

# UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences, Technologie, Santé

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface

Année : 2006

N° 18-2006

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

en Science des Matériaux

Présentée et soutenue par

Jenny TELLIER

le 16 mai 2006

Sur les phases d'Aurivillius : études structurales et  
transitions de phases

Directeurs de Thèse : Danièle MERCURIO – Philippe BOULLAY

Rapporteurs : J. GALY	Directeur de Recherche émérite, CEMES, Toulouse
D. GREBILLE	Professeur, CRISMAT, Caen
Examineurs : J. F. BAUMARD	Professeur, ENSCI, Limoges
P. BOULLAY	Chargé de Recherche CNRS, CRISMAT, Caen
D. MERCURIO	Professeur émérite, Université de Limoges
J.M. PEREZ-MATO	Professeur, Université du Pays Basque
Invités : B. FRIT	Professeur honoraire, Université de Limoges
J. ZUNIGA	Professeur, Université du Pays Basque



*Dédicace :*

*A ma petite mère, ma famille, Jean François et Fafou*

*..... à Bidule et Dolorès*

*Les enfants seuls savent ce qu'ils cherchent.*

*Antoine de Saint-Exupéry  
Extrait de *Le petit prince**

*Bacchanale infernale, mal à l'encéphale*

*Extrait de *Petit précis de cuisine elfique**

## *Remerciements*

*Je tiens tout d'abord à remercier Jean François Baumard de m'avoir accueilli dans son laboratoire au sein de l'équipe organisation structurale multiéchelle des matériaux successivement dirigée par Alain Dauger et René Guinebretière. M'avoir donné un accès au matériel du laboratoire m'a permis de m'initier à un nombre conséquent de techniques expérimentales.*

*Je m'incline respectueusement devant mes chefs vénérés, Danièle Mercurio et Philippe Boullay, qui ont eu la patience de me supporter tout au long de mon DEA, et qui n'ont pourtant pas hésité à m'accueillir en thèse. Toute la bière d'abbaye et le pineau du monde ne suffiraient pas à exprimer ma gratitude.*

*Merci à Jean Galy et Dominique Gréville pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, et à Danièle Mercurio, Philippe Boullay, Jean François Baumard, Bernard Frit, Juan Manuel Perez Mato et Javier Zuniga qui l'ont jugé, de près ou de loin.*

*Je remercie aussi Michel Manier qui fut un tuteur pédagogique très efficace pendant ces 3 ans de monitorat, et tous ceux qui m'ont prodigué leurs conseils pour que mes heures d'enseignement se passent de la manière la plus agréable possible.*

*Je ne saurai remercier suffisamment tous les membres du laboratoire qui ont partagé avec moi leurs compétences, leurs intuitions et leurs croissants matinaux dans le but de parfaire ma formation et ma sociabilité. Merci en particulier à Jean Pierre (maître vénéré de Fabien et grand spécialiste bordelais, mes hommages...), PThomas, Pierre, Pascal, Valérie, Pestou, Dorra et Gisèle. Je remercie aussi Manuel et Javier qui m'ont accueilli à plusieurs reprises dans leur laboratoire de physique de la matière condensée à Bilbao pour un point de vue différent sur ce travail. Transitions de phase et tapas resteront des morceaux particulièrement savoureux de cette thèse.*

*J'exprime toute ma gratitude à Carsten Paulmann de Hasylab à Hambourg et Pascal Roussel de Lille qui m'ont permis d'obtenir des résultats complémentaires sur les expériences en température. Leur gentillesse et leur disponibilité fut un réel plaisir, que les expériences aient bien ou mal tourné.*

*Je salue amicalement les thésards et postdocs qui ont rendu ces quelques années très agréables et ont permis d'égayer journées, soirées et quelques week-ends. L'animation des bars et barneques a été assurée avec brio par Nicolas, Carine, Richard, Matthieu, Olivier, Vincent, Andreja, Tadej, Marko, Min, Manu, Bob, Eric, Nini, Karine et les autres. Merci d'avoir au moins fait semblant de rire à mes blagues plus ou moins bien inspirées.*

*Mention spéciale pour les locataires du bureau, même si leur nom a déjà été cité. Carine, notre modèle à tous, la mode à l'état brut et le sourire en plus. Richard, chef de clan et futur papa du bureau. . . sois fort, ne pleure pas ! Matthieu, que dire, deux t, un h, tout ce qu'il faut là où il faut. Aux percussions, Olivier, future star, va reléguer Muse aux oubliettes. Et Fafou, celui qui chante et qui rit très fort pour nous mettre tous en joie.*

*Je remercie le père Louis de Romanet et l'ensemble des chanoines de Chancelade pour les méditations dominicales, discussions amicales et agapes, avec intermède musical.*

*Je n'oublie pas Armistead Maupin et Robert Merle qui ont fourni une part non négligeable de mes lectures (Bengt Aurivillius et ses disciples aussi, bien sur. . .). J'espère que les auteurs, morts ou vivants, qui ne sont pas cités dans ce paragraphe ne m'en tiendront pas rigueur.*

*Et je garde pour la bonne bouche mes parents préférés, soutien moral, affectif et financier, ma vermine de sœur et ses fabuleux gâteaux au chocolat. Sans oublier bien sûr mon cher et tendre Jean-François qui me supporte et me réchauffe le cœur ainsi que mes amis. Merci Fabien, toi qui porte ta croix tous les jours sans jamais perdre le sourire, arbitre des élégances et jeune complice, et Antoine, pianiste virtuose, hôte des douces soirées razacoises et distributeur de raclettes infatigable. Et vive le fabuleux clan thibérien et leur amitié de longue date. Un jour, nous serons les maîtres du monde. . .*



# Table des matières

Remerciements .....	4
Introduction .....	13
Partie I : Généralités .....	17
1 - Structure des phases d'Aurivillius .....	17
1.1 - Structure des termes simples.....	17
1.1.1 - Intercroissance « fluorine – perovskite » .....	17
a - Structure perovskite .....	18
b - Structure fluorine (CaF <sub>2</sub> ).....	19
c - Intercroissance des deux phases.....	19
1.1.2 - Perovskites déficitaires en cations B.....	22
1.2 - Structure des termes mixtes d'Aurivillius.....	25
2 - Cristallochimie .....	26
2.1 - Maille prototype – groupes d'espace, paramètres de maille.....	26
2.2 - Facteur de Goldschmidt .....	28
2.3 - Valence électrostatique .....	29
3 - Les matériaux ferroélectriques.....	30
3.1 - Symétrie et polarisation .....	30
3.2 - La ferroélectricité.....	31
3.2.1 - Les matériaux ferroélectriques.....	31
3.2.2 - Domaines ferroélectriques, cycle d'hystérésis.....	32
3.3 - Ferroélectricité et transitions de phases .....	34
3.3.1 - Ferroélectricité et comportement en température .....	34
3.3.2 - Thermodynamique des transitions de phases.....	35
3.3.3 - Paramètre d'ordre et symétrie .....	36
3.3.4 - Dynamique d'une transition structurale.....	37
3.3.5 - Détermination de l'ordre de la transition .....	38
a - Cas d'une transition de premier ordre .....	39
b - Cas d'une transition du deuxième ordre .....	40

3.4 - Les ferroélectriques dits « relaxeurs » .....	41
3.5 - Propriétés ferroélectriques des phases d'Aurivillius.....	43
Partie II : Préparation des phases d'Aurivillius et méthodes d'analyse structurale .....	45
1 - Synthèse des phases d'Aurivillius .....	45
1.1 - Echantillons pulvérulents.....	46
1.1.1 - Synthèse par voie solide.....	46
1.1.2 - Synthèse en sels fondus .....	46
1.1.3 - Pureté des échantillons, la chambre Guinier.....	47
1.1.4 - Morphologie des poudres.....	49
1.2 - Synthèse des monocristaux .....	50
2 - Sélection des monocristaux par microscopie optique.....	50
2.1 - Propagation de la lumière dans un milieu cristallisé .....	51
2.1.1 - Indice de réfraction .....	51
2.1.2 - Notions d'optique cristalline.....	52
2.1.3 - Biréfringence et teintes de polarisation.....	53
2.2 - Microscopie optique en lumière polarisée .....	54
2.2.1 - Microscope.....	54
2.2.2 - Choix des monocristaux.....	57
2.2.3 - Observation en température .....	58
3 - Analyses structurales .....	58
3.1 - Diffractomètre pour échantillons pulvérulents .....	59
3.1.1 - Production du faisceau incident : source de rayons X .....	59
3.1.2 - Filtres et monochromateurs.....	60
3.1.3 - Le diffractomètre pour échantillons polycristallins .....	61
3.2 - Affinement de Rietveld [92] .....	63
3.2.1 - Fonctions de profil des raies .....	63
3.2.2 - Affinement structural .....	65
3.2.3 - Stratégies d'affinement .....	67
3.3 - Le diffractomètre pour monocristaux .....	67
3.4 - Affinement à partir de données obtenues sur monocristal [99] .....	71
3.4.1 - Mesure de l'intensité.....	71
3.4.2 - Bruit de fond .....	72

3.4.3 - Réduction des données.....	72
a - Facteur de Lorentz.....	72
b - Facteur de polarisation.....	73
c - Correction d'absorption.....	73
3.4.4 - Détermination de la structure.....	75
a - Le problème de phase.....	75
b - Méthodes directe et de Patterson.....	75
c - Affinement de la structure.....	76
Partie III : Les phases d'Aurivillius à comportement ferroélectrique et relaxeur : étude structurale à température ambiante.....	79
1 - Etude structurale sur monocristal de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ et $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .....	80
1.1 - Affinements de structures.....	80
1.1.1 - Etude structurale de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , ferroélectrique classique.....	80
a - Choix du groupe d'espace.....	82
b - Modèle de départ.....	83
c - Stratégie d'affinement.....	83
d - Résultat de l'affinement.....	84
1.1.2 - Etude structurale de $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , relaxeur.....	88
a - Choix du groupe d'espace.....	89
b - Stratégie d'affinement.....	93
c - Résultat de l'affinement.....	94
1.2 - Analyse comparative des deux structures.....	98
1.3 - Conclusion.....	100
2 - Etude structurale classique sur échantillons polycristallins de $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ et $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .....	102
2.1 - Propriétés diélectriques des composés.....	102
2.2 - Méthodologie utilisée.....	105
2.3 - Substitution sur le site A, composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .....	106
2.3.1 - Stratégie d'affinement.....	106
2.3.2 - Résultats des affinements.....	108
2.4 - Substitution sur les sites A et B, composition $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ .....	112
2.4.1 - Stratégie d'affinement.....	112

2.4.2 - Résultats des affinements.....	112
2.5 - Discussion.....	117
2.5.1 - Une évolution générale attendue.....	117
2.5.2 - ...et un incident marquant.....	120
2.6 - Conclusion.....	123
3 - Etude structurale 3+1D des phases du système pseudo binaire $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ sur échantillon polycristallin.....	125
3.1 - Synthèse et propriétés diélectriques des phases.....	126
3.2 - Etude par microscopie électronique en transmission.....	128
3.3 - Modélisation 3+1D – Utilisation du formalisme des groupes de super-espace.....	131
3.3.1 - Le modèle 3D en couches.....	131
3.3.2 - Le modèle 3+1D.....	134
3.3.3 - Indexation des réflexions dans l'espace 3+1D.....	140
3.4 - Affinement 4D des phases du pseudo binaire $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ .....	142
3.4.1 - Stratégie d'affinement.....	142
3.4.2 - Résultats obtenus.....	143
3.4.3 - Description des structures.....	149
3.5 - Apport de la représentation 3+1D.....	158
3.6 - Conclusion.....	160
4 - Discussion générale.....	161
4.1 - Aspects structuraux.....	161
4.2 - Aspects microstructuraux.....	170
4.2.1 - Inhomogénéité et fluctuation de composition.....	171
4.2.2 - Défauts microstructuraux dans les relaxeurs.....	172
a - Le micro-maclage.....	173
b - Les cisaillements.....	174
c - Des clusters ?.....	177
Partie IV : Etude de transitions de phases.....	180
1 - Structure cristalline et symétrie dans les transitions de phases.....	182
2 - Nature et ordre des transitions de phases.....	186
2.1 - Calorimétrie différentielle à balayage et spectroscopie d'impédance.....	186
2.1.1 - La calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	186

2.1.2 - Spectroscopie d'impédance .....	187
2.2 - Résultats .....	188
2.2.1 - $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , deux termes simples connus.....	188
2.2.2 - $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , un composé ferroélectrique normal .....	191
2.2.3 - $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , un composé relaxeur .....	193
2.2.4 - Composés du pseudo binaire $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ .....	195
2.3 - Conclusion .....	196
3 - Etude complémentaire par spectrométrie Raman, microscopie optique et thermodiffraction.....	197
3.1 - Spectroscopie Raman à température variable .....	197
3.1.1 - Résultats .....	198
a - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .....	198
b - $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ et $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ .....	198
c - $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .....	202
3.1.2 - Conclusion .....	203
3.2 - Microscopie optique en lumière polarisée .....	203
3.2.1 - Résultats .....	203
3.2.2 - Comparaison avec la thermodiffraction sur poudre.....	208
4 - Caractérisation des changements de symétrie au cours d'une transition de phase .....	210
4.1 - Principe de la méthode.....	212
4.2 - Montage du cristal.....	214
4.3 - Collecte des données.....	214
4.4 - Résultats.....	216
4.5 - Conclusion .....	223
Conclusion.....	225
Annexes.....	229
Bibliographie.....	254



## Introduction

En 1949, B. Aurivillius [1-3] a découvert, avec  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , le premier membre d'une vaste famille de composés à base de bismuth dont la composition générale est  $\text{Bi}_2\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+3}$ . Depuis, ces composés sont connus sous le nom générique de « phases d'Aurivillius ». De nombreux membres de cette famille ont été synthétisés par Smolenski *et al.* [4] et Subbarao [5, 6], le plus connu à ce jour restant la composition  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [2, 7]. Depuis leur découverte, les phases d'Aurivillius n'ont cessé d'être étudiées notamment pour leurs propriétés ferroélectriques. Leurs constantes piézoélectriques [8], ainsi que leur résistance à la fatigue élevée [9] font de ces matériaux des candidats probables pour le remplacement des perovskites à base de plomb telles que les titano-zirconates de plomb (PZT) et mangano-niobates de plomb (PMN). En effet, des directives européennes récentes visent à limiter au maximum l'usage du plomb dans les matériaux [10, 11]. Le domaine des couches minces est ainsi l'objet d'un nombre important de travaux étant donné l'intérêt technologique que présentent ces composés [12-22] pour une utilisation potentielle en tant que mémoire non volatile (FeRAM) [23].

