la phase  $\beta$  s'est porté sur le groupe de super espace centrosymétrique  $\underbrace{P2_1/m}_1 \underbrace{(0\beta 0)}_2 \underbrace{s0}_3$ . La première partie (1) correspond aux composantes du super-groupe formant le groupe tridimensionnel  $P2_1/m$ . La deuxième partie (2) donne les composantes du vecteur de modulation  $q=\alpha a^*+\beta b^*+\gamma c^*$  (ici,  $\alpha=\gamma=0$ ). Enfin, la troisième partie (3) nous renseigne sur les translations dans  $\mathfrak{R}_4$  des éléments de symétrie  $2_1$  et  $m$ . La lettre  $s$  signifie que l'axe hélicoïdal  $2_1$  subit une translation de  $000\frac{1}{2}$  c'est-à-dire que la quatrième composante  $x_4$  est translatée de  $\frac{1}{2}$  ; le chiffre 0 indique que la composante translatrice associée au miroir  $m$  n'existe pas.

Afin de localiser les atomes lourds Pb, Bi et V dans la maille de base, le programme SIR97 a été utilisé mais la solution obtenue n'est pas très satisfaisante d'un point de vue facteur d'accord ( $R\cong 28\%$ ). Souvenons nous que le cristal étudié est maclé et que SIR97 n'en tient pas compte pour calculer ce facteur. Par contre, en considérant les effets de la macle c'est à dire le volume fractionnaire des deux domaines (les réflexions du domaine  $I$ ,  $II$  et  $I+II$ ), le programme JANA2006 indique une valeur intéressante  $R\cong 12\%$ . Après introduction des coefficients d'agitation thermique anisotropes pour les atomes lourds,  $R$  diminue jusqu'à 5%.

A ce niveau de l'affinement, la principale difficulté est de localiser les groupements tétraédriques  $VO_4$ . Ces derniers ont été considérés comme des groupes moléculaires rigides. Cette méthode permet de réduire le nombre de paramètres dans l'affinement de la structure cristalline. Elle est particulièrement bien adaptée à ce type d'entités  $VO_4$  particulièrement rigide.

Afin de définir la position des oxygènes, une carte de Fourier différence autour du vanadium V(1) a été réalisée. Nous avons considéré V(1) dans un cube  $5\times 5\times 5\text{\AA}$  le long de l'axe  $[001]$  et on distingue deux configurations tétraédriques autour du vanadium V(1) symétriques par le miroir  $m$ , **Figure 5.10**. Pour le vanadium V(2), un seul tétraèdre est observé le long de l'axe  $[10-1]$  et son symétrique est généré par le miroir  $m$ . Après l'ajout de ces entités  $VO_4$ , l'affinement des réflexions fondamentales donne en fin de cycle une excellente valeur  $R\approx 0.036$ .

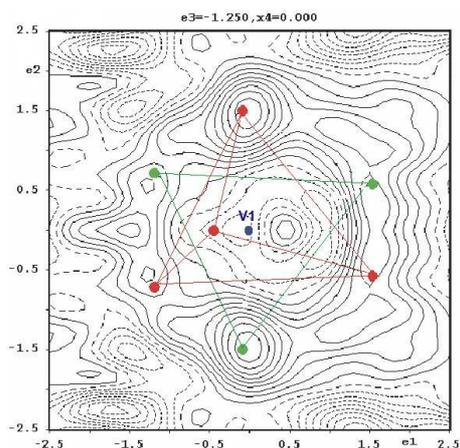


Figure 5.10 : Cartes de Fourier différence autour du vanadium V1 et représentation des deux configurations tétraédriques

#### 5.4.4. Prise en compte de la modulation

La structure de base ayant été correctement résolue ( $R \approx 0.036$ ), il est à ce stade nécessaire de prendre en compte les effets de la modulation en introduisant les réflexions satellites. Dans un premier temps, une modulation de déplacement atomique a été introduite et cela conduit aux valeurs R suivantes :  $R_{global} = 6.70$ ,  $R_{fondamentales} = 3.73$ ,  $R_{satellites} = 12.06$ . Ces valeurs sont très encourageantes et on peut se rendre compte, en dessinant les cartes de Fourier observées en 4D, que tous les atomes (Pb, Bi, V et O) sont affectés par une fonction de modulation de déplacement qui peut se dessiner par une corde ondulée, Figure 5.11.

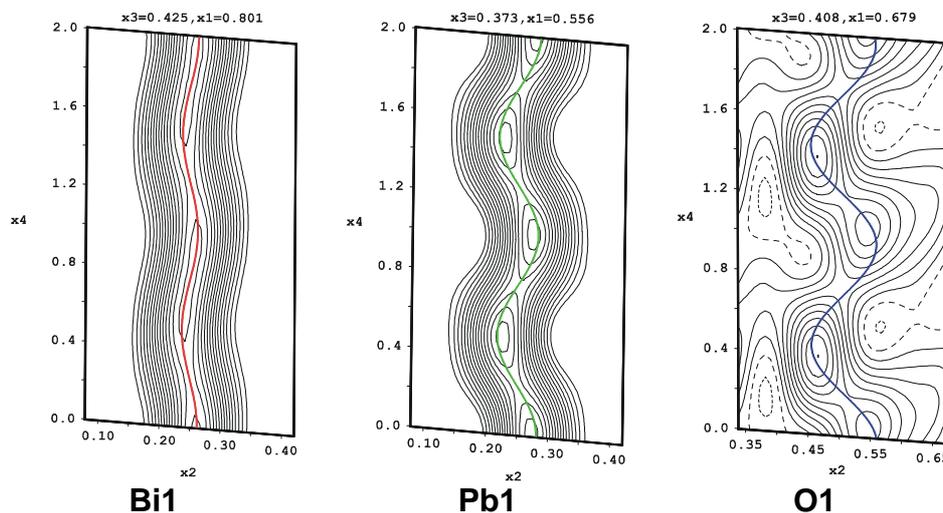
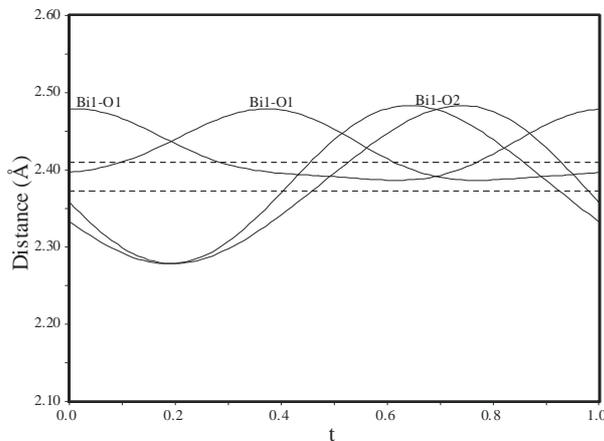


Figure 5.11 : Cartes de Fourier observées autour des atomes Bi1, Pb1 et O1 (échelles 25e- pour Pb1, Bi1 et 2e- pour O1)

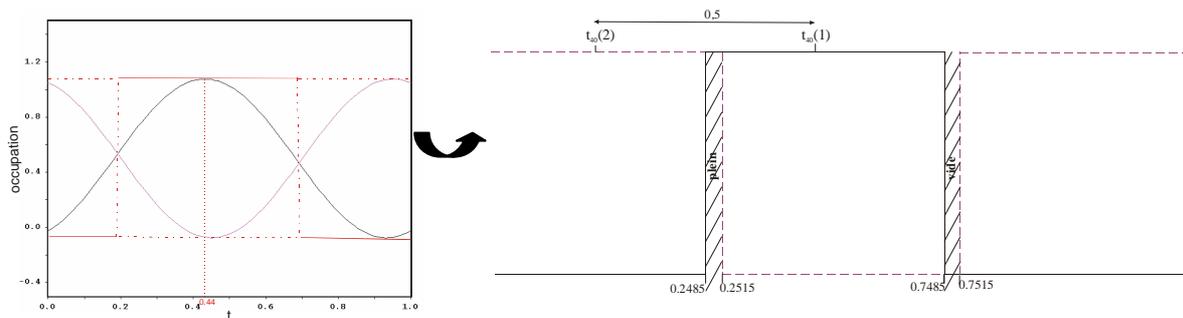
Cette fonction de modulation de déplacement des atomes affecte par conséquent les distances inter atomiques ; ces dernières fluctuent effectivement en

fonction de la position  $t$ . Un exemple de variation des distances Bi-O est représenté sur la **Figure 5.12**, indiquant une évolution de 2.25 à 2.50 Å en fonction de la position  $t$ .



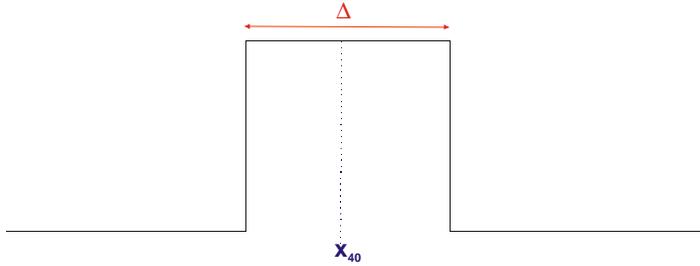
**Figure 5.12 : Variation des distances Bi(1)-O en fonction de la coordonnée interne  $t$ .**

Dans la structure moyenne, l'environnement des tétraèdres  $VO_4$  est désordonné dessinant plusieurs configurations, **Figure 5.10**. Nous avons donc introduit une modulation d'occupation sur les blocs rigides  $VO_4$ . Le modèle harmonique (modèle classique) donne une modulation d'occupation représentée **Figure 5.13**, pour le tétraèdre V(1) $O_4$ . Il semblerait donc qu'il existe des zones où le tétraèdre est toujours occupé (avec un maximum pour  $t \approx 0.44$ ) et des zones où il est toujours absent. Plutôt que d'utiliser un modèle harmonique, nous avons donc tenté d'utiliser un modèle de type créneau qui va permettre d'introduire une fonction discontinue mieux adaptée pour la description de ce type d'occupation.



**Figure 5.13 : Variation des taux d'occupation en fonction de la coordonnée  $t$  et représentation schématique de cette variation par une fonction créneau de largeur 0.5**

La fonction créneau, telle qu'elle est introduite dans le programme JANA2006, est définie par seulement deux paramètres à savoir la largeur du créneau ( $\Delta$ ) ainsi que le centre du segment créneau ( $x_{40}$ ), **Figure 5.14**.