Malgré le nombre important d'études structurales et électriques consacrés aux phases d'Aurivillius, les relations « structure- propriétés » n'ont été que rarement abordées [24-29]. De plus, pour certaines d'entre elles un comportement « relaxeur » se substitue au classique comportement « ferroélectrique » qui caractérise ces phases à température ambiante. Ce phénomène, encore mal élucidé, ainsi que, de façon plus générale, l'analyse cristallographique de la transition de phase à la température de Curie  $T_C$  [27, 30] ont été jusqu'alors peu étudiés pour les phases d'Aurivillius.

C'est dans ce contexte -en pleine évolution en raison de l'intérêt croissant qu'il suscite au sein de la communauté scientifique - que s'inscrit ce travail de thèse.

Il s'est agi tout d'abord - à partir de l'analyse des structures cristallines des phases d'Aurivillius à température ambiante - de mettre en évidence l'origine du changement de

comportement diélectrique (ferroélectrique-relaxeur) dans ces phases, puis d'apporter une contribution à l'étude de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique.

Dans les deux premières parties du mémoire, de brefs rappels sur la cristallographie des phases d'Aurivillius, la théorie de la ferroélectricité et des transitions de phases, ainsi que sur les techniques de préparation des échantillons et les méthodes d'affinements de structure apporteront les bases nécessaires à la compréhension de ce travail.

La troisième partie concerne l'étude des changements structuraux liés à la modification de comportement diélectrique dans les phases d'Aurivillius. Il s'agira à partir d'affinements structuraux par diffraction des rayons X d'analyser les différences structurales observées entre des phases ferroélectriques et des phases à comportement relaxeur. Cette partie débutera par une étude structurale sur monocristaux des phases isotypes  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (ferroélectrique) et  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (relaxeur). Elle se poursuivra par l'analyse structurale sur échantillons pulvérulents de membres de deux solutions solides,  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  et  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , au sein desquelles le comportement diélectrique change avec la composition chimique. Une modélisation globale de ces phases à l'aide du formalisme des groupes de super-espace sera utilisée pour l'affinement des structures des différentes phases du système  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Elle permettra de comparer les structures des différentes phases pour lesquelles le comportement diélectrique est modifié. Une discussion générale, étayée par une étude de l'ordre local par MEHR, permettra de dégager les aspects structuraux pouvant être mis en relation avec le phénomène de relaxation diélectrique de ces phases.

La dernière partie de ce mémoire est une contribution à l'étude de la transition de phase ferroélectrique - paraélectrique visant à mieux comprendre les mécanismes structuraux qui la régissent. Dans cette optique une étude préliminaire (calorimétrie différentielle à balayage et spectroscopie d'impédance) permettra d'établir l'ordre de la transition pour les composés sélectionnés. Par la suite, des méthodes classiques (thermodiffraction sur échantillon pulvérulent, spectroscopie Raman en fonction de la température) ou moins usitées (microscopie optique en lumière polarisée) seront mises en œuvre pour suivre en continu les transformations subies par la maille, tant au niveau de la métrique que des liaisons interatomiques. Enfin, une méthode originale, basée sur l'évolution des intensités diffractées en relation avec les changements de symétrie mis en jeu au cours de la transition (relations

groupes / sous-groupes entre les groupes d'espace à température ambiante et haute température) sera testée. Cette problématique a été abordée en collaboration avec le groupe de physiciens du solide du Département de la Matière Condensée de l'Université du Pays Basque à Bilbao qui a mené des travaux théoriques parallèlement aux études expérimentales abordées dans cette thèse.

Une conclusion générale visant à dégager les principaux résultats obtenus et les perspectives clôturera ce mémoire.



# *Partie I : Généralités*

Cette partie a pour but de fournir les informations nécessaires aux études structurales des phases d'Aurivillius dans le but de relier leurs structures à leurs propriétés diélectriques et à leur comportement en fonction de la température. La description des structures, les propriétés cristallographiques et les principes de l'étude des transitions de phases seront particulièrement détaillés.

## **1 - Structure des phases d'Aurivillius**

### **1.1 - Structure des termes simples**

Deux descriptions différentes de la structure des phases d'Aurivillius peuvent être proposées. L'une, utilisée classiquement, repose sur l'intercroissance de couches fluorine et de blocs perovskite. L'autre, proposée dans le cadre de ce travail, la décrit comme une structure perovskite déficitaire en cations B.

#### 1.1.1 - Intercroissance « fluorine – perovskite »

La description classique dite « en blocs » a été la première donnée par les cristallographes [1-3] et est communément adoptée par les scientifiques. Elle repose sur le principe de l'intercroissance ordonnée de feuillets (ou couches) de type fluorine et de blocs de type perovskite correspondant à la formule structurale  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ .

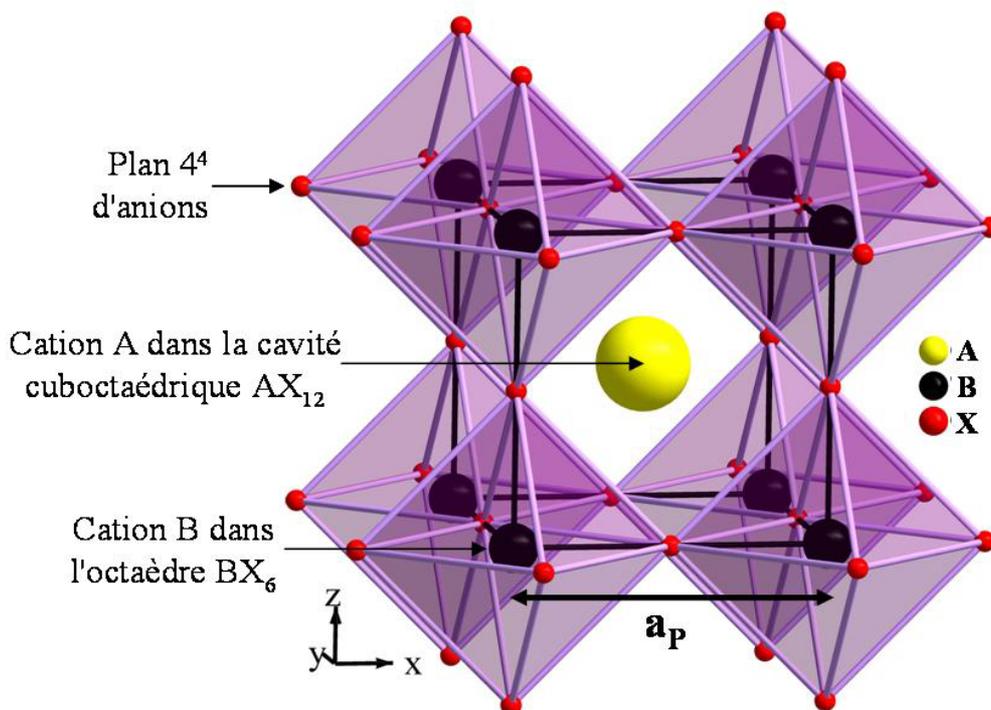
Les unités de construction des phases d'Aurivillius (perovskite et fluorine) sont deux structures très courantes. Leur intercroissance est réalisée grâce à l'existence de plans d'oxygène semblables dans les deux structures appelés « plans anioniques de coïncidence ».

### *a - Structure perovskite*

La structure perovskite idéale de formule générale  $ABX_3$  est un composé de symétrie cubique et de paramètre  $a_p$  (**Figure 1**).

Elle peut être décrite à partir d'un réseau tridimensionnel régulier d'octaèdres  $BX_6$  tous liés par leurs sommets. Le cation A est placé au sein des cavités cuboctaédriques délimitées par les octaèdres. En général, la taille de ces sites permet de placer des cations de grand rayon. De ce fait, il existe une grande diversité de compositions possibles dérivant de la phase perovskite naturelle  $CaTiO_3$ . A peut être un alcalin ou un alcalino-terreux du type  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ , B un métal de transition du type  $Ti^{4+}$  ou  $Ta^{5+}$  et X est le plus souvent  $O^{2-}$  ou  $F^-$ .

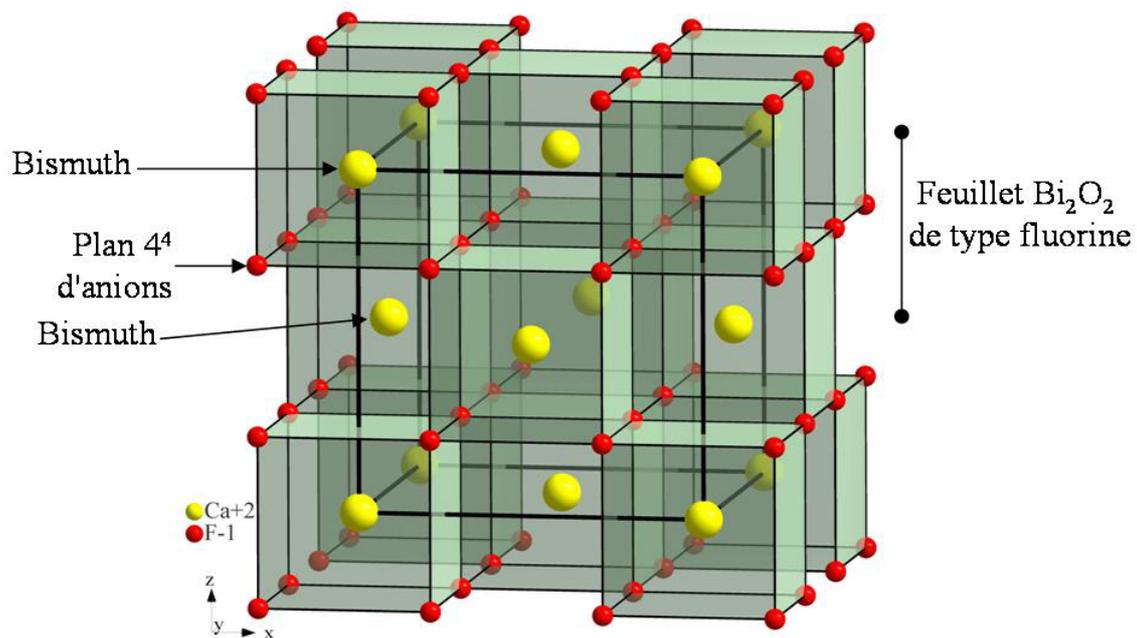
La structure perovskite idéale (**Figure 1**) présente un alignement parfait des octaèdres  $BX_6$ . La substitution de A et B par des cations de taille différente des valeurs idéales conduit à une déformation du réseau d'octaèdres, ce qui implique un abaissement de la symétrie qui ne peut plus rester cubique.



**Figure 1** : Structure perovskite idéale.

### *b - Structure fluorine (CaF<sub>2</sub>)*

Les structures de type AX<sub>2</sub> cristallisent sous différentes formes : fluorine, rutile, cristobalite et cuprite. Parmi celles-ci, la fluorine CaF<sub>2</sub> peut être décrite comme un réseau d'anions de type cubique simple. Les cations occupent de manière ordonnée la moitié des sites cubiques du réseau anionique (**Figure 2**). Ce type de structure permet d'accueillir des cations de grande taille dans les sites cubiques.

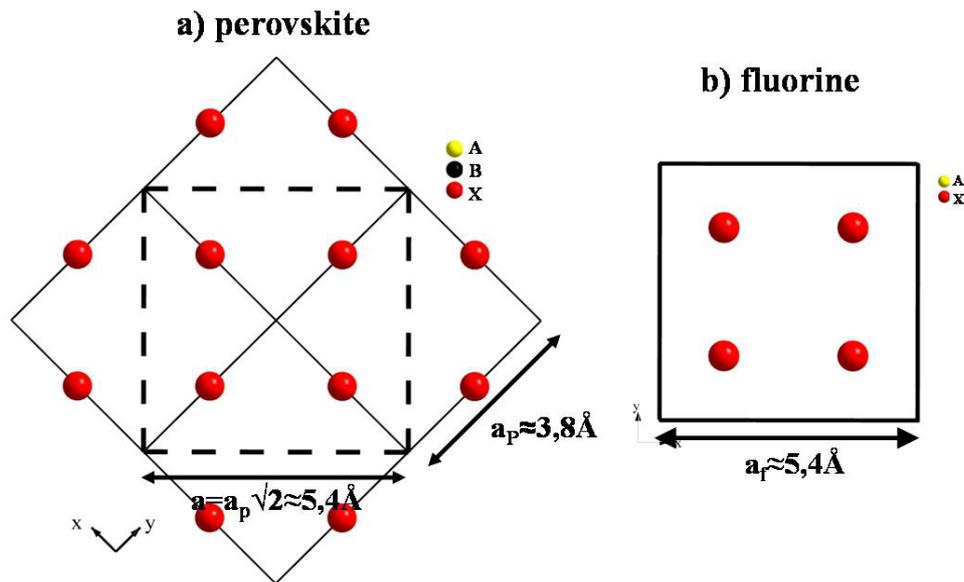


**Figure 2** : Vue en perspective de la structure fluorine – visualisation d'une couche Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### *c - Intercroissance des deux phases*

Les deux structures précédentes **Figure 1** et **Figure 2** possèdent des plans anioniques similaires qui permettent leur intercroissance. Ces plans 4<sup>4</sup> avec des distances oxygène – oxygène voisines sont représentés aux **Figure 3a** et **b**. La maille de coïncidence (carrés d'environ 5,4 Å de côté) donne une valeur approchée des paramètres de maille a et b.

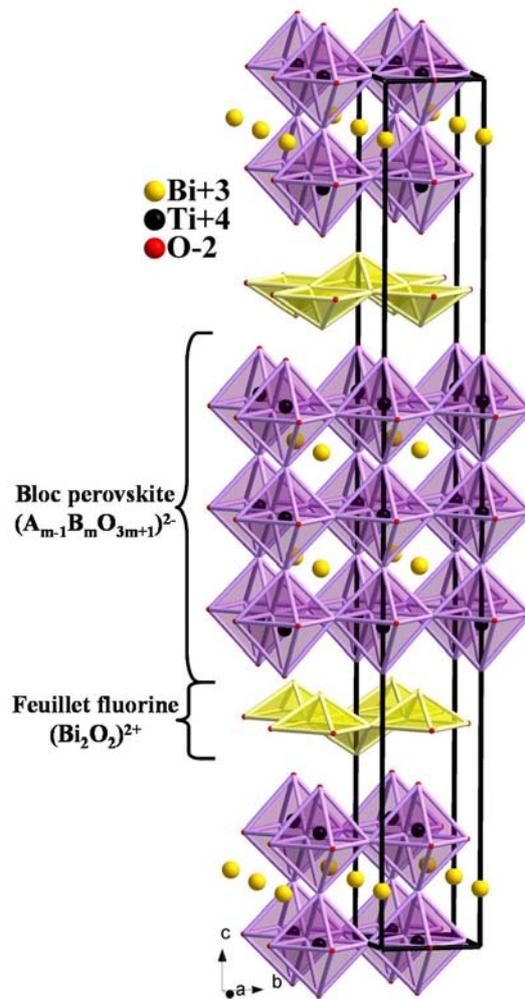
La structure cristalline de la phase d'Aurivillius haute température Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> [2] (m=3) est représentée en perspective à la **Figure 4**. L'intercroissance des phases fluorine et perovskite dans la direction Oz est bien visible.



**Figure 3** : Réseaux plans anioniques  $4^4$  des structures de type perovskite et fluorine.

Les couches  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  correspondent à l'épaisseur d'une demi maille fluorine. Comme le montre la **Figure 2**, elles sont constituées d'un plan anionique  $4^4$  et des deux plans cationiques situés de part et d'autre de ce dernier. Ainsi chaque carré constitutif du plan anionique forme la base d'une pyramide dont le sommet est occupé par le cation (ici le bismuth) situé à l'aplomb de son centre de gravité. Ces pyramides, alternativement situées de part et d'autre de ce plan, forment le feuillet  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  caractéristique de toutes les phases d'Aurivillius (**Figure 4**).

Les blocs  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$  dérivent directement de la structure perovskite (**Figure 1**). Ils sont caractérisés, comme cette dernière, par un édifice tridimensionnel d'octaèdres  $[\text{BO}_6]$ . Le nombre entier  $m$  (**Figure 4**) définit l'épaisseur du bloc perovskite dans la direction  $\mathbf{c}$  (nombre de couches d'octaèdres  $[\text{BO}_6]$  intercalées entre les feuillets  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ ). Il est généralement compris entre 1 et 8 [3].



**Figure 4 :** Phase d'Aurivillius  $Bi_4Ti_3O_{12}$ .

Les blocs perovskite des phases d'Aurivillius peuvent accueillir, comme la structure « mère » de nombreux cations et être le siège d'un grand nombre de substitutions hétérovalentes (**Figure 1** et **Figure 4**). Dans la formulation  $(A_{m-1}B_mO_{3m+1})^{2-}$  :

- **A** représente une combinaison de cations susceptibles d'occuper les sites à coordinence [12] cuboctaédrique (**Figure 1**). Ces cations peuvent être monovalents, divalents ou trivalents ou mélange des trois tels que  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Ln^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ , etc...,

- **B** représente une combinaison de cations susceptibles d'occuper des sites à coordinence [6] octaédrique. Ces cations peuvent être trivalents, tétravalents pentavalents ou hexavalents ou mélange des quatre tels que  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ , etc...

Les trois variables (A, B, m) permettent donc une grande variété de compositions chimiques. Ces composés sont orthorhombiques à température ambiante ou plus précisément pseudo-tétraonaux avec une légère distorsion orthorhombique. Chaque maille orthorhombique contient deux séquences « feuillet  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  + bloc perovskite » décalées l'une par rapport à l'autre selon un vecteur  $(\frac{1}{2} \mathbf{a} + \frac{1}{2} \mathbf{b})$  (**Figure 4**).

### 1.1.2 - Perovskites déficitaires en cations B

Il est aussi possible de considérer ces oxydes de bismuth comme des phases de type « perovskites déficitaires en cations B » de formule générale  $(\text{A,Bi})_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ . Leur structure cristalline s'explique simplement par une mise en ordre des lacunes et un cisaillement périodique de la structure perovskite qui génèrent les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ .

La **Figure 5** montre, à partir de projections sur le plan  $yOz$ , la relation structurale qui lie la perovskite cubique  $\text{CaTiO}_3$  (**Figure 5a**) et la phase d'Aurivillius haute température  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (**Figure 5d**) dont la structure cristalline est représentée en perspective à la **Figure 4**.

En terme de perovskite déficiente en cations B (formulation  $(\text{A,Bi})_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ ), la composition chimique  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  correspond au terme  $n=4$ . Comme le montre la **Figure 5b** la mise en ordre des lacunes de titane dans le réseau tridimensionnel d'octaèdres  $[\text{TiO}_6]$  de la perovskite se fait de façon à créer, perpendiculairement à la direction  $c$  de la maille cristalline, une couche complète d'octaèdres vides toutes les  $n=4$  couches d'octaèdres  $[\text{TiO}_6]$ . La structure peut alors se décrire par une alternance régulière dans la direction  $c$  de blocs perovskite d'épaisseur 3 couches d'octaèdres et de plans anioniques carrés  $4^4$  constitués par les anions du plan équatorial des octaèdres vides.

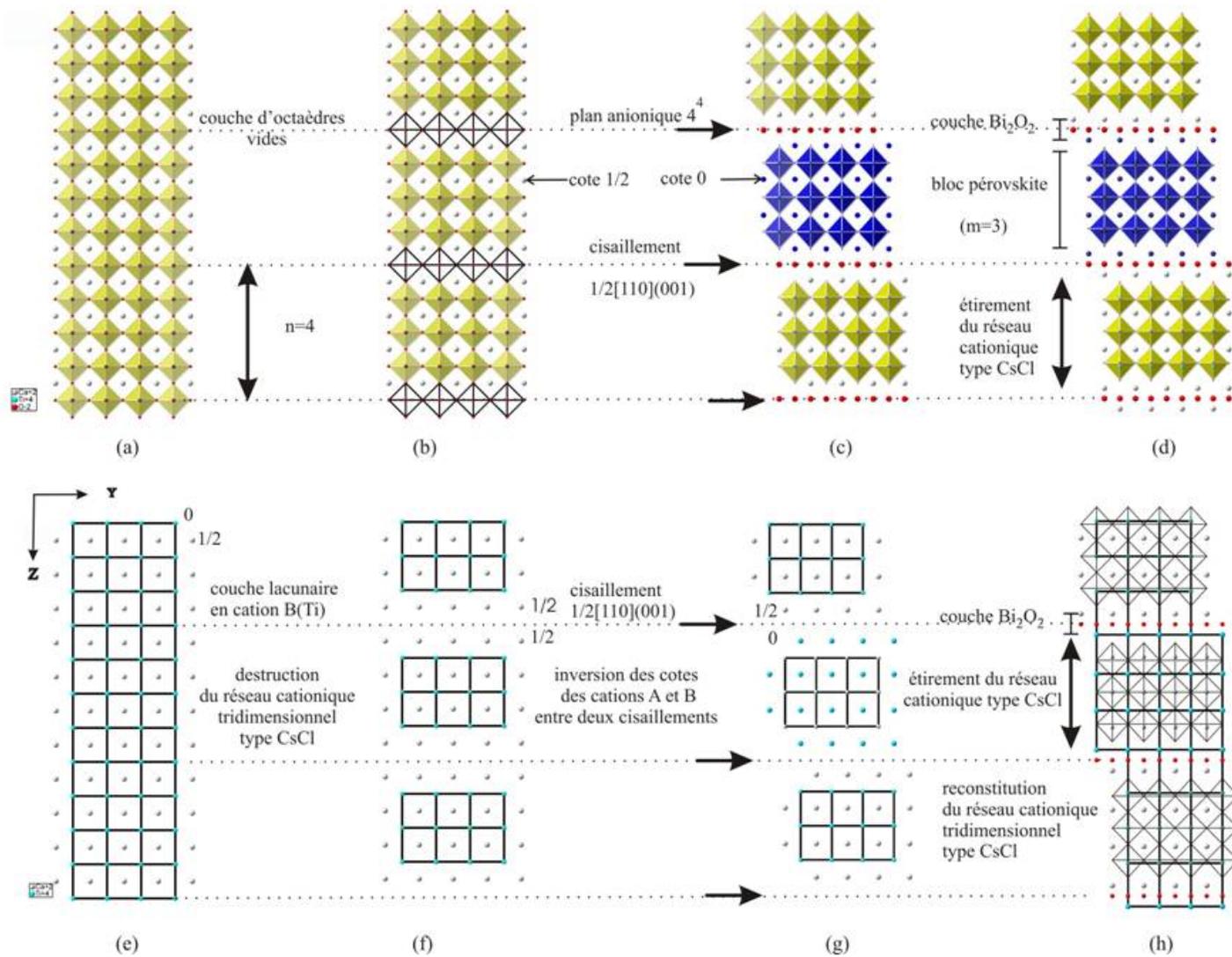
Le cisaillement périodique de la structure perovskite de  $\frac{1}{2} [110] (001)$  s'opère au niveau de chaque plan anionique (**Figure 5c**). Il laisse le réseau anionique  $4^4$  inchangé mais

crée une translation d'un vecteur  $\frac{1}{2}$  [110] entre les blocs perovskite situés de part et d'autre. Ce cisaillement a un double effet pour la structure cristalline :

- il génère les couches de type fluorine en décalant « en quinconces » d'un vecteur  $\frac{1}{2}$  [110] les atomes de bismuth des cavités cuboctaédriques situées de part et d'autre du plan anionique  $4^4$  (cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  sur la **Figure 5c**),
- il permet la reconstitution d'un réseau cationique tridimensionnel (**Figure 5e-h**). La continuité du réseau cationique de la perovskite de type CsCl est interrompue dans la direction **c** par les lacunes en titane dans un plan sur quatre (**Figure 5e** et **Figure 5f**). Elle est rétablie, comme le montrent les **Figure 5g** et **Figure 5h**, grâce à l'action conjuguée :
  - du cisaillement  $\frac{1}{2}$  [110] (001) dans ces plans qui permute les cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  des cations dans les deux sous réseaux cubiques simples,
  - de l'étirement du réseau cationique de chaque bloc, parallèlement à la direction **c**, vers les plans lacunaires afin de compenser le déficit en charges positives créé par les lacunes.

Ce nouveau réseau cationique pseudo cubique centré dans lequel les atomes de bismuth, proches voisins et de même cote, viennent prendre la place des atomes de titane manquants est très étiré dans la direction **c** (**Figure 5g** et **Figure 5h**). Entre deux cisaillements il est constitué de 3,5 mailles au lieu de 4 dans la perovskite. Cet étirement rapproche les atomes de bismuth des couches fluorine vers le plan anionique  $4^4$ .

L'ensemble de ces transformations conduit à la formation des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  qui caractérisent toutes les phases d'Aurivillius. En effet, dans les phases contenant, comme c'est généralement le cas, des alcalins ou alcalino-terreux en plus du bismuth, ce dernier, plus chargé que les autres cations, occupe toujours préférentiellement les sites A proches des plans lacunaires en cation B.



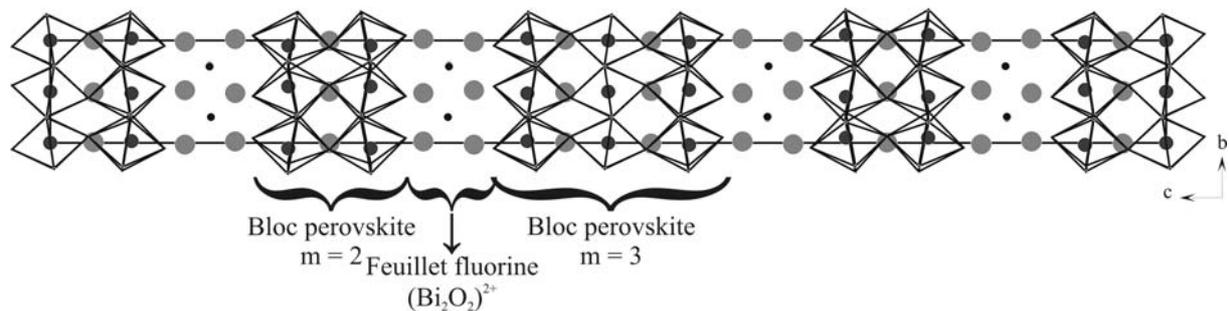
**Figure 5 :** Relations structurales entre la perovskite cubique  $\text{CaTiO}_3$  et la phase d'Aurivillius haute température  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

Ce modèle de « perovskites déficitaires en cations B » est bien sûr généralisable à tous les termes des phases d'Aurivillius. La périodicité des défauts, et donc la valeur du paramètre  $c$ , dépendent uniquement de la valeur de  $n$  et de la composition chimique. Pour une valeur de  $n$  donnée, le cisaillement  $\frac{1}{2}$  [110] de la maille perovskite impose une périodicité des phases d'Aurivillius dans la direction Oz d'au moins l'épaisseur de  $2n$  couches d'octaèdres ( $\text{BO}_6$ ).