**Figure 5.14 : Schéma d'un créneau en fonction de la largeur du créneau  $\Delta$  et le centre du segment créneau  $x_{40}$ .**

Pour réaliser une complète séparation des deux positions  $VO_4$ , la largeur du créneau  $\Delta$  doit correspondre à 0.5 (c'est-à-dire 50% de pleine occupation, 50% d'absence d'occupation ; cette absence étant comblée par l'autre configuration du tétraèdre). Par conséquent, quelques contraintes doivent être introduites dans le programme JANA2006. Pour le tétraèdre  $V(1)O_4$ , la **Figure 5.13** montre que la fonction de modulation dans le modèle harmonique atteint son maximum pour  $t_{40} \approx 0.44$ , valeur qui correspond à la position centrale du créneau. Or, les graphiques sont donnés avec une abscisse en  $t$  et pour définir la fonction créneau, une origine en  $x_4$  doit être donnée. Pour cela, nous allons utiliser la relation simple qui existe entre  $x_4$  et  $t$  :

$$x_4 = q \times r + t \quad \text{avec } q = \text{vecteur de modulation}$$

$r = \text{position de l'atome}$

$t = \text{coordonnée interne}$

Ainsi, pour le tétraèdre  $V(1)O_4$ ,  $x_{40} = 0.2338 \times 0.25 + 0.44 \approx 0.4985$  (car  $V(1)$  est sur la position particulière  $(0, \frac{1}{4}, 0)$ ). Un autre problème se pose : le « chevauchement » des créneaux. En effet, si un site est rempli, son symétrique est vide. Une équation doit être ajoutée pour éviter un chevauchement des différentes configurations (zone hachurée sur la **Figure 5.13**). Le premier tétraèdre est décrit par un créneau centré en  $x_4 = 0.4985$ . Les positions équivalentes en 4 dimensions déduites du supergroupe d'espace sont  $(x_1, x_2, x_3, x_4)$  et  $(x_1, \frac{1}{2} - x_2, x_3, \frac{1}{2} - x_4)$ . Par conséquent, la deuxième configuration du tétraèdre  $V(1)O_4$ , déduite de la première, est également un créneau, mais centré en  $x_{40} = 1/2 - 0.4985 = 0.0015$ . La première position tétraédrique sera donc présente dans l'intervalle  $[0.2485, 0.7485]$  et la seconde entre  $[-0.2485, 0.2515]$ , lesquels se chevauchent sur une courte zone  $[0.2485, 0.2515]$  et laissent également une deuxième région vide sur l'espace  $[0.7485, 0.7515]$ , **Figure 5.13**.

Pour éviter ces zones de « chevauchement », nous devons imposer la condition :

$$t_{40}(2) = t_{40}(1) - \frac{1}{2} \quad (\text{car la largeur du créneau vaut } \frac{1}{2}) \quad \text{Relation (1)}$$

D'autre part, l'opérateur de symétrie  $s$  nous donne :  $x_{40}(2) = \frac{1}{2} - x_{40}(1)$

Or :  $x_{40}(1) = q \times r(1) + t_{40}(1)$  et  $x_{40}(2) = q \times r(2) + t_{40}(2)$ ,

Soit  $q_x r(2) + t_{40}(2) = \frac{1}{2} - q_x r(1) - t_{40}(1)$

En utilisant la condition (1), on a :  $q_x r(2) + t_{40}(1) - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} - q_x r(1) + t_{40}(1)$

Donc :  $t_{40}(1) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} [q_x r(1) + q_x r(2)]$

Dans notre cas, le vecteur de modulation possède une unique composante suivant l'axe b ce qui permet de simplifier l'équation :

$$[q_x r(1) + q_x r(2)] = [q_2 \times y(1) + q_2 \times y(2)] = [q_2 \times y(1) + \frac{1}{2} q_2 + q_2 \times y(1)]$$

avec  $y(2) = \frac{1}{2} - y(1)$   $q_2 \times y(2) = \frac{1}{2} q_2 + q_2 \times y(1)$  soit  $[q_2 \times y(1) + q_2 \times y(2)] = \frac{1}{2} q_2$

On doit donc introduire l'équation :  $t_{40}(1) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} q_2$  pour le tétraèdre  $V(1)O_4$ .

Le cas du tétraèdre  $V(2)O_4$  est similaire : deux positions sont reliées par le miroir  $m$ . L'occupation est maximale pour  $t \approx 0.70$  pour la première position du tétraèdre  $V(2)O_4$ , soit de la même façon que pour l'entité  $V(1)O_4$  :

$$x_{40} = q_x r + t = 0.2338 \times 0.25 + 0.70 = 0.0585 + 0.69 = 0.7485$$

et pour la seconde position :

$$x_{40} = q_x r + t = 0.2338 \times 0.25 + 0.19 = 0.0585 + 0.19 = 0.2485$$

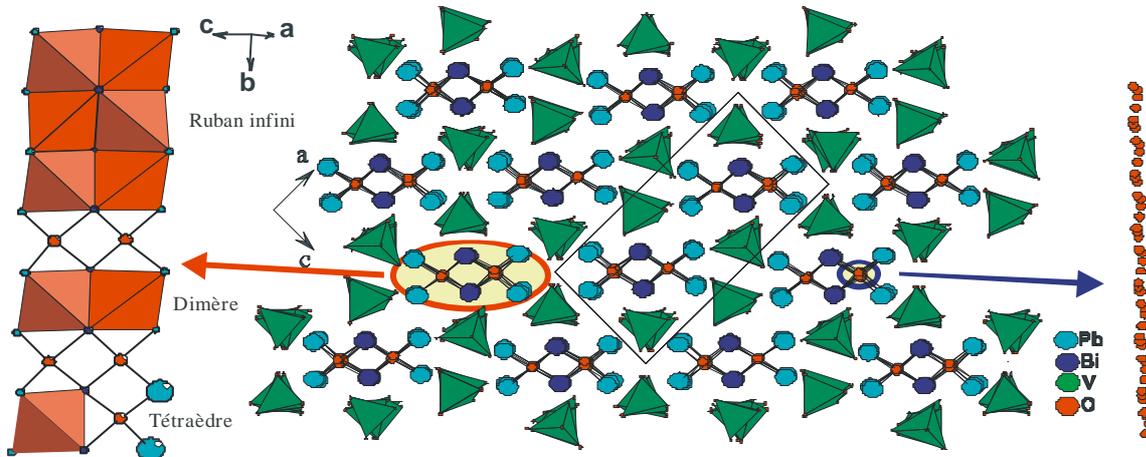
Le miroir restreint les positions  $x_{40}$  aux valeurs 0.75 et 0.25.

Une fois ces équations introduites dans JANA2006, le modèle créneau nous donne les valeurs  $R_{\text{final}} = 0.0599$ ,  $R_{\text{fond}} = 0.0381$ ,  $R_{\text{sat}} = 0.0991$  pour 128 paramètres, alors que le modèle harmonique donne  $R_{\text{final}} = 0.0598$ ,  $R_{\text{fond}} = 0.0381$ ,  $R_{\text{sat}} = 0.0982$  pour 131 paramètres. On notera que le modèle créneau est plus simple à décrire que le modèle harmonique et il a donc été retenu. Comme indiqué précédemment, l'environnement des atomes affectés d'une modulation de déplacement atomique varie en fonction de  $t$ . Cette variation entraîne une modulation d'agitation thermique. Une fois celle-ci introduite, l'affinement converge finalement vers :  $R_{\text{final}} = 0.0362$ ,  $R_{\text{fond}} = 0.0307$  et  $R_{\text{sat}} = 0.0459$ .

L'affinement en quatre dimensions permet de réaliser une meilleure description structurale et de réduire considérablement le nombre de paramètres par rapport à une approche 3D, 188 paramètres en 4D au lieu de 369 en 3D, toutes deux résolues en *Blocs Rigides*. Cette réduction du nombre de paramètres permet de diminuer les corrélations entre les paramètres atomiques qui perturbent l'affinement « classique » dans la grande maille. De plus, c'est la seule façon rigoureuse de traiter le problème puisqu'il est prouvé que la structure est incommensurable

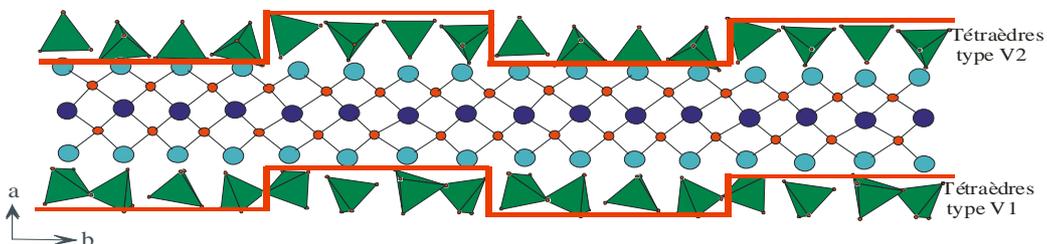
### 5.5. Description de la forme $\beta$ de $Pb_2BiVO_6$

De la même façon que pour le terme  $n=1$  déjà évoqué ( $PbBiVO_5$ , partie 2), dans cette structure, les atomes d'oxygène se rangent dans un interstice pouvant ainsi constituer des tétraèdres cationiques  $O(Bi,Pb)_4$  (voir *Figure 5.15.a*). Les atomes d'oxygène au centre de ces tétraèdres  $O_{Bi_2Pb_2}$  sont affectés par la modulation de déplacement et dessine une corde ondulée (*Figure 5.15*, à droite). Ces dimères développent parallèlement à l'axe  $b$  des rubans infinis par mise en commun d'arêtes Bi-Pb.



**Figure 5.15 :** Projection (010) de la structure  $\beta$ - $Pb_2BiVO_6$  ; modulation de déplacement des oxygènes liés aux chaînes  $O_2Bi_2Pb_4$  décrivant une corde ondulée.