Cette description originale servira de base à la modélisation 3+1D de la structure unifiée des phases d'Aurivillius qui sera présentée dans la partie III

## 1.2 - Structure des termes mixtes d'Aurivillius

Plus récemment, un autre type de phase d'Aurivillius a été mis en évidence. Ces composés ont tout d'abord été identifiés comme des phases pures ([31, 32]) de formulation  $\text{A}_{p-2}\text{Bi}_4\text{B}_p\text{O}_{3p+6}$ , mais il s'est avéré par la suite qu'il s'agissait d'intercroissances ordonnées entre des termes simples connus de phases d'Aurivillius [33, 34].



**Figure 6** : Exemple d'intercroissance  $m=2$  et  $m=3$ .

Ces intercroissances se présentent sous la forme d'un empilement régulier de blocs perovskite d'épaisseur différente et de feuillets  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  (**Figure 6**). A ce jour, seules les intercroissances entre des termes  $m$  et  $m+1$  ont pu être synthétisées et observées par microscopie électronique en transmission. Une première étude structurale par diffraction des rayons X et des neutrons a été menée sur ces termes au sein du laboratoire SPCTS [35]. A travers l'exemple de la phase  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$  (intercroissance des termes  $m=2$   $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  [36, 37] et  $m=3$   $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [38]), la conservation de la structure des termes simples a été mise en évidence. D'autres intercroissances ont été depuis lors étudiées ( $m=1$  et  $m=2$  [39],  $m=3$  et  $m=4$  au Chapitre III).

## 2 - Cristallographie

### 2.1 - Maille prototype – groupes d'espace, paramètres de maille

D'un point de vue structural, les termes  $m=2$  [1, 25, 37, 40-48] et  $m=3$  [2, 30, 38, 49-52] ont été les plus largement étudiés. Bien que les compositions présentant un nombre élevé d'octaèdres dans les blocs de type perovskite aient été le sujet d'un nombre plus restreint de travaux ([24, 49, 53-55] pour  $m=4$  et [49, 54] pour  $m=5$ ), leurs propriétés semblent tout aussi prometteuses.

Les études structurales menées sur les phases d'Aurivillius permettent de dégager certaines caractéristiques cristallographiques communes. Ces phases ont été historiquement décrites par Bengt Aurivillius [3] à partir d'une maille de symétrie tétragonale avec  $a = b = a_p \approx 3,8 \text{ \AA}$  (groupe d'espace  $I4/mmm$ ). Cette symétrie, qui apparaît généralement à haute température pour l'ensemble des phases, correspond à la phase appelée « prototype ». En effet la structure cristalline de ces oxydes de bismuth à température ambiante résulte de perturbations displacives de faible amplitude de la phase tétragonale [29, 38]. Ces perturbations se traduisent par des déplacements atomiques et induisent des distorsions de la structure qui sont fonction de la composition chimique et donc propres à chacune des phases. La symétrie devient orthorhombique, les paramètres  $a$  et  $b$  restant voisins. Les relations vectorielles entre les deux mailles sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{a} &= \vec{a}_t + \vec{b}_t \\ \vec{b} &= \vec{a}_t - \vec{b}_t \\ \vec{c} &= \vec{c}_t\end{aligned}$$

(où  $\mathbf{a}_t$ ,  $\mathbf{b}_t$  et  $\mathbf{c}_t$  sont les vecteurs de la maille tétragonale et  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  ceux de la maille orthorhombique).

Les paramètres de la maille orthorhombique sont alors [50, 56] :

$$\begin{aligned}a &\approx b \approx a_t \sqrt{2} \\ c &= c_t\end{aligned}$$

La valeur du paramètre  $c$  dépend du nombre d'octaèdres présents dans les blocs de type perovskite, c'est à dire de  $m$ . Une estimation peut en être faite grâce à la relation couramment utilisée :

$$\frac{c}{2} \approx 4,13(m+1) \text{ \AA}$$

Cette expression illustre parfaitement la description de la structure en terme de « perovskites déficitaires en cations B » :

- nécessité de prendre deux motifs « *bloc perovskite + feuillet  $(Bi_2O_2)^{2+}$*  » pour décrire la maille élémentaire dans la direction Oz, résultat du cisaillement  $\frac{1}{2}$  [011] de la maille perovskite,
- cisaillement toutes les  $n=m+1$  couches d'octaèdres,
- la valeur numérique de  $4,13 \text{ \AA}$  correspond à la valeur moyenne de la hauteur d'un octaèdre  $[BO_6]$ .

L'analyse des études structurales fournies par la bibliographie permet en outre de dégager les points suivants :

- Le groupe d'espace des phases d'Aurivillius à température ambiante dépend principalement de la valeur de  $m$ . Si  $m$  est pair le groupe d'espace est  $A2_1am$  [40, 57], si  $m$  est impair le groupe d'espace est  $B2cb$  [50] et les intercroissances sont associées au groupe  $I2cm$  [35]. Deux exceptions notables sont observées pour les termes  $m=1$  ( $P2_1ab$ ) [58] et pour  $Bi_4Ti_3O_{12}$  ( $B1a1$ ) [38, 50].
- Les distorsions de la structure prototype les plus couramment rencontrées à température ambiante consistent en une rotation des octaèdres autour des axes  $\mathbf{a}$  et/ou  $\mathbf{c}$ , et un déplacement des cations le long de l'axe  $\mathbf{a}$ , déterminé comme axe polaire des groupes non centrosymétrique  $A2_1am$  et  $B2cb$  [38].

Les affinements structuraux présentés dans la suite de ce travail permettront de valider ou d'infirmier ces hypothèses.

## 2.2 - Facteur de Goldschmidt

Suivant la nature chimique des cations la symétrie cubique de la structure perovskite idéale peut être abaissée. Dans le cas idéal tous les ions sont tangents entre eux. Les octaèdres  $[BO_6]$  sont alors parfaitement alignés et forment un réseau tridimensionnel de symétrie cubique. La relation géométrique qui lie leur rayon ionique est

$$\frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} = 1$$

A partir de cette expression Goldschmidt [59] a défini un facteur  $t$  appelé facteur de tolérance ou critère de Goldschmidt.

Connaissant le rayon ionique des cations A ( $R_A$ ), B ( $R_B$ ) et de l'anion O ( $R_O$ ), ce facteur renseigne sur l'amplitude des déformations de la structure (réseau d'octaèdres et cavités cuboctaédriques). Il est défini par l'expression :

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

Expérimentalement, la valeur de  $t$  varie entre 0,8 et 1,05. Au-delà de ces valeurs la structure perovskite n'est pas stable. Lorsque  $1 < t \leq 1,05$  la structure est légèrement dilatée mais la symétrie reste cubique. En revanche lorsque  $0,8 \leq t < 1$  la taille du cation A est inférieure à la valeur idéale. Le volume des cavités cuboctaédriques est alors trop important par rapport à la taille des cations A. La diminution des distances A-O nécessaire à la stabilité de la phase s'opère principalement par rotation des octaèdres  $[BO_6]$ . Glazer [60] a montré qu'il pouvait exister 23 types de rotations possibles conduisant à des symétries orthorhombique ou trigonale. Dans les phases d'Aurivillius, il est possible d'utiliser ce même facteur de tolérance  $t$ , calculé uniquement dans les blocs de type perovskite (facteur de Goldschmidt « réduit »), pour rendre compte de la stabilité des blocs mais également de leur degré de déformation.

Dans ce cas, les bornes supérieure et inférieure de la zone de stabilité sont modifiées, la

structure n'étant pas purement une perovskite [61]. Subbarao [6] indique un intervalle compris entre 0,81 et 0,93. Cet intervalle restreint traduit le fait que les blocs de type perovskite ont, en plus de leur condition de stabilité, à coïncider avec les couches  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  de taille fixée. Leurs dimensions doivent donc rester compatibles. Cependant, des phases d'Aurivillius présentant un facteur de tolérance au delà de l'intervalle cité précédemment existent. Ainsi, Reaney [62] rapporte dans une étude la présence de phases stables et sans déformation du réseau d'octaèdres pour  $0,99 < t < 1,04$ , et la présence d'une déformation pour des valeurs inférieures.

### 2.3 - Valence électrostatique

Pour vérifier la pertinence d'un affinement structural il est nécessaire de calculer la valence électrostatique des différents atomes. Celle-ci dépend essentiellement des distances interatomiques. Elle est d'autant plus importante que la liaison est courte et au-delà d'une certaine limite, sa valeur s'annule. La méthode de calcul utilisée dans ce travail est celle développée par Brown [63]. Il définit la valeur de la valence de liaison  $V_{ij}$  de la façon suivante :

$$V_{ij} = e^{\left(\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right)}$$

avec :

$b = \text{constante} = 0,37\text{\AA}$ ,

$d_{ij} = \text{distance séparant l'atome } i \text{ de l'atome } j$ ,

$R_{ij} = \text{constante dépendant de la nature des atomes } i \text{ et } j$  [63].

La valence électrostatique d'un atome est alors la somme de ses valences de liaisons :

$$V_i = \sum_j V_{ij}$$

Cette valeur prend en compte les atomes présents dans la limite de coordinence.

## 3 - Les matériaux ferroélectriques

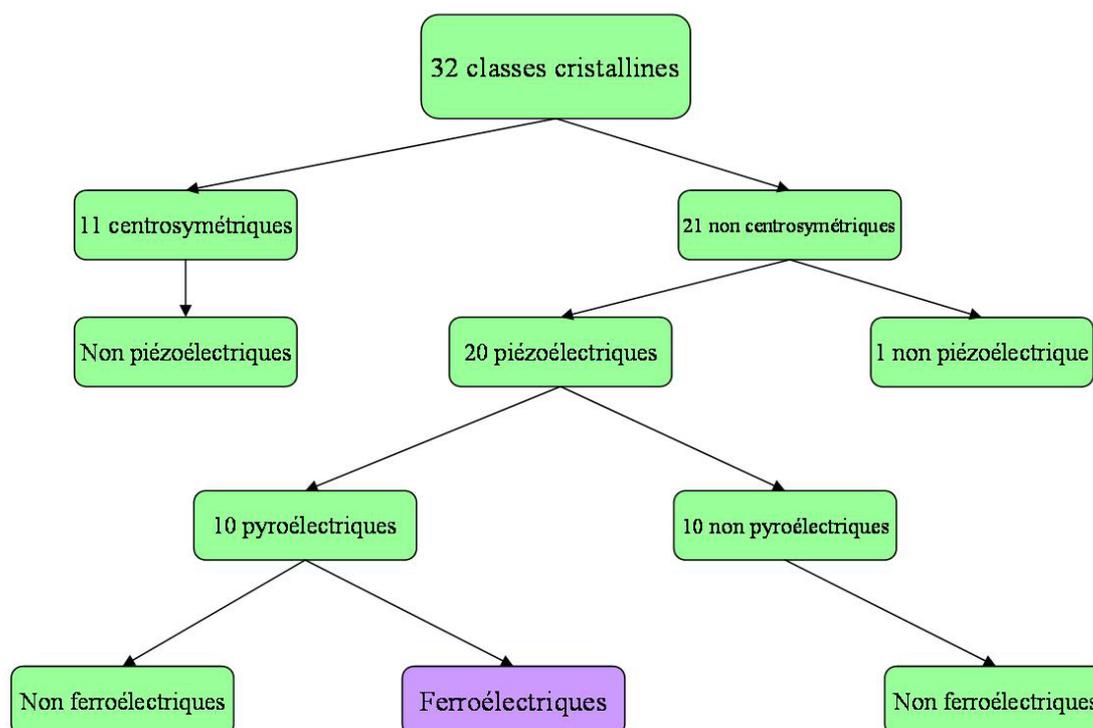
### 3.1 - Symétrie et polarisation

La symétrie des cristaux est étroitement liée à leurs propriétés structurales et physiques. C'est en particulier le cas des propriétés élastiques, électriques (conductivité, permittivité), optiques (linéaire ou non) ou électromécaniques. Le principe de Neumann pose que les éléments de symétrie de toutes les propriétés physiques d'un cristal doivent contenir tous les éléments de symétrie de son groupe ponctuel. Sa traduction immédiate est que si un paramètre physique d'un cristal est soumis à une des opérations de symétrie de sa classe, sa valeur doit rester invariante.

Au plan macroscopique, la symétrie d'un cristal est caractérisée par un des 32 groupes ponctuels ou classes de symétrie. Parmi eux, 11 possèdent un centre de symétrie. Dans ces conditions, dans les cristaux appartenant à ces classes, les barycentres des charges positives et négatives sont confondus et aucune polarisation ne peut se développer de manière permanente. Les 21 groupes restant sont dépourvus de centre de symétrie. Les cristaux appartenant à ces groupes présentent un ou plusieurs axes cristallographiques *uniques*, axes dont les extrémités opposées ne peuvent être mises en coïncidence par aucune des opérations de symétrie de la classe cristalline. Dans ces cristaux non centro-symétriques (exception faite -pour des raisons de combinaison d'éléments de symétrie - de ceux appartenant au groupe 432), une polarisation peut se développer sous l'influence d'une contrainte mécanique : c'est l'effet piézoélectrique direct. Ces mêmes cristaux se déforment sous champ électrique par effet piézoélectrique inverse. On les désignera sous le terme de cristaux *piézoélectriques* [64]. Parmi les 20 groupes qui présentent l'effet piézoélectrique, 10 d'entre eux (1, 2, m, mm2, 4, 4mm, 3, 3m, 6 et 6mm) sont caractérisés par la présence d'un seul axe unique. Ces groupes et les cristaux correspondants sont dits *polaires*. La présence d'un seul axe unique entraîne la séparation des barycentres des charges positives et négatives et par là même l'existence d'une polarisation spontanée  $P_s$  (densité volumique de moments dipolaires) le long de cet axe. Comme cette polarisation spontanée varie avec la température, ils sont appelés cristaux *pyroélectriques*. Parmi les cristaux pyroélectriques (spontanément polarisés), certains peuvent voir leur polarisation spontanée changer de sens sous l'action d'un champ électrique

convenablement appliqué. De tels cristaux sont appelés *ferroélectriques*. Ce phénomène a été découvert par J. Valasek [65] dans un cristal de sel de Seignette (ou sel de La Rochelle)  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O}$ .

Les diverses filiations qui viennent d'être évoquées sont résumées à la *Figure 7*.



*Figure 7 : Classes cristallines et propriétés électriques.*

## 3.2 - La ferroélectricité

### 3.2.1 - Les matériaux ferroélectriques

La ferroélectricité est donc une propriété particulière de certains cristaux pyroélectriques (spontanément polarisés) : le sens de leur polarisation peut être inversé sous l'application d'un champ électrique suffisamment élevé. Après la découverte en 1921 de ce phénomène dans  $(\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6, 4\text{H}_2\text{O})$ , il fallut attendre 1935 [66] pour trouver un second composé ferroélectrique  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  et enfin 1944 [67] pour la mise en évidence de ce

phénomène dans  $\text{BaTiO}_3$ . Depuis lors de nombreux composés monophasés et encore plus de matériaux composites ont été répertoriés dans le groupe des matériaux ferroélectriques.

Ces matériaux peuvent être regroupés en familles en fonction de la nature des liaisons chimiques et de leurs caractéristiques structurales. On peut ainsi distinguer :

- des composés comportant des groupements tétraédriques et/ou hydrogénés tels que  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_3\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\beta\text{-Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ,
- des composés à octaèdres oxygénés tels que  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$  (perovskite),  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (pyrochlore),  $\text{LiNbO}_3$  (ilménite),  $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$  (bronze de tungstène) ou  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (phases d'Aurivillius),
- des polymères organiques,
- des matériaux composites (céramique/polymère, ...).

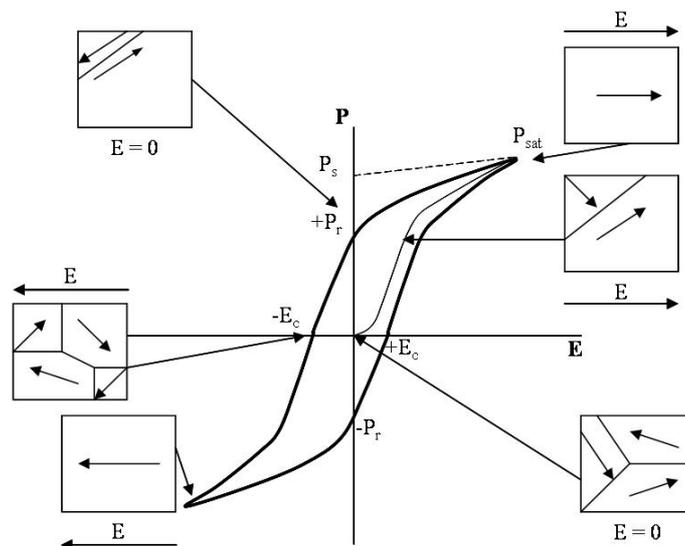
Les applications de ces matériaux ferroélectriques font généralement appel à leurs propriétés remarquables tant diélectrique, piezoélectrique, pyroélectrique qu'électro-optique. Ils sont utilisés sous forme d'échantillons céramiques massifs (capacitances, transducteurs, accéléromètres, ...) ou de films minces (guide d'ondes, mémoires non-volatiles, ...) dans de nombreux dispositifs et senseurs.

### 3.2.2 - Domaines ferroélectriques, cycle d'hystérésis

En l'absence de toute contrainte extérieure (champ électrique, contrainte mécanique), pour des raisons à la fois énergétiques et de symétrie, un cristal ferroélectrique ne peut présenter une polarisation uniforme dans sa totalité. Afin de minimiser son énergie libre, le cristal se structure en domaines au sein desquels la polarisation a une direction et un sens définis, différents de ceux des domaines immédiatement voisins. Ces domaines ferroélectriques sont séparés les uns des autres par des parois de domaines (de manière analogue aux domaines de Weiss et aux parois de Bloch dans les cristaux ferromagnétiques). Les orientations relatives de la polarisation de part et d'autre d'une paroi dépendent de la symétrie du cristal. On parlera le plus souvent de domaines à  $180^\circ$  (polarisations opposées), à

90° (polarisations orthogonales), plus rarement à 107°. Une paroi de domaine ne rompt pas la continuité du cristal : la polarisation s'annule au milieu de la paroi. Aussi, l'épaisseur de la paroi ne dépasse en général pas quelques mailles élémentaires. La connaissance des structures des phases haute et basse température permet de prévoir le nombre de variantes d'orientation ou de translation qui vont se former, au moins lorsqu'il existe une relation groupe / sous groupe entre les deux phases. Toutefois, les relations de symétrie ne donnent pas d'indication sur la taille ou la répartition des domaines qui dépendent de paramètres cinétiques tels que la vitesse de refroidissement, la cinétique de croissance ou l'énergie des parois formées.

L'aptitude des composés ferroélectriques à subir une modification du sens de leur polarisation sous champ électrique leur confère un comportement particulier lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique variable. Contrairement aux diélectriques normaux, la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué n'est pas linéaire (**Figure 8**). Elle suit en général une courbe sigmoïde pour atteindre un état de saturation qui correspond à la valeur de la polarisation spontanée. A l'annulation du champ électrique appliqué, le cristal conserve une polarisation appelée polarisation rémanente  $P_R$ . La valeur du champ électrique qui permet d'annuler la polarisation est le champ coercitif  $E_C$ . En faisant varier l'intensité et le sens du champ électrique appliqué, la polarisation décrit un cycle d'hystérésis, signature d'un comportement ferroélectrique.



**Figure 8** : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique.

Il est possible de calculer la valeur de la polarisation spontanée à l'intérieur d'une maille. Cette valeur est appelée polarisation maximale théorique car elle ne prend pas en compte les compensations dues à des orientations différentes des cristallites les unes par rapport aux autres.

La polarisation maximale théorique des différentes phases se calcule à partir des positions atomiques affinées à température ambiante pour chacune d'entre elles. Le calcul de la polarisation est basé sur la déviation des coordonnées atomiques par rapport aux positions idéales centrosymétriques à l'aide de la formule suivante :

$$P_s = \sum_i \frac{q_i x_i}{V}$$

Où  $q_i$  est la charge portée par l'ion  $i$ ,  $x_i$  est son déplacement exprimé en Å et  $V$  est le volume de la maille en Å<sup>3</sup>.

### 3.3 - Ferroélectricité et transitions de phases

#### 3.3.1 - Ferroélectricité et comportement en température

La ferroélectricité n'existe que dans un domaine restreint de température. Elle disparaît habituellement au-dessus d'une certaine température. La borne inférieure de ce domaine est de 0 K, la borne supérieure appelée température de transition ou *température de Curie*  $T_c$  est celle pour laquelle se produit une transition de phase cristallographique qui fait passer la structure du composé d'une classe polaire à une symétrie de classe non polaire appelée *état paraélectrique*. Ce changement de symétrie ( $T > T_c$  (état paraélectrique)  $\rightarrow$   $T < T_c$  (état ferroélectrique)) s'accompagne d'une réduction de la symétrie du cristal (perte du centre de symétrie). En règle générale, ces transitions se font vers des phases cristallines possédant de moins en moins d'éléments de symétrie.

Pour les températures supérieures à  $T_c$ , le comportement est voisin de celui d'un diélectrique linéaire. Le terme de diélectrique paraélectrique s'applique donc à un diélectrique dont on sait qu'à température plus basse il présentera les caractères de la ferroélectricité. On

dit de ce diélectrique qu'il est dans la phase cristalline *prototype* du ferroélectrique, c'est à dire dans la phase qui donnera naissance à la phase ferroélectrique de plus basse symétrie à basse température. Lorsque la température tend vers  $T_C$ , outre la structure cristalline, les grandeurs physiques de nature diélectrique (permittivité, polarisation,...), élastique (module d'élasticité, déformation spontanée,..) optiques (indice de réfraction, biréfringence,..) ou thermique (chaleur spécifique) vont présenter un comportement anormal. Leur détermination en fonction de la température pourra permettre de mieux caractériser la transition ferroélectrique – paraélectrique (transition *FE-PE*).

Dans le cadre de ce mémoire traitant du problème de la transformation état ferroélectrique  $\leftrightarrow$  état paraélectrique, il semble important de rappeler les différents types de transitions de phase [68] qui peuvent être distingués suivant que le critère retenu pour les étudier fasse appel aux potentiels thermodynamiques ou encore à la notion de paramètre d'ordre et de symétrie.

### 3.3.2 - Thermodynamique des transitions de phases

Du point de vue de la thermodynamique, il existe schématiquement deux types de transition de phases : celle avec chaleur latente d'une part et celle sans chaleur latente d'autre part. De façon plus générale, selon les critères proposés par P. Ehrenfest en 1933 [69], on peut distinguer :

- *les transitions du premier ordre*, pour lesquelles certains potentiels thermodynamiques sont continus à la transition, tandis que certaines de leurs dérivées du premier ordre par rapport à des variables d'état de ces potentiels sont discontinues (notamment la chaleur latente est associée à la discontinuité de l'entropie).
- *les transitions du second ordre*, pour lesquelles les potentiels thermodynamiques et leurs dérivées premières sont continus, tandis que certaines dérivées secondes de ces potentiels s'annulent ou tendent de façon asymptotique vers l'infini au point de transition.

Transposée aux cristaux ferroélectriques, la transition sera dite du 1<sup>er</sup> ordre si l'entropie, le volume, la polarisation et la structure cristalline varient de manière discontinue à la température de transition. Pour une transition du 2<sup>ème</sup> ordre, l'entropie, le volume et la polarisation varient de manière continue alors que leurs dérivées (chaleur spécifique, coefficient de dilatation, coefficient pyroélectrique) présenteront des discontinuités à la température de transition. Si cette classification d'Ehrenfest présente quelques avantages, elle reste cependant limitée à une vision thermodynamique des phénomènes et ignore un point très important impliqué dans les transitions de phase à savoir la notion de symétrie, comme l'a fait remarquer L.D. Landau en 1937 [70].

### 3.3.3 - Paramètre d'ordre et symétrie

Une théorie phénoménologique de la transition de phase dans le titanate de baryum a été établie par Devonshire [71] à partir de la théorie générale des transitions de phase de Ginzburg-Landau. Du point de vue de la symétrie, on peut associer aux changements ou aux brisures de symétrie accompagnant une transition de phase la notion de paramètre d'ordre. Ce paramètre d'ordre, appelé  $\eta$ , est une grandeur physique de caractère extensif qui est nulle dans la phase la plus symétrique et non nulle dans la phase la moins symétrique. Dans le cas des matériaux ferroélectriques, un paramètre d'ordre évident est la polarisation spontanée  $P_s$ . Deux types de transitions de phases peuvent ainsi être distingués sur la base de ce critère :

- ***les transitions sans paramètre d'ordre*** pour lesquelles les groupes de symétrie des deux phases sont identiques ou dont aucun des groupes n'est un sous-groupe de l'autre. Ces transitions sont du premier ordre au sens d'Ehrenfest.
- ***les transitions avec un paramètre d'ordre*** pour lesquelles le groupe de symétrie de la phase la moins symétrique est un sous-groupe de celui de la phase la plus symétrique. Si la variation de  $\eta$  au voisinage de la température de transition est continue la transition est du 2<sup>ème</sup> ordre au sens d'Ehrenfest ; si elle est discontinue la transition est du premier ordre.

Notons que ces notions de paramètre d'ordre et de brisure de symétrie jouent, un rôle majeur dans les transitions de phases intervenant dans l'état solide et notamment dans le cas

de transitions avec changement de structure associées à l'apparition d'une propriété nouvelle telle que la ferroélectricité. On distingue généralement deux types de transitions structurales:

- **les transitions ordre – désordre** : à  $T > T_C$ , la polarisation moyenne est nulle en raison de l'orientation aléatoire des groupements moléculaires polaires. A  $T < T_C$ , la réorientation de ces ions ou de ces groupements moléculaires polaires entraîne l'existence d'une polarisation spontanée. La structure cristalline est peu affectée et les effets thermiques mis en jeu sont faibles. C'est le cas dans l'exemple historique  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .
- **les transitions displacives** : la maille cristalline se déforme spontanément à la température de transition. La structure cristalline est sensiblement affectée, les déplacements atomiques sont très inférieurs aux distances interatomiques et les effets thermiques relativement importants (énergie réticulaire). Nombre de transitions de phases dans les perovskites mais également dans les structures dérivées telle que les phases d'Aurivillius appartiennent à ce type.

Ces deux mécanismes se distinguent par la nature du paramètre d'ordre  $\eta$  de la transition. Dans le cas d'une transition displacive, le paramètre d'ordre correspond à un déplacement d'un ou plusieurs atomes par rapport aux autres alors que dans le cas d'une transition ordre - désordre, il se définit en terme de variation de probabilité de présence d'un ion sur plusieurs sites. Ces deux types displacif et ordre - désordre correspondent à des cas idéaux et peuvent se révéler difficiles à distinguer expérimentalement. Il semblerait que dans le cas de composés réels, la transition structurale ne soit ni totalement displacive ni totalement ordre-désordre mais dans un état intermédiaire [72].

### 3.3.4 - Dynamique d'une transition structurale

Pour ces transitions de phases avec changement de structure, les déplacements atomiques autour de la position d'équilibre ne se produisent pas instantanément mais sont soumis à une force de rappel dont l'intensité va en décroissant à l'approche de la température de transition. On peut décrire ce phénomène en considérant l'équation du mouvement des atomes dont les solutions correspondent à des modes de vibrations du réseau cristallin. Dans

la théorie de Cochran, la transition de phase ferroélectrique est ainsi traitée en terme de dynamique du réseau cristallin [73]. L'annulation d'une fréquence de vibration du réseau correspond à la disparition de la force de rappel à laquelle sont soumis les atomes : leur déplacements ne sont plus amortis, le solide dit « mou » devient instable pour ce mode et ne peut retrouver sa stabilité qu'en passant dans la nouvelle phase. Les vibrations associées à ce « mode mou » correspondent à des modes optiques transverses du spectre des vibrations du solide dont les fréquences sont dans l'infrarouge et peuvent être étudiées par spectroscopie Raman par exemple.