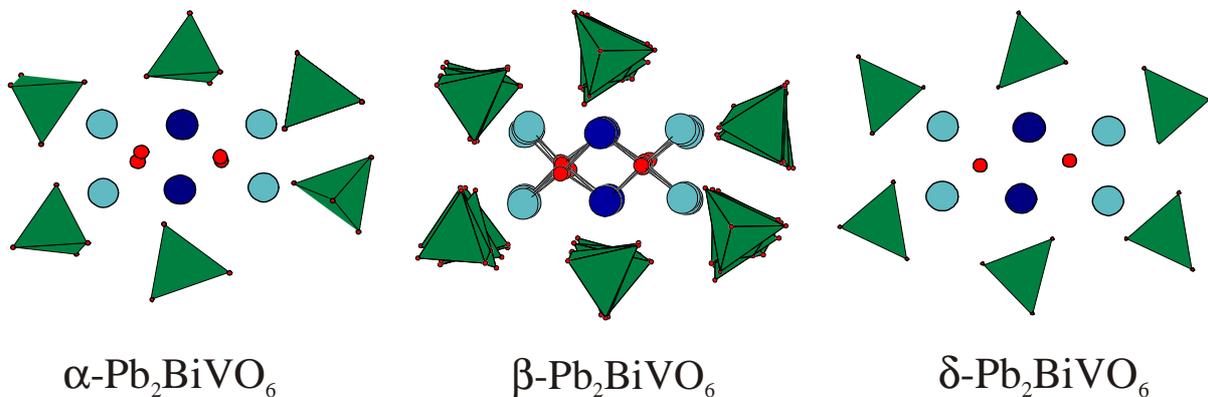
Les rubans sont entourés de six tétraèdres  $VO_4$  et on remarque que l'orientation de ces tétraèdres est influencée par l'affinement en fonction créneau, *Figure 5.16*. L'orientation des tétraèdres est guidée par cette fonction puisque par succession de 4 tétraèdres, on retrouve le dessin du créneau.



**Figure 5.16 :** Représentation des chaînes  $O_2Bi_2Pb_4$  entourées de tétraèdres  $VO_4$  dessinant la fonction créneau.

## 5.6. Conclusion

Malgré l'existence d'une macle systématique, la structure de la forme  $\beta$  de  $Pb_2BiVO_6$  a été résolue à température ambiante, en utilisant un formalisme à 4 dimensions et le concept de blocs rigides. Cette détermination structurale a permis de proposer un mécanisme permettant d'interpréter les transitions de phase observées dans ce système particulièrement complexe. Les filiations structurales entre cette forme  $\beta$  et les formes  $\alpha$  et  $\delta$  sont évidentes (voir **Figure 5.17.**) : les principales différences résident dans la réorganisation des tétraèdres  $VO_4$  avec la température.



**Figure 5.17 : Comparaison des motifs significatifs observés dans les différents polymorphes de  $Pb_2BiVO_6$  : les transitions de phase sont principalement dues à une réorganisation des tétraèdres  $VO_4$**

Encore une fois, la notion de transition ordre-désordre a été abordée dans cette partie. Nous avons vu qu'il était possible de décrire ce type de désordre en utilisant un formalisme mathématique, certes un peu déroutant de prime abord, mais qui permet une description simple par la suite. En effet, la notion de « perturbation régulière » liée aux structures dites modulées permet de décomposer l'analyse structurale en 2 étapes logiques : d'abord la structure « mère », non désordonnée (la structure moyenne), puis le « désordre » en tant que tel (la modulation).

## 6. Conclusion générale et perspectives

Notons tout d'abord que, par souci de clarté pour le lecteur, tous les détails des différents résultats rapportés dans ce manuscrit ont été volontairement écartés afin d'en faciliter la lecture. Tous ces résultats sont déjà publiés (ou en cours de publication) et le lecteur intéressé pourra se référer aux publications suivantes :

### Concernant la partie 1 :

- E. Quarez, M. Huvé, **P. Roussel** & O. Mentré (2002) J. Solid State Chem. **165**, 214-227. "Polysynthetic Twinning Characterisation and Crystallographic Refinement in  $\text{NaBa}_2\text{M}^{2+}_2\text{M}^{3+}\text{O}_6$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}$ )"

### Concernant la partie 2 :

- O. Labidi, **P. Roussel**, F. Porcher, M. Drache, R.N. Vannier & J.P. Wignacourt (2008), J. Solid State Chem. **181**, 2260-2267 "Polymorphism in  $\text{PbBiOXO}_4$  compounds ( $X=\text{V}, \text{P}, \text{As}$ ). Part I: crystal structures of alpha and beta- $\text{PbBiOVO}_4$ "
- O. Labidi, **P. Roussel**, M. Drache, R.N. Vannier & J.P. Wignacourt (2008), J. Solid State Chem. **181**, 2268-2273 "Polymorphism in  $\text{PbBiOXO}_4$  compounds ( $X=\text{V}, \text{P}, \text{As}$ ). Part II:  $\text{PbBiOPO}_4$  and  $\text{PbBiOAsO}_4$ . Characterization of related solid solutions."

### Concernant la partie 3 :

- Rolle, **P. Roussel**, N. V. Giridharan, E. Suard, R. N. Vannier (2008), acceptée à Solid State Ionics "A neutron diffraction study of the oxygen diffusion in molybdenum doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ "
- Rolle, S. Daviero-Minaud, **P. Roussel**, A. Rubbens & R. N. Vannier (2008), Solid State Ionics **179**, 771-775 "Structure of  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{5+x}$  phases: complementarity of diffraction, Raman and absorption technique"

Concernant la partie 4 :

- M. Kauffmann & **P. Roussel** (2007), Acta Cryst B **63**, 589-596, "New oxybromide cobaltites with layered perovskite-related structures: 18R-Ba<sub>6</sub>Co<sub>5</sub>BrO<sub>14</sub> and 14H-Ba<sub>7</sub>Co<sub>6</sub>BrO<sub>17</sub>"
- M. Kauffmann, O. Mentré, A. Legris, S. Hébert, A. Pautrat & **P. Roussel** (2008) Chem Mater **20** 1741–1749 "An overview of electrons and orbitals in Co<sup>III</sup><sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Co<sup>IV</sup><sub>2</sub>O<sub>7</sub> sub-units of an oxychloride cobaltite."

Concernant la partie 5 :

- O. Labidi, J.P. Wignacourt, **P. Roussel**, M. Drache, P. Conflant, & H. Steinfink (2004) Solid State Sciences **6**, 783-790. "A reinvestigation of the Crystal structure of  $\alpha$ -Pb<sub>2</sub>BiVO<sub>6</sub>. Characterization and solid solubility of Cr and Mn in Pb<sub>2</sub>BiVO<sub>6</sub>"
- **P. Roussel**, O. Labidi, M. Huvé, M. Drache, J.P. Wignacourt & V. Petricek (2008), soumis à Chem Mater "The incommensurately modulated crystal structure of  $\beta$ -Pb<sub>2</sub>BiVO<sub>6</sub>: Interpretation of the phase transition  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \delta$  and conduction properties of related materials."

Nous avons donc vu, au travers de cinq exemples que j'espère représentatifs, toute l'utilité de la cristallographie et du cristallographe dans le domaine de la Chimie du Solide. En effet, même si de nos jours certaines résolutions structurales sont devenues routinières, il faut toujours se méfier du « presse-bouton » qui peut s'avérer risqué lors de cas tels que ceux présentés dans ce document. Le risque de travailler « en aveugle » est de passer à côté de nombreuses structures plus ou moins complexes qui, en plus d'être intéressantes (et amusantes...) à résoudre d'un point de vue intellectuel, sont importantes à comprendre d'un point de vue plus technologique pour maîtriser les propriétés physiques dont elles sont souvent l'origine. Par exemple, le passage d'une forme non conductrice à une forme conductrice s'accompagne très souvent du passage d'une structure ordonnée à une structure désordonnée, avec tous les « problèmes » structuraux éventuels d'une transition de phase : pseudo symétrie, macle, modulation, mise en évidence de tel ou tel désordre, etc....

La conclusion que j'apporterai à ce manuscrit est donc la suivante : même si le terme « Radiocristallographie » a disparu des mots clés du CNRS et du Ministère de la Recherche (effet de mode ?), le cristallographe est encore et toujours utile au Chimiste du Solide (et à d'autres disciplines...). Pour ma part, j'espère être, à la fois Cristallographe et Chimiste du Solide.

Les perspectives qui s'offrent à moi sont assez nombreuses et variées. Tout d'abord, même si ce n'est pas une perspective en tant que telle mais plutôt une continuité, je souhaite poursuivre mon rôle de « conseil en analyse structurale » auprès des différents acteurs du laboratoire UCCS, mais aussi au sein de la Fédération Chevreul (notamment en tant que responsable du plateau technique RX) et de la région Nord-Pas de Calais (en tant que responsable du groupement scientifique RX-neutrons). Ces différentes entités permettent, d'une part, d'obtenir les moyens financiers (le nerf de la guerre...) pour investir dans du matériel de pointe et rester à l'avant-garde de la recherche nationale et internationale. D'autre part, elles permettent d'accéder à un public auprès de qui je m'efforce de promouvoir la diffraction en général, et plus particulièrement des caractérisations structurales fines. A côté de cet aspect plutôt « stratégique », je souhaite m'impliquer dans des projets plus « scientifiques » (au sens propre du terme). Par exemple, et pour faire le lien entre la partie « stratégique » et la partie « scientifique », dans le cadre du CPER prochain, afin de répondre à une demande croissante d'analyses de couches minces, nous allons nous équiper d'un diffractomètre (avec un générateur à anode tournante) muni d'un berceau d'Euler qui sera dédié à l'analyse de couches minces. Ces sollicitations proviennent à la fois de l'UCCS (avec notamment l'arrivée d'une équipe spécialisée en ablation laser), mais également d'autres laboratoires lillois et/ou régionaux. En effet, ce type de mise en forme permet d'exacerber les propriétés physiques de certains matériaux (ferroélectriques, supraconducteurs, magnétorésistants, etc.). De plus, les besoins de miniaturisation en microélectronique contribuent également à la demande croissante de caractérisations fines de couches minces. Malheureusement (?), les concepts nécessaires aux caractérisations structurales de ce type de matériaux sont assez différents des concepts auxquels j'ai été confronté jusqu'à maintenant (problèmes de contraste substrat/couche, épaisseur de la couche, microstructure, etc...). A côté de l'aspect financier que représente la gestion de ce projet (1.2 Millions d'euros), c'est

un challenge scientifique pour moi que de m'orienter sur ce type de caractérisations et de compléter mes compétences sur monocristal et sur poudre par des compétences sur couches minces (réflectométrie, texture, épitaxie, incidence rasante, etc...).