La théorie phénoménologique dérivée du modèle de Landau est principalement utilisée pour comprendre les comportements macroscopiques et la théorie reposant sur la dynamique du réseau cristallin est appliquée pour la compréhension de la transition de phase au niveau de la maille. Ces deux approches sont donc complémentaires. Notons que les théories microscopiques sont en fort développement de par les améliorations récentes dans les techniques de calcul faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de densité.

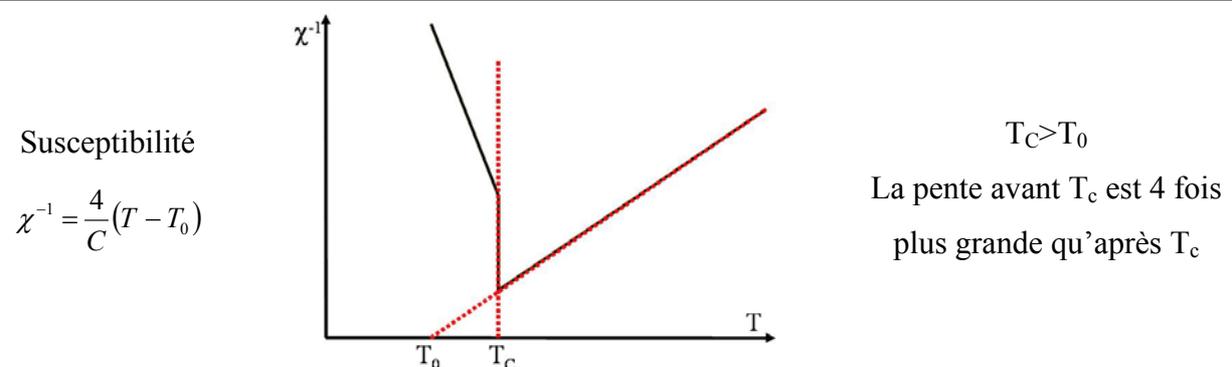
### 3.3.5 - Détermination de l'ordre de la transition

Des comportements différents, indicatifs du type de transition de phases impliqué, peuvent être mis en évidence expérimentalement en étudiant la variation des principales grandeurs physiques au voisinage de la transition. Les résultats essentiels, dans le cadre de cette étude, sont résumés dans les tableaux suivants [74, 75] :

---

#### Transition du premier ordre

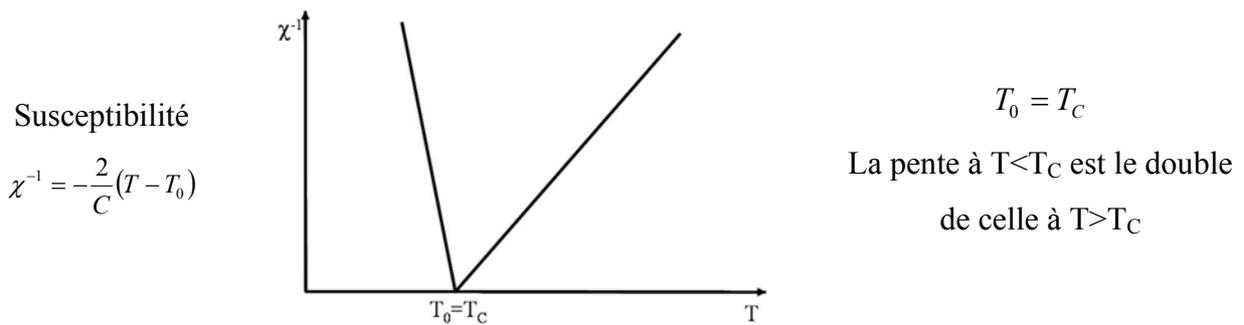
---



---

## Transition du deuxième ordre

---



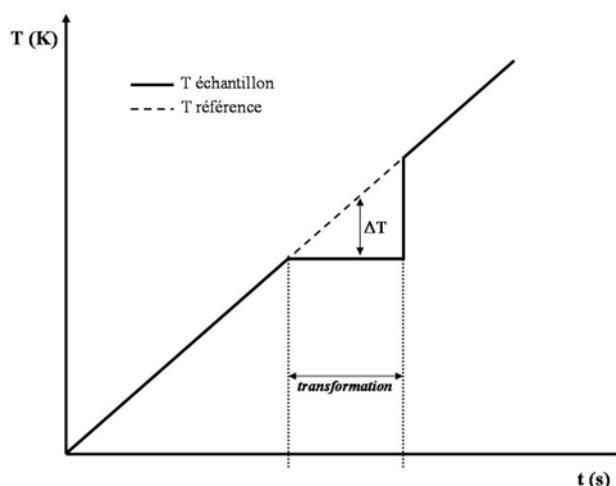
A la lecture de ces tableaux, on s'aperçoit que l'ordre d'une transition FE-PE peut être obtenu à l'aide de mesures de la permittivité dans un large domaine de température. Le tracé de l'inverse de la permittivité en fonction de la température renseigne sur la constante de Curie et la température de Curie - Weiss.

L'ordre peut également être déterminé par calorimétrie différentielle à balayage [76]. La transition de phase s'accompagne d'une discontinuité des dérivées de l'enthalpie libre  $G$ .

### *a - Cas d'une transition de premier ordre*

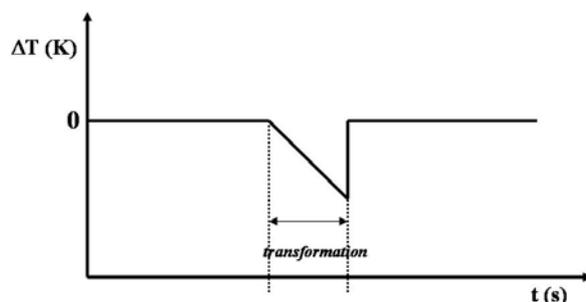
Une transition du premier ordre est caractérisée par une dérivée de premier ordre  $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)$  discontinue. Or  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$  et  $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ . L'évolution de l'entropie et du volume de l'échantillon n'est donc pas continue au voisinage de la température de transition. D'après  $G = H - TS$ , qui est une fonction continue, la discontinuité de  $S$  entraîne une discontinuité de  $H$ . Expérimentalement, ce phénomène se traduit de la façon suivante (**Figure 9**):

- La température de la référence suit la rampe linéaire programmée  $T = \alpha t + \beta$ .
- La température de l'échantillon reste constante pendant la durée de la transformation.



**Figure 9** : Evolution de la température du creuset de référence et du creuset contenant l'échantillon pendant une transition de phase

Le tracé de  $\Delta T$  en fonction de  $t$  fait ainsi apparaître un accident sous la forme d'un pic (**Figure 10**).

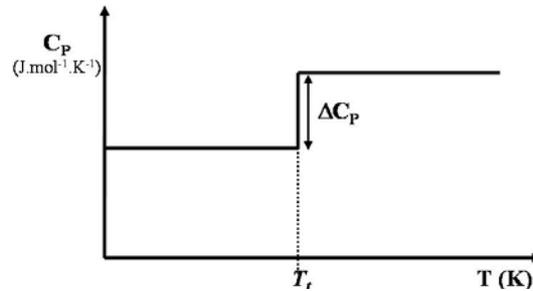


**Figure 10** : Pic de la courbe de DSC dans le cas d'une transition du premier ordre.

*b - Cas d'une transition du deuxième ordre*

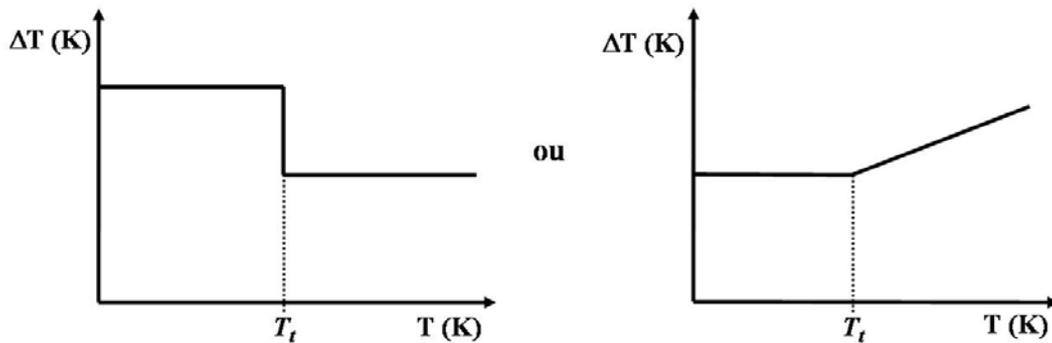
Une transition du deuxième ordre voit sa dérivée  $\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)$  continue et sa dérivée seconde  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)$  discontinue. L'évolution de l'entropie est continue, contrairement à sa

dérivée  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ . Or  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$ . L'évolution de  $C_P$  est donc discontinue au voisinage de la température de transition. Cela se traduit expérimentalement de la façon suivante (**Figure 11**).



**Figure 11** : Evolution discontinue de  $C_P$  au voisinage de la température de transition.

Ce qui donne un résultat de DSC de la forme :



**Figure 12** : Allure de courbes de DSC dans le cas de transitions de deuxième ordre. Le changement de ligne de base ou de pente n'est pas toujours perceptible en pratique.

### 3.4 - Les ferroélectriques dits « relaxeurs »

Parmi les matériaux ferroélectriques, il est possible de distinguer, selon les caractéristiques de leur transition mais aussi de leur comportement en fréquence, les ferroélectriques classiques des ferroélectriques dits « relaxeurs ».

Ces derniers présentent des caractéristiques diélectriques particulières : leur constante diélectrique est élevée et garde une forte valeur sur une gamme importante de températures. De plus, ces matériaux présentent un phénomène de dispersion en fréquence, c'est-à-dire que la position du maximum de leur constante diélectrique diminue quand la fréquence de mesure augmente. La valeur élevée de la permittivité diélectrique, une électrostriction géante ainsi que d'autres propriétés comme la piézoélectricité ou la pyroélectricité rendent ces matériaux d'un grand intérêt industriel (actuateurs électrostrictifs, nano-déplacements, condensateurs multicouches, ...). La plupart de ces composés sont souvent des oxydes de structure perovskite  $ABO_3$  à base de plomb avec deux types de cations B, le plus connu d'entre eux étant  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN).

De nombreuses études ont été entreprises sur ces matériaux ces dernières années pour tenter de comprendre ces propriétés diélectriques particulières, notamment la forte dépendance en fréquence du maximum de la permittivité. Les différents modèles proposés pour interpréter le comportement diélectrique sont difficiles à confirmer par le manque de données structurales microscopiques. Néanmoins, ils sont d'accord sur le fait que la présence de relaxation diélectrique nécessite un certain désordre ou inhomogénéité au sein de ces composés.

Les modèles physiques font intervenir :

- des fluctuations de composition associées à une transition de phase diffuse,
- une analogie avec les verres de spins,
- l'existence de champs électriques aléatoires issus de nanodomains chargés.

Les modèles structuraux se placent à l'échelle de la nanostructure ou de la structure cristalline proprement dite. A l'échelle de la nanostructure intervient la notion de longueur de cohérence de l'ordre à longue distance. A l'échelle de la structure, c'est essentiellement le mouvement des octaèdres oxygénés qui est pris en compte.

Les ferroélectriques classiques monodimensionnels sont caractérisés par une transition plus ou moins abrupte de la phase polaire vers la phase non polaire à  $T_C$ . De plus, les parties

réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique ne présentent aucune variation en fonction de la fréquence. La valeur de  $T_C$  est donc indépendante de la fréquence.

Les relaxeurs présentent une transition de phase diffuse. Par ailleurs, la température du maximum de la partie réelle de la permittivité ( $\epsilon'_r$ ) se déplace vers les plus hautes températures lorsque la fréquence augmente. Cette température ne correspond donc plus à la température de Curie, le terme  $T_m$  (température de maximum de permittivité) est dès lors plus approprié. Le comportement en fréquence peut être décrit dans la phase ferroélectrique comme une relaxation : une chute brutale de la partie réelle ( $\epsilon'_r$ ) associée à un maximum de la partie imaginaire ( $\epsilon''_r$ ). C'est là l'origine de la dénomination de ces composés.

### 3.5 - Propriétés ferroélectriques des phases d'Aurivillius

Comme beaucoup d'autres composés à base d'octaèdres oxygénés, les phases d'Aurivillius présentent des propriétés diélectriques intéressantes, en particulier un caractère ferroélectrique pour toutes les compositions. Celui-ci est connu depuis la fin des années 50 [77], et ce caractère avait été prédit dès 1951 par Smolenski *et al* [78]. Les propriétés électriques ont été étudiées particulièrement par Subbarao [5, 6] et Newham [57]. Mihara *et al.* [8] ont quant à eux mis en évidence la résistance à la fatigue de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ .

La polarisation spontanée apparaît dans les phases d'Aurivillius à la suite d'un déplacement des atomes dans la maille élémentaire par rapport à la position qu'ils occupent dans la phase prototype haute température. Ce déplacement implique la perte du centre de symétrie de la maille élémentaire. Cependant, contrairement aux perovskites telles que  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  ou  $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3$ , où la création d'un dipôle dans la maille est généré principalement par le déplacement des cations B le long d'un des axes de la maille [79], les phases d'Aurivillius ne semblent pas être influencées par le comportement du cation B.

Retenue dans un premier temps afin d'expliquer la présence d'une polarisation spontanée dans les phases d'Aurivillius, du fait de leur parenté étroite avec les phases perovskite, l'hypothèse de l'influence du cation B fut abandonnée au début des années 90. En effet, Withers [29] avance dans ses travaux l'hypothèse d'un rôle prépondérant du déplacement des cations de type A le long de l'axe **a**.