Une autre voie qui s'offre à moi, et qui a déjà démarré l'année dernière, est de tenter d'utiliser des données de diffraction électronique pour résoudre des structures, non plus à l'échelle du micron comme c'est le cas sur monocristal actuellement, mais à l'échelle du nanomètre, avec un microscope électronique en transmission. En effet, la technique de précession du faisceau d'électrons permet de réduire (mais malheureusement pas de supprimer), les effets dynamiques inhérents à la diffraction électronique. L'idée est donc de mettre à profit cette révolution technologique pour tenter d'intégrer des intensités de diffraction électronique et de résoudre (soit par méthodes directes, soit par d'autres méthodes à définir, *charge flipping* ?) le problème des phases... Ce projet fait partie de l'ANR SONDE (Structure d'Objets Nanométriques par Diffraction Electronique) obtenue l'an dernier et regroupant dans ce projet le laboratoire CRISMAT de Caen et l'équipe Chimie du Solide de l'UCCS.

## Liste complète des Travaux Scientifiques

### Publications dans des revues internationales avec comité de lecture (P1→P67)

- P1 O. Labidi, **P. Roussel**, F. Porcher, M. Drache, R.N. Vannier & J.P. Wignacourt (2008), J. Solid State Chem. **181**, 2260-2267 "Polymorphism in  $PbBiOXO_4$  compounds ( $X=V, P, As$ ). Part I: crystal structures of alpha and beta- $PbBiOVO_4$ "
- P2 O. Labidi, **P. Roussel**, M. Drache, R.N. Vannier & J.P. Wignacourt (2008), J. Solid State Chem. **181**, 2268-2273 "Polymorphism in  $PbBiOXO_4$  compounds ( $X=V, P, As$ ). Part II:  $PbBiOPO_4$  and  $PbBiOAsO_4$ . Characterization of related solid solutions."
- P3 **P. Roussel**; O. Perez, E. Quarez, H. Leligny and O. Mentré (2008), soumis à Zeitschrift fur Kristallographie "Structural investigation of composite phases  $Ba_{1+x}[(Na_xMn_{1-x})O_3]$  with  $x=2/7, 5/17$  and  $1/3$  ; exotic  $Mn^{4.5+}$  valence in perovskite-like structure"
- P4 R. Chitra, **P. Roussel**, F. Capet, C. Murli & R.R. Choudhury (2008), J. Mol. Struct. sous presse « 2-Aminopyridinium maleate: A structural study »
- P5 R. Castro, P. Marcos, **P. Roussel**, A. Lorriaux, M. Steil, L. Gengembre & D. Gouvêa (2008), Chem. Mater. **20**, 3505-3511 "Interface Excess and Polymorphic Stability of Nanosized Zirconia-Magnesia"
- P6 O. Labidi, M. Drache, **P. Roussel** & J. P. Wignacourt (2008), Solid State Sciences **10** 1074-1082, "  $(MBi)_{46}V_8O_y$ -Family type ( $M=Pb; Sr; Ca; Cd; Na_{0.5}Bi_{0.5}$ ): Syntheses, crystal structures and conductivity properties "
- P7 M. Visseaux, M. Mainil, M. Terrier, A. Mortreux, **P. Roussel**, T. Mathivet & M. Destarac (2008), Dalton Trans. **2008** 4558-4561, "First cationic borohydrido-neodymium complex: Synthesis, characterization and its application as efficient pre-catalyst for isoprene polymerisation"
- P8 G. Ehora, M. Kauffmann, S. Daviero-Minaud, **P. Roussel**, G. Tricot, H. Vezin & O. Mentré (2008) *En préparation*
- P9 O. Mentré, M. Kauffmann, G. Ehora, S. Daviero-Minaud, F. Abraham & **P. Roussel** (2008) Solid State Sciences **10**, 471-475 "Structure and Magnetism of

*New Cobalt Oxides and Oxyhalides"*

- P10 A. Rolle, S. Daviero-Minaud, **P. Roussel**, A. Rubbens & R. N. Vannier (2008), Solid State Ionics **179**, 771-775 "Structure of  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  phases: complementarity of diffraction, Raman and absorption technique"
- P11 A. Rolle, **P. Roussel**, N. V. Giridharan, E. Suard, R. N. Vannier (2008), acceptée à Solid State Ionics "A neutron diffraction study of the oxygen diffusion in molybdenum doped  $Ba_2In_2O_5$ "
- P12 L. Courtade, C. Turquat, C. Muller, J. G. Lisoni, L. Goux, D. J. Wouters, D. Goguenheim, **P. Roussel** & L. Ortega (2008), Thin Solid Films **516** 4083-4092, "Oxidation kinetics of Ni metallic films: formation of NiO-based resistive switching structures"
- P13 M. Kauffmann, O. Mentré, A. Legris, S. Hébert, A. Pautrat & **P. Roussel** (2008) Chem Mater **20** 1741–1749 "An overview of electrons and orbitals in  $Co^{III}_4O_{15}$  and  $Co^{IV}_2O_7$  sub-units of an oxychloride cobaltite."
- P14 M. Detalle, D. Rémiens, G. Wang, **P. Roussel** & B. Dkhil (2007) App. Phys. Lett. **91** (3): 32903-32905 "Low temperature perovskite crystallization of 70%  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  - 30%  $PbTiO_3$  thin films deposited by sputtering and their electrical performance evaluation"
- P15 M. Detalle, G. Wang, D. Rémiens, P. Ruterana, **P. Roussel** & B. Dkhil (2007) J. Crystal Growth **305**, 137-143, "Comparison of structural and electrical properties of PMN-PT films deposited on Si with different bottom electrodes"
- P16 E. Galardon, E. Bourles, I. Artaud, J.C. Daran, **P. Roussel** & A. Tomas (2007) Inorg. Chem. **46**, 4515-4522 "Metalation of cyclic pseudopeptidic thiosulfonates with Ni(II) and Zn(II) after ring opening: a mechanistic investigation"
- P17 O. Labidi, M. Drache, **P. Roussel** & J. P. Wignacourt (2007), Solid State Sciences **9** 964-972, "Crystal structures and Conductivity properties of  $MBi_6V_2O_{15}$  family type compounds ( $M=Pb, Sr, Ca, Cd, Na_{0.5}Bi_{0.5}$ )"
- P18 M. Kauffmann, **P. Roussel** & F. Abraham (2007), J. Solid State Chem. **180**(7), 1957-1966 "Layered Ruthenium Hexagonal Perovskites: the new series  $[Ba_2Br_{2-2x}(CO_3)_x][Ba_{n+1}Ru_nO_{3n+3}]$  with  $n = 2, 3, 4, 5$ "
- P19 M. Kauffmann, N. Tancret, F. Abraham & **P. Roussel** (2007), Solid State Sciences **9**, 885-894, "New cobaltites materials containing CdI<sub>2</sub>-type layers: synthesis and structures of  $Ba_2Co_4ClO_7$  and  $Ba_2Co_4BrO_7$ "

- P20 M. Kauffmann & **P. Roussel** (2007), Acta Cryst B **63**, 589-596, "New oxybromide cobaltites with layered perovskite-related structures:  $18R\text{-Ba}_6\text{Co}_5\text{BrO}_{14}$  and  $14H\text{-Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$ "
- P21 M. Visseaux, M. Terrier, A. Mortreux & **P. Roussel** (2007), C.R. Ac. Sc. Chimie **10**, 1195-1199, "Unprecedented one-pot synthesis of an ionic half-sandwich complex of Neodymium. Application to stereospecific isoprene polymerization catalysis."
- P22 M. Drache, **P. Roussel** & J.P. Wignacourt (2007), Chem. Rev. **107**, 80-96 "Structures and oxide mobility in Bi-Ln-O materials: Heritage of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ "
- P23 C. Schmetterer, H. Flandorfer, K.W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, **P. Roussel** & H. Ipser (2007), Intermetallics **15**, 869-884 "A New Investigation of the System Ni-Sn"
- P24 A. Rubbens, M. Drache, **P. Roussel** & J.P. Wignacourt (2007), Mat. Res. Bull. **42**, 1683-1690 "Raman Scattering Characterisation of bismuth based mixed oxides with  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  related structures."
- P25 M. Rivenet, N. Vigier, **P. Roussel** & F. Abraham (2007) J. Solid State Chem **180**, 722-733 "Hydrothermal synthesis, structure and thermal stability of diamine templated layered uranyl-vanadates "
- P26 M. Kauffmann, O. Mentré, A. Legris, N. Tancret, F. Abraham & **P. Roussel** (2006), Chem. Phys. Lett. **432**, 88-93 "3D-magnetic ordering of  $\text{Co}^{4+}$  dimers in a new  $\text{Co}^{3+,4+}$  oxychloride: Neutron diffraction analysis and DFT calculations."
- P27 R. Chitra, **P. Roussel** & R.R. Choudhury (2006) Acta Cryst. C **62**, 547-549 "Host-guest interaction in Thiourea:dimethyl oxalate(2:1) complex"
- P28 C. Renard, **P. Roussel**, A. Rubbens, S. Daviero-Minaud & F. Abraham (2006), J. Solid State Chem. **179**, 2101-2110, "  $\text{Sr}_4\text{PbPt}_4\text{O}_{11}$ , the first platinum oxide containing  $\text{Pt}_2^{6+}$  ions"
- P29 M. Visseaux, T. Chenal, **P. Roussel** & A. Mortreux (2006), J. Organom. Chem. **691**, 86-92. "Synthesis and X-ray structure of a borohydrido metallocene of neodymium and its use as pre-catalyst in Nd/Mg dual-component ethylene and isoprene polymerisations"
- P30 S.S. Dyshlovenko, L. Pawlowski, **P. Roussel**, D. Murano & A. Le Maguer (2006) Surface and Coatings Technology **200**, 3845-3855. "Relationship between plasma spray operational parameters and microstructure of hydroxyapatite

*coatings and powder particles sprayed into water"*

- P31 N. Henry, O. Mentré, F. Abraham, E.J. MacLean & **P. Roussel** (2006) J. Solid State Chem. **179**, 3087-3094, "Polycationic disorder in  $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6$  : structure determination using synchrotron radiation and microcrystal X-ray diffraction"
- P32 **P. Roussel**, F. Bentiss, M. Drache, P. Conflant, M. Lagrenée & J.P. Wignacourt (2006), J. Mol Structures **798**, 134-140, "Thermal evolution and crystal structures of the 3,5-pyrazole dicarboxylic acid (hydrated form and anhydrous); ligations with nickel II and barium II"
- P33 P. Beran, M. Giot, O. Perez, S. Malo, M. Hervieu, B. Raveau, M. Nevriwa, K. Knizek and **P. Roussel** (2006), Chem. Mater. **18**, 3225-3236 " $Bi_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x=0.4$  and  $0.45$ ): X-ray Single-Crystal and Electron Microscopy Study"
- P34 M. Lebrini, F. Bentiss, H. Vezin, J.P. Wignacourt, **P. Roussel**, and M. Lagrenée (2005), Heterocycles **65-12**, 2847-2860 "Crown Compounds Containing a 1,3,4-Thiadiazole Moiety: Microwave Assisted Synthesis, Crystal Structure and Quantum Calculations"
- P35 H. Jeghnou, A. Ouasri, A. Rhandour, M.C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, A. Mazzah & **P. Roussel** (2005), J. Raman Spectrosc. **36**, 1023-1028, "Structural phase transition in  $[NH_3(CH_2)_5NH_3]BiCl_5$ : thermal and vibrational studies"
- P36 N. Tancret, **P. Roussel** & F. Abraham (2005). J. Sol. State Chem. **178**, 3066-3073, "Synthesis and structure of  $Ba_6Co_6ClO_{16}$ , a new cobalt oxychloride with a layered perovskite-related structure"
- P37 A. Ouasri, H. Jeghnou, A. Rhandour, M.C. Dhamelincourt, P. Dhamelincourt, A. Mazzah & **P. Roussel** (2005), J. Raman Spectrosc. **36**, 791-796, "Thermal and vibrational studies of propylenediammonium hexachlorobismuthate dihydrate,  $[NH_3(CH_2)_3NH_3]_3(BiCl_6)_2 \cdot 2H_2O$ "
- P38 O. Labidi, **P. Roussel**, M. Huvé, M. Drache, P. Conflant & J.P. Wignacourt (2005). J. Sol. State Chem. **178**, 2247-2255, "Stabilization of a new <math>\delta</math>' polymorph in P substituted  $Pb_2BiVO_6$ ; Single crystal structure of  $Pb_2Bi(V_{0.84}P_{0.16})O_6$  and conduction properties of related materials."
- P39 M. Drache, N. Djelal, M.C. Steil, **P. Roussel** & P. Conflant (2005). Mat. Res. Bull. **40/9**, 1599-1608 "Influence of grain size on the phase transition  $\beta_2 \rightarrow \epsilon$  in  $Bi_4La_2O_9$  material"

- P40 M. Drache, **P. Roussel**, J.P. Wignacourt & P. Conflant (2005) Solid State Sciences. **7/3**, 269-276, "*Bi<sub>17</sub>Yb<sub>7</sub>O<sub>36</sub> and BiYbO<sub>3</sub> crystal structures. Characterization of thulium and lutetium homologous compounds*"
- P41 F. Bentiss, **P. Roussel**, M. Drache, P. Conflant, M. Lagrenée & J.P. Wignacourt (2004). J. Mol. Structures **707**, 63-68. "*Synthesis, crystal structure and thermal evolution of Pb<sub>3</sub>(pdc)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, [pdc=(3,5-dicarboxylatopyrazole)]*"
- P42 M. Drache, **P. Roussel**, J.P. Wignacourt & P. Conflant (2004). Mat. Res. Bull. **39**, 1393-1405. "*Bi<sub>17</sub>Yb<sub>7</sub>O<sub>36</sub> and BiYbO<sub>3</sub> : two new compounds from the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> equilibrium phase diagram determination.*"
- P43 E. Quarez, **P. Roussel**, O. Pérez, H. Leligny, A. Bendraoua & O. Mentré (2004) Solid State Sciences, **6**, 931-938, "*Crystal Structure of the mixed Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>5+</sup> 2H-perovskite-type Ba<sub>4</sub>Mn<sub>2</sub>NaO<sub>9</sub> oxide.*"
- P44 N. Tancret, **P. Roussel** & F. Abraham (2004). J. Sol. State Chem. **177**, 1023-1031, "*New Ba<sub>5</sub>M<sub>5-x</sub>Pt<sub>x</sub>ClO<sub>13</sub> (M = Fe, Co) Oxychlorides with Layered Perovskite-Related Structure*"
- P45 O. Labidi, J.P. Wignacourt, **P. Roussel**, M. Drache, P. Conflant, & H. Steinfink (2004) Solid State Sciences **6**, 783-790. "*A reinvestigation of the Crystal structure of α-Pb<sub>2</sub>BiVO<sub>6</sub> Characterization and solid solubility of Cr and Mn in Pb<sub>2</sub>BiVO<sub>6</sub>*"
- P46 N. Tancret, **P. Roussel** & F. Abraham (2004). J. Sol. State Chem. **177**, 806-816, "*Layered Perovskite-related Ruthenium Oxychlorides : Crystal Structure of Two New Compounds Ba<sub>5</sub>Ru<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Ba<sub>6</sub>Ru<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>12</sub>*"
- P47 M. Drache, M. Huvé, **P. Roussel** & P. Conflant (2003) Mat. Res. Bull. **38**, 113-124, "*Polymorphism of Bi<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>1.5</sub> phases (0<x<0.40) .Characterisation of a new compound Bi<sub>4</sub>Ln<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (x=0.33; Ln=La, Pr, Nd)*"
- P48 G. Mairesse, **P. Roussel**, R.N. Vannier, M. Anne, C.Pirovano & G. Nowogrocki (2003) Solid State Sciences **5**, 851-859, "*Crystal structure determination of α, β and γ-Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> polymorphs. Part I : γ and β-Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>*"
- P49 G. Mairesse, **P. Roussel**, R.N. Vannier, M. Anne, & G. Nowogrocki (2003) Solid State Sciences **5**, 861-869, "*Crystal structure determination of α, β and γ-Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> polymorphs. Part II : crystal structure of α-Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>*"
- P50 **P. Roussel**, S. Giraud, E. Suard, J.P. Wignacourt & H. Steinfink (2002) Solid

- State Sciences **4**, 1143-1152, "A New Fluorite type family  $Pb_5Bi_{17}X_5O_{43}$  : Combined synchrotron and neutron Structure determination ( $X=P$ ) and conduction properties ( $X=P, V$  and As)"
- P51 E. Quarez, M. Huvé, **P. Roussel** & O. Mentré (2002) J. Solid State Chem. **165**, 214-227. "Polysynthetic Twinning Characterisation and Crystallographic Refinement in  $NaBa_2M^{2+}_2M^{3+}O_6$  ( $M = Ni, Cu$ )"
- P52 P. Foury, E. Sandré, S. Ravy, J.P. Pouget, E. Elkaïm, **P. Roussel**, D. Groult and Ph. Labbé (2002) Phys. Rev. B. **66**, 075116\_1-075116\_16, "Sliding charge density wave in the monophosphate tungsten bronze  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  with alternate stacking of  $m=4$  and  $m=6$   $WO_6$  layers"
- P53 O. Cousin, M. Huvé, **P. Roussel**, O. Perez & H. Steinfink (2002). J. Solid State Chem **165**, 324-333. "The Crystal Structure of  $Bi_8Pb_4Mn_4P_8O_{48}$ , a Member of a New Solid Solution Series in the Bi – Pb – Mn – P Oxide System"
- P54 K. Sparta, G. Redhammer, **P. Roussel**, G. Heger, G. Roth, P. Lemmens, A. Ionescu, M. Grove, G. Guntherodt, F. Huning, H. Lueken, H. Kageyama, K. Onizuka & Y. Ueda (2001). Eur Phys J. B. **19**, 507-516. "Structural Phase Transition in the 2D spin dimer compound  $SrCu_2(BO_3)_2$ ".
- P55 **P. Roussel**, O. Perez & Ph. Labbé (2001). Acta Cryst. B **57**, 603-632. "Phosphate tungsten bronze series : crystallographic and structural properties of low-dimensional conductors"
- P56 **P. Roussel**, Ph. Labbé & D. Groult (2000). Acta Cryst. B **56**, 377-391. « Symmetry and twin in the Monophosphate Tungsten Bronze Series  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  ( $2 \leq m \leq 14$ ) »
- P57 **P. Roussel**, Ph. Labbé, H. Leligny, D. Groult, P. Foury & J.P. Pouget (2000). Phys. Rev. B. **62**, 176-188. «  $P_4W_{20}O_{68}$  – A complex charge density wave modulated structure with an antiferroelectric like lattice distortion »
- P58 **P. Roussel**, S. Drouard, D. Groult, Ph. Labbé, J. Dumas & C. Schlenker (1999) J. Mater Chem. **9**, 973-978. « Crystal structure and electrical properties of  $K_2P_4W_{12}O_{44}$ , the  $m=6$  member of the series of low-dimensional conductors  $K_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  »
- P59 **P. Roussel**, P. Foury, B. Domengès, J.P. Pouget, D. Groult & Ph. Labbé (1999). Eur Phys J. B. **12**, 497-508. « Structural investigation of a new variety of the low dimensional conductor  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  with  $2m=5+5$ :  $P_4W_{10}O_{38}$  »