Les ions  $\text{Bi}^{3+}$  des feuillets fluorine ne semblent pas être à l'origine du caractère ferroélectrique de ces composés mais jouent cependant un rôle moteur dans l'amplitude de la polarisation. En effet, du fait de l'existence d'une paire électronique libre générant à la fois des effets électrostatiques et stériques non négligeables, l'ion  $\text{Bi}^{3+}$  va jouer un rôle prépondérant dans la réponse électronique. En outre, les liaisons Bi – O des feuillets, en imposant une déformation du réseau d'octaèdres, ont une influence indirecte sur l'apparition de la polarisation.

Il est à noter que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  présente une polarisation spontanée, non seulement le long de l'axe **a**, mais aussi selon l'axe **c**. Cette contribution, plus faible, fut mesurée sur monocristal [80] et justifie l'utilisation d'un groupe d'espace spécifique B1a1.

Certaines phases de type Aurivillius n'ont pas un comportement ferroélectrique normal, mais se comportent comme des relaxeurs. Leur température de Curie n'est pas définie, et leur transition FE-PE a lieu dans un intervalle de température de plusieurs degrés. C'est le cas en particulier des phases contenant du baryum dans les sites de type A. Cependant, les raisons de ce phénomène de relaxation dans certaines compositions des phases d'Aurivillius, bien qu'observé à de nombreuses occasions, n'ont pas encore été clairement mises à jour [25, 55, 81, 82]. Dans le cadre de ce travail, l'accent sera porté tout particulièrement sur ces phases.

# *Partie II : Préparation des phases d'Aurivillius et méthodes d'analyse structurale*

Les affinements structuraux nécessitent de travailler avec des échantillons parfaitement cristallisés et de très grande pureté. Cette partie présente les méthodes de synthèse des poudres et des monocristaux utilisées pour cette étude. Après vérification de la pureté par diffraction des rayons X, leur observation par microscopie électronique à balayage puis microscopie optique en lumière polarisée fournissent les informations nécessaires pour le choix d'échantillons adaptés et de bonne qualité. Les méthodes d'affinements structuraux présentées dépendent de la nature de l'échantillon, pulvérulent ou monocristallin. Pour chacun d'eux, un montage spécifique de diffraction des rayons X et une méthode de modélisation particulière sont utilisés.

## **1 - Synthèse des phases d'Aurivillius**

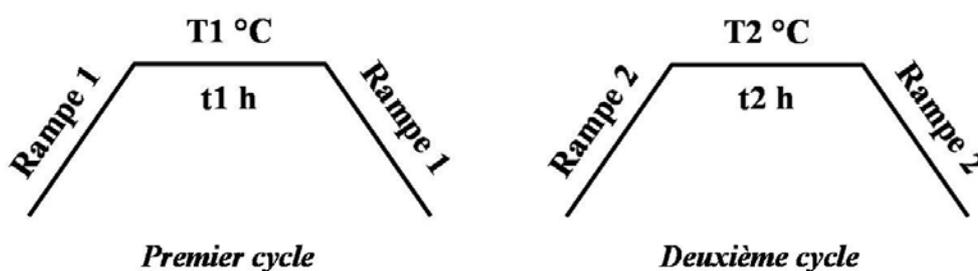
Les études entreprises sur les phases d'Aurivillius, tant du point de vue des affinements structuraux que des mesures de propriétés physiques, nécessitent la préparation d'échantillons sous différentes formes (poudres, monocristaux et céramiques). Différentes méthodes ont donc été utilisées pour synthétiser les échantillons. Chacune d'elles confère des caractéristiques microstructurales spécifiques qui permettront de les choisir en fonction de l'étude à réaliser.

## 1.1 - Echantillons pulvérulents

Parmi les nombreuses méthodes de préparation des poudres, le choix s'est porté sur celles ayant prouvé leur efficacité depuis plusieurs années au laboratoire pour les phases d'Aurivillius [83, 84] : la synthèse par voie solide et la synthèse en sels fondus.

### 1.1.1 - Synthèse par voie solide

Cette méthode est utilisée pour la synthèse de poudres directement utilisables. Les réactifs utilisés sont introduits sous forme d'oxydes ou de carbonates pulvérulents dans les proportions stœchiométriques [85]. Ceux-ci sont finement broyés, mélangés et pressés sous forme de pastilles. Ces dernières subissent un ou deux cycles thermiques selon la composition. Ces cycles sont présentés à la *Figure 13*. Le *Tableau 1* donne les vitesses des montée et descente en température, les températures et durées de palier qui ont été appliquées pour la synthèse des différentes phases.



*Figure 13 : Traitement thermique appliqué aux réactifs.*

Lorsque deux traitements thermiques sont nécessaires pour l'obtention d'une phase pure, la pastille est broyée et pressée à nouveau avant d'effectuer le second cycle.

### 1.1.2 - Synthèse en sels fondus

Les mêmes réactifs que précédemment sont utilisés et mélangés dans les proportions stœchiométriques. Le fondant utilisé est un mélange équimolaire de NaCl et KCl, proche

voisin de l'eutectique du diagramme de phase NaCl-KCl qui possède un point de fusion à 650°C. Un excès de ce fondant est ajouté au mélange de réactifs.

Par rapport à la voie solide, cette méthode permet d'effectuer la synthèse à plus basse température. Les oxydes ou carbonates de départ sont dissous dans le flux et leur réaction a lieu à une température nettement inférieure à celles observées pour les réactions en phase solide, ce qui permet de prévenir la perte éventuelle de bismuth.

Les mélanges sels / réactifs sont placés dans un creuset en platine et sont lentement portés à une température de 800-850°C à laquelle ils sont maintenus pendant une heure (*Tableau 1*). Ce palier est suivi d'un refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante. La poudre ainsi obtenue doit être purifiée car elle contient une quantité non négligeable de sels. Cette opération s'effectue par lavages successifs à l'eau distillée (solubilisation des sels ioniques NaCl et KCl) jusqu'à élimination totale. Leur disparition après lavage est considérée comme totale lorsque la solution de rinçage ne donne plus de précipité blanc en présence de nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub>. La poudre de phase d'Aurivillius ainsi synthétisée est exempte d'impureté.

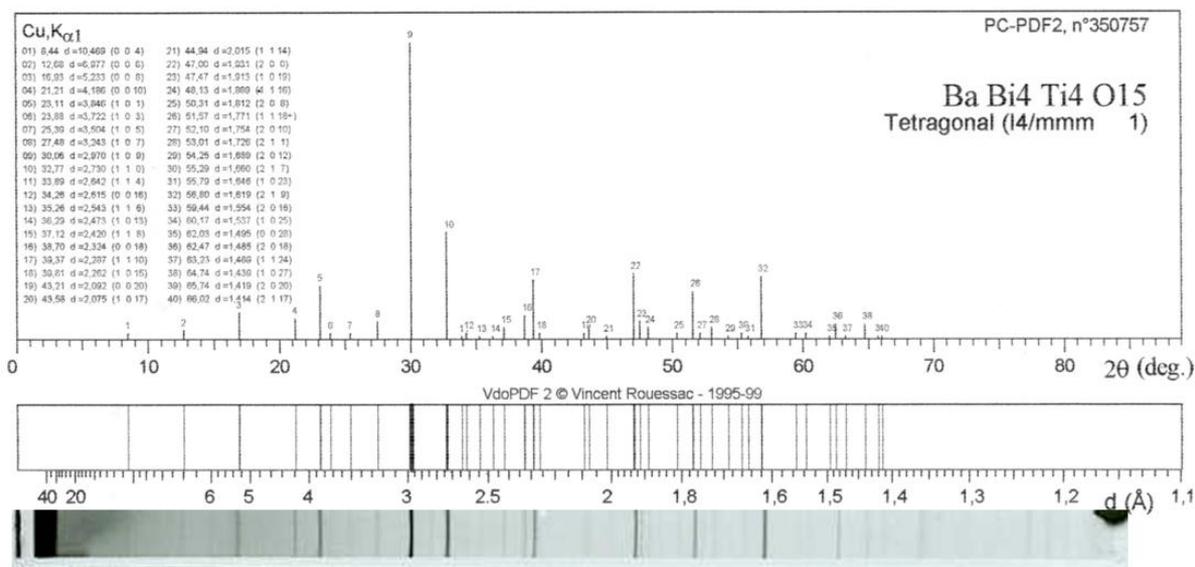
### 1.1.3 - Pureté des échantillons, la chambre Guinier

Après la synthèse les différentes compositions réalisées sont analysées par diffraction des rayons X afin de vérifier la pureté et la bonne cristallinité des échantillons. La chambre Guinier-de Wolff, fonctionnant avec la raie K<sub>α</sub> du cuivre, est un montage de diffraction des rayons X en transmission parfaitement adapté à cette tâche. Celui-ci nécessite très peu de poudre et jusqu'à trois échantillons peuvent être analysés à la fois. Les réflexions du diagramme de diffraction apparaissent sur le film photographique sous forme de lignes continues plus ou moins contrastées (*Figure 14*). La position des raies sur le film et leur degré de noircissement permettent de remonter aux valeurs des distances réticulaires et intensités des différentes réflexions du diagramme X.

La vérification de la pureté de la phase se fait par comparaison avec son diagramme de référence issu du fichier JPCDS [86] lorsqu'il existe (positions et intensités des raies), ou en s'assurant que toutes les raies présentes sur le cliché sont indexables avec les paramètres

**Tableau 1 : Conditions de synthèse des échantillons pulvérulents**

Composition	Mode de synthèse	Rampe1			Rampe2		
		C.min <sup>-1</sup>	T <sub>1</sub> °C	t <sub>1</sub> h	C.min <sup>-1</sup>	T <sub>2</sub> °C	t <sub>2</sub> h
SrBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Voie sèche	5	1100	9	5	1100	9
SrBi <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Voie sèche	5	1000	3	5	1000	3
Bi <sub>3</sub> Ti <sub>1.5</sub> W <sub>0.5</sub> O <sub>9</sub>	Voie sèche	5	900	20	-	-	-
Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	Voie sèche	10	850	10	10	1000	10
BaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	Sels fondus	5	800	1	-	-	-
CaBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	Sels fondus	5	800	1	-	-	-
SrBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	Voie sèche	5	1000	10	-	-	-
PbBi <sub>4</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>15</sub>	Voie sèche	5	1000	10	-	-	-
Bi <sub>5</sub> Ti <sub>1.5</sub> W <sub>1.5</sub> O <sub>15</sub>	Voie sèche	5	1000	10	-	-	-
Pb <sub>2</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>18</sub>	Voie sèche	10	850	6	10	950	10
Pb <sub>3</sub> Bi <sub>4</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>21</sub>	[55]	3	800	2	3	1150	2
Bi <sub>7</sub> Ti <sub>4</sub> NbO <sub>21</sub>	Sels fondus	5	850	1	5	1100	4
PbBi <sub>8</sub> Ti <sub>7</sub> O <sub>27</sub>	Voie sèche	5	1100	5	5	1100	5



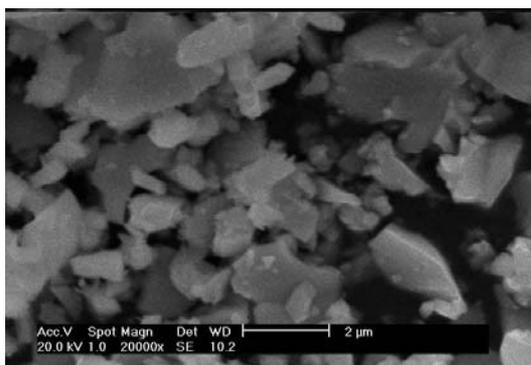
**Figure 14 : Exemple de film Guinier pour une phase d'Aurivillius (BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>) et sa fiche de référence (phase prototype) [86].**

cristallins et le groupe d'espace de la phase. Notons que le contraste visuel sur le film permet, par rapport aux diffractomètres classiques, de repérer des traces particulièrement faibles d'impuretés (de l'ordre de 1% en présence d'atomes lourds).

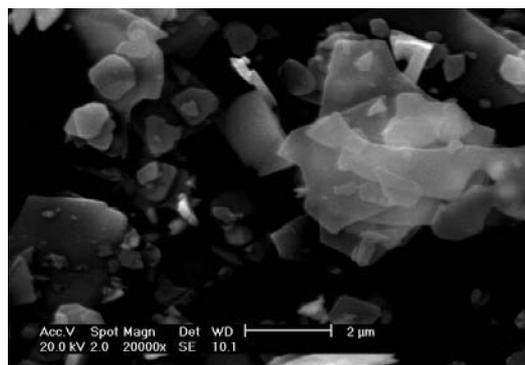
#### 1.1.4 - Morphologie des poudres

Les poudres sont observées par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope Philips XL30. Les poudres obtenues par voie sèche sont caractérisées par des grains isotropes. Ceci est dû à l'étape finale de broyage de la pastille qui casse les agglomérats de grains de manière aléatoire (**Figure 15**). Cette morphologie est intéressante pour les études par diffraction des rayons X dans la mesure où aucune orientation particulière n'est favorisée.

La synthèse en sels fondus conduit à une morphologie totalement différente de la poudre [85]. Les grains de matière se présentent sous la forme de fines plaquettes (**Figure 16**). Cette croissance préférentielle s'explique par l'anisotropie de la maille élémentaire dans les phases d'Aurivillius. En phase liquide, la croissance se fait de préférence perpendiculairement à l'axe le plus grand. Une telle morphologie n'est pas indiquée pour des expériences de diffraction des rayons X sur poudre car elle favorise l'orientation préférentielle des grains de poudre au moment de la préparation de l'échantillon. En revanche, elle est particulièrement adaptée à la croissance de monocristaux puisque ces plaquettes peuvent être considérées comme des précurseurs des futurs monocristaux.