- P60 **P. Roussel**, D. Groult, A. Maignan & Ph. Labbé (1999) Chemistry of Materials. **11**, 2049-2056. « *Phase Relations, Crystal Structure and Electron Transport Properties of Phosphate Tungsten Bronzes  $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  ( $A=K, Na$  ;  $m=4, 6$ )* »
- P61 H. Leligny, D. Grebille, **P. Roussel**, Ph. Labbé, M. Hervieu, B. Raveau, J. Tortelier & P. Gougeon (1999). Acta Cryst. B. **55**, 467-483. « *Cluster configurations in the modulated  $EuV_xMo_{8-y}O_{14}$  Crystals* »
- P62 J. Dumas, U. Beierlein, S. Drouard, C. Hess, D. Groult, Ph. Labbé, **P. Roussel**, E. Gomez–Marin & C. Schlenker (1999). J. Solid State Chem. **147**, 320-327. « *Electronic instabilities and localisation effects in the quasi-two dimensional monophosphate tungsten bronzes  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  and  $K_xP_4W_8O_{32}$*  »
- P63 **P. Roussel**, A.C. Masset, B. Domengès, A. Maignan, D. Groult & Ph. Labbé (1998). J. Solid State Chem. **139**, 362-372. « *Characterisation of new lead-based monophosphate tungsten bronzes  $Pb_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  ( $6 \leq m \leq 10$ )* »
- P64 **P. Roussel**, G. Mather, B. Domengès, D. Groult & Ph. Labbé (1998). Acta Cryst. B **54**, 365-375. « *Structural Investigation of  $P_4W_{24}O_{80}$  : a new Monophosphate Tungsten Bronze.* »
- P65 **P. Roussel**, D. Groult, C. Hess, Ph. Labbé & C. Schlenker (1997). J. Phys. : Condensed Matter **9**, 7081-7088. « *Electronic instabilities in the quasi-two-dimensional metallic oxide  $K_xP_4W_8O_{32}$*  »
- P66 **P. Roussel**, Ph. Labbé, D. Groult, B. Domengès, H. Leligny & D. Gréville (1996). J. Solid State Chem. **122**, 281-290. « *Structural study of  $P_4W_{14}O_{50}$ , a new odd member in the series  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$*  »
- P67 B. Domengès, **P. Roussel**, Ph. Labbé & D. Groult (1996). J. Solid State Chem. **127**, 302-307. «  *$(PO_2)_4(WO_3)_{14}$  single crystals of the MPTBp family : a HREM study* »

**Communications avec Actes publiés dans des numéros spéciaux  
de journaux avec comité de lecture (A1→A14)**

- A1 D. Rémiens, M. Detalle, R. Herdier, C. Soyer, G. Wang, D. Jenkins, & **P. Roussel** (2008) Res. Chem. Intermed., **34**(2-3), 201-215 “*PMN-PT thin films grown by*

*sputtering on silicon substrate: influence of the annealing temperature on the physico-chemical and electrical properties of the films*"

- A2 J.P. Wignacourt\*, M. Drache, **P. Roussel** & O. Labidi (2008) Soumis à J. Electron. Mater. "Phase transitions in the  $\text{BiVO}_4\text{-nPbO}$  system: structural – electrical properties relationships", 137th Minerals, Metals & Materials Society Annual Meeting (TMS2008), New Orleans-Louisiana (USA), March 9-13, 2008, oral invité.
- A3 A. Rolle, H. Seymour, **P. Roussel**, A. Rubbens & R.N. Vannier (2008) Soumis à Ionics "Characterization of  $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_{5+x/2}$  oxide ion conductors", 11th Euroconference on Science and Technology of Ionics, Batz-sur-Mer (France), September 9-15th 2007. Oral
- A4 M. Visseaux, P. Zinck, M. Terrier, A. Mortreux & **P. Roussel** (2008), J. Alloys and Compounds **451**, 352-357 "New ionic half-metallocenes of early lanthanides" 6th International Congress on F-Elements ICFE6, Wroclaw (Pologne), 4-9 September 2006. Oral
- A5 **P. Roussel**, M. Kauffmann & O. Mentré (2007), Acta Cryst A **63**, s258 "Magnetic structure of  $\text{Ba}_7\text{Co}_6\text{BrO}_{17}$ " 24th European Crystallographic Meeting (ECM 24), Marrakech (Maroc), 22-27 August 2007. Oral
- A6 M. Detalle, R. Herdier, G.S. Wang, D. Remiens, **P. Roussel** & E. Fribourg-Blanc (2007), Ferroelectrics **351**, 15-24 "Electrostrictive and piezoelectric behaviour of  $\text{PMN-PT}$  thin film" 8th European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD'8), Metz (France), 5-8 September 2006. Oral
- A7 A. Rolle, N.V. Giridharan, **P. Roussel**, F. Abraham & R.N. Vannier (2005) in Solid-State Ionics—2004, edited by Philippe Knauth, Christian Masquelier, Enrico Traversa, and Eric D. Wachsman (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **835**, Warrendale, PA, 2005), nr. K2.4, "Oxide Ion Conduction in Oxygen Rich Doped  $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{5+\delta}$  Brownmillerite". Oral Invité
- A8 L. Tortet, O. Monnereau, **P. Roussel** & P. Conflant (2004) Journal Phys. IV; **118**, 43-50 « Synthesis and characterisation of a new hydrated bismuth (III) oxalate :  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)3,6\text{H}_2\text{O}$ » Rayons X et matière 2003 (RX 2003), Strasbourg, 5-8 décembre 2003. Poster
- A9 **P. Roussel**, E. Quarez, O. Perez & O. Mentré (2004), Acta Cryst. A **60**, s185 "Structural investigation of composite phases  $\text{Ba}_{1+x}[(\text{Na}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3]$  with  $x=2/7, 5/17$

and 1/3" 22nd European Crystallographic Meeting (ECM 22), Budapest (Hongrie), 26-31 août 2004. Poster

A10 **P. Roussel**, R. N. Vannier, M. Anne, G. Nowogrocki & G. Mairesse (2002), Acta Cryst. A **58** (Supplement), c319 "*Anharmonic refinement of -type bimevoxes*" XIX Congress of the International Union of Crystallography, Genève (Suisse), 6-15 août 2002. Poster

A11 H. Steinfink, M. Huve, **P. Roussel** & O. Perez (2002), Acta Cryst. A **58**, c343 "*Crystal structure of  $Bi_2PbMnO_4(PO_4)_2$ , a new solid solution series in the Bi-Pb-Mn-P oxide system*" XIX Congress of the International Union of Crystallography, Genève (Suisse), 6-15 août 2002. Poster

A12 K. Sparta, G. Redhammer, **P. Roussel**, G. Roth & G. Heger (2000), Acta Cryst. A **56**, s395 "*Evidence for a structural phase transition in the quasi-2D spin dimer system  $SrCu_2(BO_3)_2$* " 19<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting ECM19, Nancy (France). 25<sup>th</sup> - 31<sup>st</sup> August 2000. Poster

A13 S. Drouard, P. P. Foury, **P. Roussel**, D. Groult, J. Dumas, J.P. Jouget & C. Schlenker (1999). Synth Met. **103**, 2624-2627, « *Coupled electronic and structural transition in the quasi-two-dimensional conductors  $K_xP_4W_8O_{32}$*  » International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM98), Montpellier (France), 12-18 July 1998. Oral

A14 P. Foury, **P. Roussel**, D. Groult & J.P. Pouget (1999). Synth Met. **103**, 2636-2639,. « *Structural investigations of two varieties of the quasi-2D conductors  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  ( $m=5$ )* » International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM98), Montpellier (France), 12-18 July 1998. Oral

### **Communications avec Actes publiés**

#### **sans comité de lecture (B1→B9)**

B1 S. Guillot\*, S. Beaudet-Savignat, S. Lambert, R.N. Vannier & **P. Roussel** (2008), "*Study of apatite-type lanthanum silicate electrolyte materials*" Proceedings of the 8<sup>th</sup> European SOFC Forum, Lucerne (Suisse), 30 June – 4 July, Oral

B2 C. Périllat-Merceroz\*, G. Gauthier & **P. Roussel** (2007), "*Synthèse et*

*caractérisation de nouveaux matériaux d'anode pour application SOFC: les titanates de strontium substitués au lanthane.*" Textes étendus des Journées annuelles du Groupe Français de la Céramique (GFC2007), Cherbourg, 13-15 mars. Oral

B3 A. Rolle, **P. Roussel**, C. Kongmark, C. Pirovano, R.N. Vannier\* (2007), "*Oxygen diffusion mechanisms in two series of oxide ion conductors: BIMEVOX and Brownmillerite materials*", Proceedings of the 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC): Materials, Science and Technology, Daytona Beach-Florida (USA), 21-26 january. Oral Invité

B4 **P. Roussel\***, M. Kauffmann, N. Tancret & O. Mentré (2006), "*Mise en ordre magnétique dans de nouveaux oxychlorures de baryum-cobalt à valences mixtes*" Textes étendus de la 2ème conférence pluridisciplinaire sur les Matériaux (Matériaux 2006), Dijon, 13-17 novembre. Oral

B5 A. Seifner, D. Gouvea, **P. Roussel\***, A. Rubbens & M.C. Steil (2006), "*Etude par diffusion Raman de nano particules du système (1-x) SnO<sub>2</sub> – x MgO*", Textes étendus de la 2<sup>ème</sup> conférence pluridisciplinaire sur les Matériaux (Matériaux2006), Dijon, 13-17 novembre. Poster

B6 C. Pirovano, A. Rolle, **P. Roussel**, S. Daviero-Minaud & R.N. Vannier\* (2006), "*Caractérisation du transport de l'oxygène dans des électrolytes céramiques de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique*", Textes étendus de la 2ème conférence pluridisciplinaire sur les Matériaux Matériaux2006, Dijon, 13-17 novembre. Oral Invité

B7 S. Dyshlovenko, L. Pawlowski\*, R. Tomaszek, **P. Roussel** & C. Pierlot, (2006) "*Optimization of spray parameters and modelling at plasma spraying of hydroxyapatite coatings*" Proceedings of International Conference of Thermal Spraying ICTS2006, Seattle (USA), 15-17 mai. Oral

B8 S. Dyshlovenko, L. Pawlowski\* & **P. Roussel**, (2005) "*Experimental investigation of influence of plasma spraying operational parameters on properties of hydroxyapatite*" Proceedings of International Conference of Thermal Spraying (ICTS2005), Bâle (Suisse), 02-04 mai. Oral

B9 M. Visseaux, F. Bonnet, F. Bouyer, T. Chenal, A. Mortreux & **P. Roussel**, (2004) "*Lanthanide borohydrides as polymerization catalysts: recent developments*". Proceedings of the 40th International Symposium on Macromolecules: World

Polymer Congress MACRO 2004, Paris, 4-9 juillet. Oral

**Communications Internationales sans actes publiés (I1→I33)**

- I1 O.Mentré\*, M. Kauffmann, G. Ehora, S. Daviero-Minaud, **P. Roussel** & O. Toulemonde "*Rationale magnetism by assembly of building blocks in novel halogeno-cobaltites*", International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (SP SSM2008), Nantes (France), june 29th - july 3rd, 2008, oral invité
- I2 C. Périllat-Merceroz\*, G. Gauthier, **P. Roussel**, O. Mentré, M. Huvé & R. N. Vannier "*Study of the structure properties of titanate perovskite-type structure for SOFC anode material working under methane*" International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (SP SSM2008), Nantes (France), june 29th - july 3rd, 2008, oral
- I3 C. Kinowski, S. Bhaktha, **P. Roussel** & S. Turrell "*Spectroscopic investigations on growth of nanocrystals in sol-gel derived Eu<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> glass ceramic waveguides*" XXI International Conference on Raman Spectroscopy ICORS 2008, Uxbridge-West London (UK), 17th-22nd August, 2008, oral
- I4 Z. Shao, S. Saitzek, R. Desfeux, O. Mentré, **P. Roussel** & F. Abraham "*Characterization of (La,Ti)O<sub>3</sub> thin films grown by the sol-gel route*", European Materials Research Society Spring Meeting (E-MRS 2008), Strasbourg (France), May 26 - 30, 2008, Affiche.
- I5 B. Sieber\*, G. Piret, M. R. Das, S. Szunerits, R. Boukherroub, **P. Roussel**, B. Capoen & H. Elhamzaoui « *Optical properties of ZnO nanorods grown on metallic zinc* », 9th International Workshop on Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (BIAMS 2008), Toledo (Spain), 29 June - 3 July 2008, oral
- I6 **P. Roussel\***, M. Kauffmann & O. Mentré « *Structure, dimensionality and magnetism of new cobalt oxyhalides* », Institut für Kristallographie der RWTH-Aachen (Germany). 11 December 2007. Séminaire invité.
- I7 R.Chitra\*, **P. Roussel** & R.R Choudhury, "*Thiourea:diethyl oxalate(2:1) complex: Single crystal diffraction at 100K*" 52nd DAE (Departement of Atomic Energy) Solid State Physics Symposium (SSPS-2007), Mysore (India), December 27-31,

- 2007, oral.
- I8 N. Bejenari\*, J.P. Wignacourt, M. Lagrenée, **P. Roussel**, F. Capet, A. Gulea & V. Tsapcov, "Synthesis and molecular structure of [3,5-dichloro-salicylidene-thio-semicarbazido (2-)]-dimethyl-formamide-copper dimethyl-formamide-solvated and cathena poly-[3,5-dichloro-salicylidene-thio-semicarbazido(2-)] -dimethyl -sulfoxide-copper (II)." 2nd International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova "Achievements and Perspectives of Modern Chemistry", Chisinau (Moldavia), 1-3 october 2007, oral.
- I9 A. Rolle\*, S. Daviero-Minaud, **P. Roussel**, A. Rubbens & R. N. Vannier, "Structure of  $Ba_2In_{2-x}V_xO_{5+x}$  phases: complementarity of diffraction, Raman and absorption technique", 16th International Conference on Solid State Ionics (SSI 16), Shangai (China), 1-6 July 2007, oral.
- I10O. Mentré\*, M. Kauffmann, G. Ehora, S. Daviero-Minaud, F. Abraham & **P. Roussel**, "Structure and Magnetism of New Cobalt Oxides and Oxy-halides" 11th European Conference on Solid State Chemistry (ECSSC XI), Caen (France), 11-13 September 2007, oral.
- I11A. Rolle\*, **P. Roussel** & R.N. Vannier, " $Ba_2In_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$  oxide ion conductors: structure, conductivity, oxygen migration" Workshop on Ion dynamics and relaxation in ion conducting disordered solids, Le Mans (France), 26-29 Mars 2007, oral
- I12A. Rolle\*, C. Fischer, **P. Roussel**, S. Daviero-Minaud, M.S. Islam & R.N. Vannier, "Indium substitution and oxygen diffusion mechanisms in  $Ba_2In_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$  (Me=Sn, V, Nb, Ta, W, Mo) oxide ion conductor", RSC Solid State Chemistry Group's Annual Christmas Meeting, Guilford (Royaume Uni), 19-20 décembre 2006, poster
- I13N. Lecerf\*; A. Quinqueneau, R. Bredesen, G. Nowogrocki & **P. Roussel**, "Sol-Gel and Hydrothermal Synthesis of Nano Scaled  $Gd_2O_3$  Oxide from a New Molecular Precursor " Materials Science & Technology MS&T'06, Cincinatti (USA), 15-19 octobre 2006, oral.
- I14M. Kauffmann\*, G. Ehora, S. Minaud, O. Mentré & **P. Roussel**, "Structural polymorphism and properties of new mixed valence cobalt oxyhalides" 5th International Conference on Inorganic Materials, Ljubljana (Slovenia), 23-26 September 2006, affiche.

- I15N. Popa\*, **P. Roussel**, J.-P. Wignacourt, I. Bulimestru & A. Gulea, "New heteropolynuclear Bi-Sm and Bi-Ho complexes with ethylenediaminetetraacetic acid". XV-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry (PMSCS-XV). Chisinau (Moldavie), 27 septembre-1 octobre 2006, oral.
- I16A. Rolle\*, C.A.J. Fisher, **P. Roussel**, S. Daviero-Minaud, M.S. Islam & R.N. Vannier, "Atomic transport and defects in  $Ba_2In_2O_5$ -based oxide ion conductors" RSC Faraday Discussion 134 : Atomic Transport and Defect Phenomena in Solids, University of Surrey Guildford (UK), 10-12 July 2006, affiche.
- I17 **P. Roussel\***, (2005) "  $Ba_6Co_6ClO_{16-\square}$  : a barium cobalt oxychloride with an hexagonal perovskite-like structure ", National Chemical Laboratory, Pune (Inde), 20 juillet 2005, Séminaire invité.
- I18 **P. Roussel\***, (2005) "What about anharmonicity in ionic conductors", Indian Institute of Sciences, Bangalore (Inde), 18 juillet 2005, Séminaire invité.
- I19 **P. Roussel\***, (2005) "What about anharmonicity in ionic conductors", Bhabha Atomic Research Center (BARC), Mumbai (Inde), 21 juillet 2005, Séminaire invité.
- I20A. Rolle\*, C.A.J. Fisher, **P. Roussel**, M.S. Islam & R.N. Vannier, "Doped  $Ba_2In_2O_5$  brownmillerite: structural, computer modelling and electrochemical studies", International Conference on Solid State Ionics SSI-15, Baden-Baden (Allemagne), 17-22 juillet 2005 (Young Scientist Award), oral.
- I21 **P. Roussel\***, (2005) " $Ba_6Co_6ClO_{16-\delta}$  : a barium cobalt oxychloride with an hexagonal perovskite-like structure" Institut für Anorganische Chemie, Université de Vienne (Autriche), 12 mai 2005, Séminaire invité
- I22M. Rivenet\*, N. Vigier, **P. Roussel** & F. Abraham, (2005) « New layered uranyl-vanadates organic-inorganic hybrids » 35<sup>èmes</sup> Journées des Actinides (JdA35), Baden/Wien (Autriche), 23-26 Avril 2005, oral.
- I23 **P. Roussel\***, (2005) "What about anharmonicity in ionic conductors", Institute of Physics, Academy Of Sciences of the Czech Republic, Praha (République Tchèque), 19 avril 2005, Séminaire invité
- I24A. Rolle\*, N.V. Giridharan, **P. Roussel**, F. Abraham & R.N. Vannier, (2004) "Electrolytes derived from  $Ba_2In_2O_5$  : structure, defects, conductivity", Séminaire invité, Guilford (UK), 5 novembre 2004, oral.

- I25N. Tancret\*, **P. Roussel**, O. Mentré & F. Abraham, (2004) "*New  $Ba_6Co_6ClO_{16}$  oxychloride with perovskite-related structure*", Solid State Chemistry 2004 (SSC2004), Prague (Rep. Tchèque), 12-17 septembre, oral.
- I26K. Sparta\*, G. Redhammer, **P. Roussel**, G. Roth & G. Heger (2001). "*Struktureller Phasenübergang im quasi zweidimensionalen  $SrCu_2(BO_3)_2$* " 9. Jahrestagung der Deutsche Gesellschaft für Kristallographie DGK20001, Bayreuth (Germany). March 12-15 2001. Affiche
- I27K. Sparta\*, G. Redhammer, **P. Roussel**, G. Roth & G. Heger (2000) "*Evidence for a Structural Phase Transition in the Quasi-2D Spin Dimer System  $SrCu_2(BO_3)_2$* " DFG meeting, Walberberg (Germany). November 6-7th 2000. Affiche
- I28B. Domengès, **P. Roussel\*** & P. Foury (2000) "*Structural investigation of MPTBh crystals by electron diffraction and X-ray diffuse scattering*". 8. Jahrestagung der Deutsche Gesellschaft für Kristallographie DGK2000, Aachen (Allemagne) 13-16 mars 2000. Oral invité.
- I29S. Drouard, C. Schlenker, J. Dumas\*, **P. Roussel**, D. Groult, Ph. Labbé, O. Perez & P. Foury (2000). "*Electronic instabilities in the quasi two-dimensional conductors  $K_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  ( $m=4$  and  $m=6$ )*". Congress of the European Physical Society. Montreux (Suisse) 13-17 mars 2000. Oral
- I30 **P. Roussel\*** (1999) "*Structural studies of monophosphate tungsten bronzes : modulations and charge density wave phenomenon*" Institut für Kristallographie der RWTH-Aachen (Germany). novembre 1999. Séminaire invité.
- I31 Ph. Labbé\*, **P. Roussel** & D. Groult (1999). « *Structural aspects of the low-dimensional conductors  $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ : respective roles of the thickness parameter  $m$  and of the inserted A cation* » German-French Workshop on Reduced dimensionality and electronic correlations in non-cuprate transition metal oxides and bronzes, Freiburg (Allemagne) 1999. Oral invitée.
- I32D. Groult\*, **P. Roussel** & Ph. Labbé (1999). « *Phase relations between DPTBh, MPTBh and MPTBp  $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  ( $A=K, Na; m=4,6$ ) low-dimensional conductors* ». German-French Workshop on Reduced dimensionality and electronic correlations in non-cuprate transition metal oxides and bronzes. Freiburg (Allemagne) 1999. Affiche.
- I33U. Beierlein, S. Drouard, J. Dumas, C. Schlenker\*, D. Groult, Ph. Labbé, **P. Roussel**, G. Bonfait & M. Grenblatt (1999). « *Transport properties and charge*

*density wave instabilities of the quasi-2D monophosphate tungsten bronzes  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  and  $K_xP_4W_8O_{32}$*  ». German-French Workshop on Reduced dimensionality and electronic correlations in non-cuprate transition metal oxides and bronzes, Freiburg (Allemagne) 1999. Oral

### **Communications Nationales sans actes publiés (N1→N27)**

- N1 A. Rolle, C. Pirovano, **P. Roussel**, R.N. Vannier\*, "*Transport de l'oxygène dans des céramiques conductrices par ions oxyde*" 150 ans de la Société Française de Chimie : Chimie du Futur, Futur de la Chimie Congrès (SFC07), Paris, 16-18 juillet 2007, oral.
- N2 A. Rolle\*, **P. Roussel**, S. Daviero-Minaud & R.N. Vannier, "*Nouvelles phases dérivées de  $Ba_2In_2O_5$ : compréhension des mécanismes de substitution et de diffusion des ions oxyde*" 15èmes Journées de la Diffusion Neutronique (JDN15), Maubuisson, 10-16 mai 2007, oral.
- N3 M. Kauffmann\*, O. Mentré & **P. Roussel**, "*Mise en ordre magnétique dans  $Ba_6Co_6ClO_{16}$* " Colloque de l'Association Française de Cristallographie AFC2006, Toulouse, 10-13 juillet 2006, oral.
- N4 A. Tomas\*, **P. Roussel**, J.C. Daran, E. Bourlès, R. Alvès de Souza & I. Artaud, "*Trapping of thiosulfinate with Ni(II) salt after alkaline cleavage of the S(O) - bond*" Colloque de l'Association Française de Cristallographie AFC2006, Toulouse, 10-13 juillet 2006, affiche.
- N5 M. Kauffmann\*, O. Mentré, N. Tancret, F. Abraham & **P. Roussel**, "*Polymorphisme et propriétés physiques de nouveaux oxyhalogénures de cobalt à valence mixte*" Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs JNEOJC2006, Villeuneuve d'Ascq, 13-14 avril 2006, oral.
- N6 M. Kauffmann\*, O. Mentré, A. Legris, N. Tancret, F. Abraham & **P. Roussel**, "*Mise en ordre magnétique dans un nouvel oxychlorure de cobalt: analyse par diffraction neutronique et calculs DFT*". 3ème rencontres scientifiques Soleil-LLB, Diffraction des Poudres, Saint Aubin (France), 01-03 mars 2006, affiche
- N7 O. Labidi\*, **P. Roussel**, M. Drache & J.P. Wignacourt, "*Ordre cationique et conductivité ionique dans des surstructures de type fluorine ( $\delta$ - $Bi_2O_3$ )*", 6ème

- colloque RX et Matière 2006 (RX2006), Limoges (France), 20-23 février, affiche.
- N8 M. Kauffmann\*, **P. Roussel**, N. Tancret, O. Mentré & F. Abraham, "*Structures nucléaire et magnétique d'un nouvel oxychlorure de cobalt de type perovskite hexagonale :  $Ba_6Co_6ClO_{16}$* " Symposium Sigma-Aldrich des Jeunes Chimistes (SAJEC2005), Villeneuve d'Ascq (France), 17-19 octobre, affiche
- N9 O. Labidi\*, M. Drache, J.P. Wignacourt & **P. Roussel**, "*Ordre cationique dans des structures type fluorine*", Symposium Sigma-Aldrich des Jeunes Chimistes (SAJEC2005), Villeneuve d'Ascq (France), 17-19 octobre, oral
- N10 M. Detalle\*, G.S. Wang, **P. Roussel**, E. Fribourg-Blanc, E. Dogheche, E. Cattan & D. Rèmes, (2005) "*Etudes de couches minces de PMN-PT déposées par pulvérisation cathodique sur  $Pt/TiO_x/Si/SiO_2$  et  $LaNiO_3/SiO_2/Si$* ", Journée Couches Minces Ferroélectriques 2005, Nantes, 8-9 septembre 2005. Oral
- N11 A. Rolle, **P. Roussel**, S. Minaud & R.N. Vannier\*, "*Mécanismes de substitution et chemins préférentiels de diffusion des ions oxide dans la brownmillerite  $Ba_2In_2O_5$  : Apport de la diffraction de neutrons et des techniques d'absorption X*", GDR IT SOFC700, Nancy (France), 05-07 octobre 2005, oral.
- N12 M. Kauffman\*, N. Tancret, **P. Roussel**, O. Mentré & F. Abraham, (2005) " *$Ba_6Co_6ClO_{16}$ : a new barium cobalt oxychloride with an hexagonal perovskite-like structure*". JNEJC 2005 (2<sup>èmes</sup> Journées Nord Européenne des Jeunes Chercheurs), Villeneuve d'Ascq, 16-17 mars 2005. Oral
- N13 O. Labidi\*, J.P. Wignacourt, **P. Roussel**, M. Drache & P. Conflant, (2005) « *Détermination structurale des composés  $PbBiXO_5$  ( $X=V, P, As$ )* ». JNEJC 2005 (2<sup>èmes</sup> Journées Nord Européenne des Jeunes Chercheurs), Villeneuve d'Ascq, 16-17 mars 2005. Oral
- N14 N. Ponweiser, M. Drache\*, P. Conflant, **P. Roussel** & J.P. Wignacourt, (2005) « *Recherche de nouvelles phases conductrices à base de lanthanide, isostructurales de  $Bi_2O_3$*  ». JNEJC 2005 (2<sup>èmes</sup> Journées Nord Européenne des Jeunes Chercheurs), Villeneuve d'Ascq, 16-17 mars 2005. Affiche
- N15 A. Rolle\*, **P. Roussel**, F. Abraham & R.N. Vannier, (2005) "*Investigation of the conduction behaviour in cation-doped  $Ba_2In_2O_5$*  », JNEJC 2005 (2<sup>èmes</sup> Journées Nord Européenne des Jeunes Chercheurs), Villeneuve d'Ascq, 24-25 mars 2005. Oral
- N16 A. Rolle\*, N.V. Giridharan, **P. Roussel**, F. Abraham & R.N. Vannier, (2004)

- "Electrolytes dérivés de  $Ba_2In_2O_5$  : structure, défauts, conductivité", GDR IT SOFC700, Arcachon (France), 20-22 octobre 2004, oral.
- N17 O. Labidi\*, J.P. Wignacourt, **P. Roussel**, M. Drache & P. Conflant (2004) "Phase stabilization through cationic substitutions in Bismuth Lead oxyvanadates". JNEJC 2004 (1<sup>ères</sup> Journées Nord Européenne des Jeunes Chercheurs), Villeneuve d'Ascq, 16-17 mars 2004. Oral
- N18 L. Tortet\*, O. Monnereau, **P. Roussel** & P. Conflant (2003). "Synthesis and Characterisation of new hydrated Bismuth (III) Oxalates". Colloque Rayons X et matière RX 2003, Strasbourg, 5-8 décembre 2003. Affiche
- N19 O. Labidi\*, J.P. Wignacourt, **P. Roussel**, M. Drache & P. Conflant (2003) "Modulation des transitions de phases  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \delta$  dans la solution solide  $Pb_2BiV_{1-x}M_xO_{6-y}$  ( $M=P, Mn$  ou  $Cr$ )". Colloque de l'Association Française de Cristallographie AFC 2003, Caen, 7-10 juillet 2003. Affiche
- N20 O. Labidi\*, J.P. Wignacourt, **P. Roussel**, M. Drache & P. Conflant (2003) "Modulation des transitions de phases  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \delta$  dans la solution solide  $Pb_2BiV_{1-x}M_xO_{6-y}$  ( $M=P, Mn$  ou  $Cr$ )". 7<sup>èmes</sup> Journées des Jeunes Chercheurs (SFC), Lille, 6 février 2003. Affiche
- N21 E. Quarez\*, M. Huvé, O. Mentré, **P. Roussel** & F. Abraham (2001) "Caractérisation et affinement structural d'une macle polysynthétique dans  $Ba_2NaNi_3O_6$  ( $M=Ni, Cu$ ).". Colloque de l'Association Française de Cristallographie AFC2001, Orsay, 3-6 juillet 2001. Affiche
- N22 E. Quarez\*, M. Huvé, O. Mentré, **P. Roussel** & F. Abraham (2000) "Caractérisation d'une macle polysynthétique dans  $Ba_2NaNi_3O_6$ ". 5<sup>èmes</sup> Journées des Jeunes Chercheurs (SFC), Lille, 30 Novembre 2000. Affiche
- N23 S. Drouard, C. Schlenker, J. Dumas, **P. Roussel**, D. Groult, Ph. Labbé, O. Perez & P. Foury "Instabilités électroniques dans les conducteurs quasi-bidimensionnels  $KxP4W8O32$ ". GDR Oxydes à Propriétés Remarquables Ordre de spins, ordre de charge et phénomènes coopératifs. Aussois 13-15 Septembre 2000. Affiche
- N24 P. Foury-Leylekian\*, **P. Roussel**, D. Groult & J.P. Pouget (2000) "Les propriétés structurales des bronzes de tungstène monophosphatés  $(PO_2)_4(WO_3)_2m$ ". GDR Oxydes à Propriétés Remarquables Ordre de spins, ordre de charge et phénomènes coopératifs. Aussois 13-15 Septembre 2000. Oral

- N25 U. Beierlein\*, S. Drouard, J. Dumas, C. Schlenker, **P. Roussel**, D. Groult & Ph. Labbé "*Instabilités d'onde de densité de charge et transport quantique dans les conducteurs quasi-bidimensionnels  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ ,  $m=5$* " GDR Oxydes à Propriétés Remarquables Ordre de spins, ordre de charge et phénomènes coopératifs. Aussois 13-15 Septembre 2000. Oral
- N26 U. Beierlein, S. Drouard, C. Hess, J. Dumas, C. Schlenker, D. Groult, Ph. Labbé, **P. Roussel** & G. Bonfait (1999) "*Propriétés de transport des bronzes monophosphates de tungstène quasi-bidimensionnels*" GDR Oxydes à Propriétés Remarquables Ordre de spins, ordre de charge et phénomènes coopératifs. Orsay 24-26 mars 1999. Oral
- N27 P. Foury, J.P. Pouget, **P. Roussel** & D. Groult "*Les propriétés structurales des bronzes de tungstène monophosphatés  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  et  $Ax(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$* ." GDR Oxydes à Propriétés Remarquables Ordre de spins, ordre de charge et phénomènes coopératifs. Orsay 24-26 mars 1999. Oral