**Figure 15** : Poudre du composé  $PbBi_8Ti_7O_{27}$  synthétisé par voie sèche.

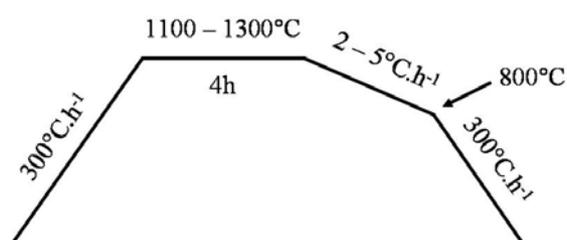


**Figure 16** : Poudre du composé  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , synthèse en sels fondus.

## 1.2 - Synthèse des monocristaux

La synthèse des monocristaux est réalisée à partir de la poudre obtenue par la méthode des sels fondus. La technique mise en œuvre est celle de la croissance en flux d'oxyde de bismuth. La phase d'Aurivillius pure est mélangée à une quantité d'oxyde de bismuth pur ou additionné d'oxyde de bore en quantité telle que le rapport massique flux : poudre soit de 4 : 1, puis placée dans une nacelle en platine scellée. Celle-ci est alors installée dans un creuset en alumine clos afin d'éviter les déperditions de chaleur. Le dispositif ainsi formé est placé dans un four où il est traité thermiquement suivant le cycle illustré sur la **Figure 17**.

La faible vitesse de refroidissement favorise la croissance des cristaux perpendiculairement à l'axe *c* et de taille suffisante pour permettre leur étude en diffraction des rayons X. Le flux de bismuth restant à la fin de la synthèse est éliminé par un lavage à l'acide chlorhydrique puis à l'eau. Il est intéressant de constater que le type de flux utilisé permet de faire varier la taille et la qualité des monocristaux. Par exemple, un flux composé de 90% d'oxyde de bismuth et 10% d'oxyde de bore abaisse la température de fusion par rapport à un flux d'oxyde de bismuth pur (**Figure 18** et **Figure 19**) [87]. En revanche, les cristaux obtenus n'ont pas la qualité suffisante (présence de macles, délaminations,..) pour permettre de procéder à un affinement de structure satisfaisant.



**Figure 17** : Traitement thermique de synthèse des monocristaux.

## 2 - Sélection des monocristaux par microscopie optique

La qualité des monocristaux est analysée à l'aide d'un microscope optique fonctionnant en lumière polarisée. Un monocristal se caractérise par une extinction totale de l'éclairement pour une position précise du goniomètre.



**Figure 18** : Cristaux de  $SrBi_2Ta_2O_9$  synthétisés à partir d'un flux de  $Bi_2O_3$ .



**Figure 19** : Cristaux de  $Bi_4Ti_3O_{12}$  synthétisés à partir d'un flux de  $B_2O_3$  et  $Bi_2O_3$ .

## 2.1 - Propagation de la lumière dans un milieu cristallisé

### 2.1.1 - Indice de réfraction

La réfraction est un phénomène qui intervient lorsqu'une onde lumineuse (en général monochromatique) passe d'un milieu A vers un autre milieu B. La vitesse de propagation de l'onde sera différente dans chaque milieu (notées  $V_A$  et  $V_B$ ). L'indice de réfraction du milieu A par rapport au milieu B peut alors être défini comme le rapport des vitesses  $V_B / V_A$ . Dans la suite de ce chapitre, le milieu B sera considéré comme étant le vide ( $V_B \approx c$ ). L'indice de réfraction  $n$  devient alors l'indice de réfraction absolu, rapport entre  $c$  et la vitesse  $V$  de l'onde lumineuse dans le milieu qu'elle traverse :

$$n = \frac{c}{V}$$

Une telle relation implique que les indices de réfractons sont supérieurs à 1, la lumière étant ralentie lorsqu'elle passe du vide dans n'importe quel milieu.

### 2.1.2 - Notions d'optique cristalline

Lorsqu'une onde lumineuse pénètre dans un cristal, elle est soumise à divers phénomènes physiques qui dépendent directement de la symétrie des cristaux.

Dans le cas le plus général, les minéraux cristallisent dans des systèmes dits anisotropes ou biréfringents. Les phénomènes de réfraction dans ces matériaux sont complexes car l'onde lumineuse « voit » des indices de réfraction différents suivant sa direction de propagation. En effet, il existe une infinité de directions de propagation comprises entre une direction où l'indice de réfraction est le plus grand ( $n_g$ ) et une direction où cet indice est le plus petit ( $n_p$ ). Le front d'onde émanant d'un point lumineux situé dans un cristal anisotrope sera un ellipsoïde quelconque représenté par ses trois axes principaux orthogonaux tels que  $n_g > n_m > n_p$ . C'est le cas des cristaux orthorhombiques, monocliniques et tricliniques. Pour des raisons de symétrie cristalline, dans certains cristaux anisotropes qui possèdent un axe de symétrie supérieur à deux, le front d'onde lumineux correspond à un ellipsoïde de révolution à deux axes principaux tels que  $n_g > n_m = n_p$ .

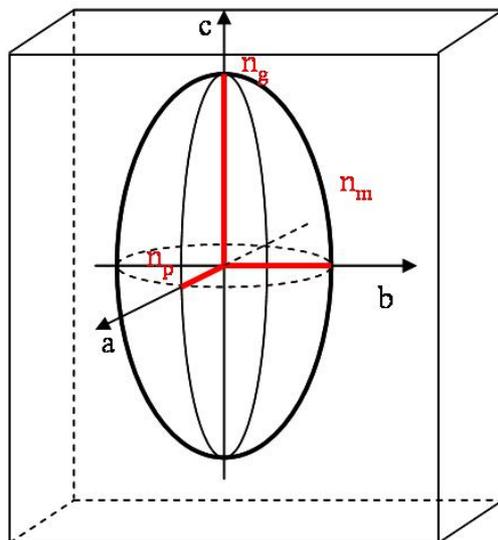
Ainsi, on peut distinguer deux indices de réfraction différents qui définissent un ellipsoïde des indices (**Figure 20**) caractérisé par :

- l'indice le plus petit  $n_p$  (aussi appelé indice ordinaire) correspondant à la vitesse de propagation la plus grande,
- l'indice le plus grand  $n_g$  (aussi appelé indice extraordinaire) correspondant à la vitesse de propagation la plus faible.

Il est à noter que, de par la relation entre indices de réfraction et vitesses de propagation, il est possible de dessiner une ellipse des vitesses correspondant à l'ellipsoïde des indices associé à un cristal.

Dans le cas plus simple des cristaux isotropes (qui cristallisent dans le réseau cubique), l'onde lumineuse « voit » le même indice de réfraction quelle que soit sa direction de propagation. L'ellipsoïde des indices et l'ellipse des vitesses sont alors des sphères avec  $n_g = n_p = n$  (un seul indice global est considéré.). L'observation d'une section cristalline

d'orientation quelconque, correspond à une section quelconque de cet ellipsoïde présentant deux axes d'allongement particulier  $n'_g$  et  $n'_p$ .



**Figure 20** : Ellipsoïde des indices dans un cristal.

### 2.1.3 - Biréfringence et teintes de polarisation

Lorsqu'une onde lumineuse non polarisée pénètre dans un cristal anisotrope, elle se polarise selon deux directions perpendiculaires entre elles définies par les deux indices de réfraction  $n_g$  et  $n_p$  du cristal. Ces indices étant différents, les deux ondes résultantes sont polarisées et ont des vitesses différentes. Ce phénomène de dédoublement de l'onde lumineuse est appelé biréfringence.

Dans les conditions d'observation en lumière normale polarisée, les cristaux biréfringents possèdent des couleurs variables dites teintes de polarisation. On dit que la teinte monte ou descend lorsque les indices  $n'_p$  et  $n'_g$  augmentent ou diminuent. Cette teinte de polarisation est donc fonction de la biréfringence ( $\Delta n = n'_g - n'_p$ ) de la section observée. Cependant, le retard de l'onde lente par rapport à l'onde rapide dépend également de l'épaisseur du cristal. Ainsi, l'échelle de Newton qui décrit ces teintes de polarisation se présente sous la forme d'un tableau à triple entrée reliant l'épaisseur, la biréfringence et la teinte de polarisation.

Ces teintes sont réparties en quatre ordres au sein desquels elles se succèdent à peu près régulièrement. Les teintes du premier ordre sont observables pour de faibles valeurs de biréfringence. Proches du blanc, elles correspondent aux teintes les plus pâles de l'échelle de Newton. Celles du deuxième ordre sont claires et plus vives. Les troisième et quatrième ordres sont constitués de teintes délavées et légèrement pastel obtenues pour des valeurs élevées de la biréfringence.

## **2.2 - Microscopie optique en lumière polarisée**

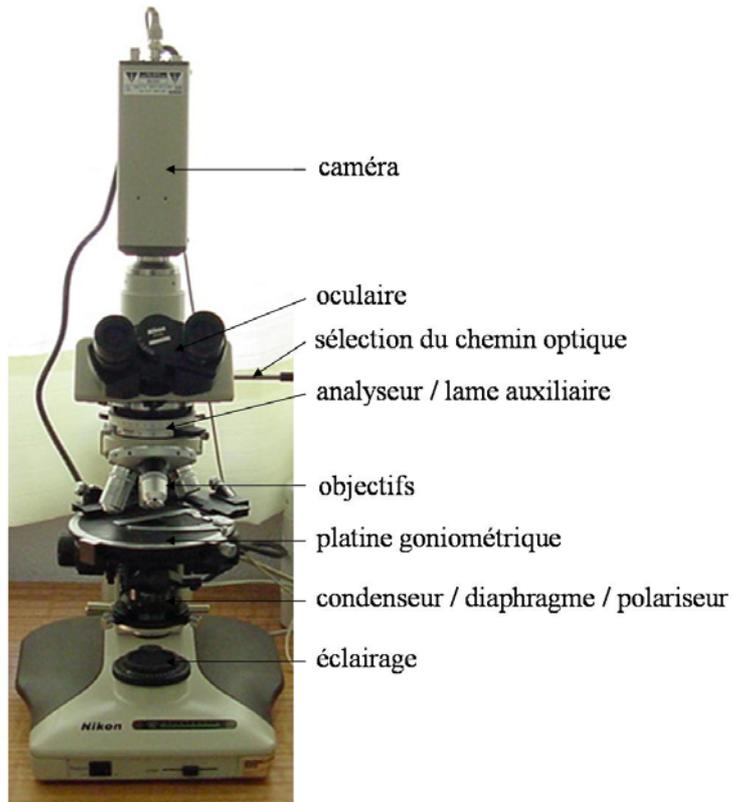
### **2.2.1 - Microscope**

Le microscope optique Nikon optiphot-2 (*Figure 21*) utilisé pour sélectionner les cristaux fonctionne de la même façon qu'un microscope optique traditionnel. La différence réside en la présence d'un système de polarisation composé de deux filtres polarisants croisés appelés polariseur et analyseur.

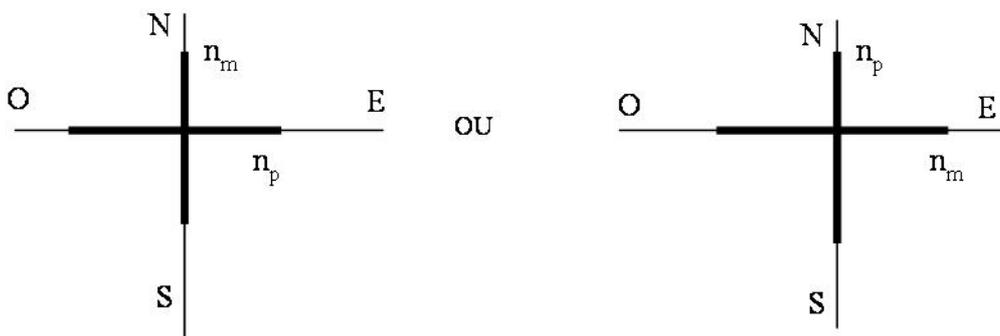
La lumière produite sous la platine goniométrique traverse le polariseur (filtre polaroïd constitué de molécules orientées dans la même direction à l'intérieur d'une matrice plastique) puis un diaphragme et un condenseur (réglage de la luminosité et de la convergence du faisceau incident) avant d'arriver sur l'échantillon. Celui-ci est déposé sur une lame de verre installée sur une platine goniométrique tournante. La lumière traverse ensuite le tube optique constitué de l'objectif, d'une éventuelle lame auxiliaire, de l'analyseur puis de l'oculaire. L'oculaire présente un grandissement  $\times 10$  et les objectifs interchangeables permettent d'obtenir un grandissement allant de  $\times 5$  à  $\times 40$ . Le polariseur doit être placé dans l'axe optique. Pour une observation dite en lumière naturelle, l'analyseur sera retiré.

L'analyseur et le polariseur ayant la même orientation, la lumière s'éteint lorsqu'ils sont croisés (condition d'observation). L'introduction d'un cristal anisotrope modifie la direction de polarisation, ce qui « allume » le cristal. Les cristaux observés présentent des directions d'extinction tous les  $90^\circ$ . Ces positions correspondent à la superposition des axes  $n_g$  et  $n_p$  avec les directions du polariseur (direction nord – sud) et de l'analyseur (direction est – ouest) (*Figure 22*).

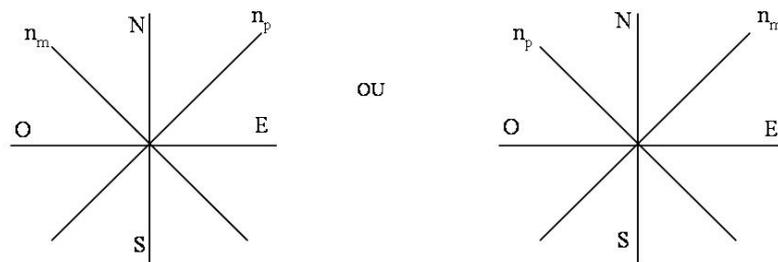
A l'opposé, à 45° de ces positions, un maximum d'éclairage est observé (**Figure 23**).



*Figure 21 : Microscope Nikon optiphot-2*

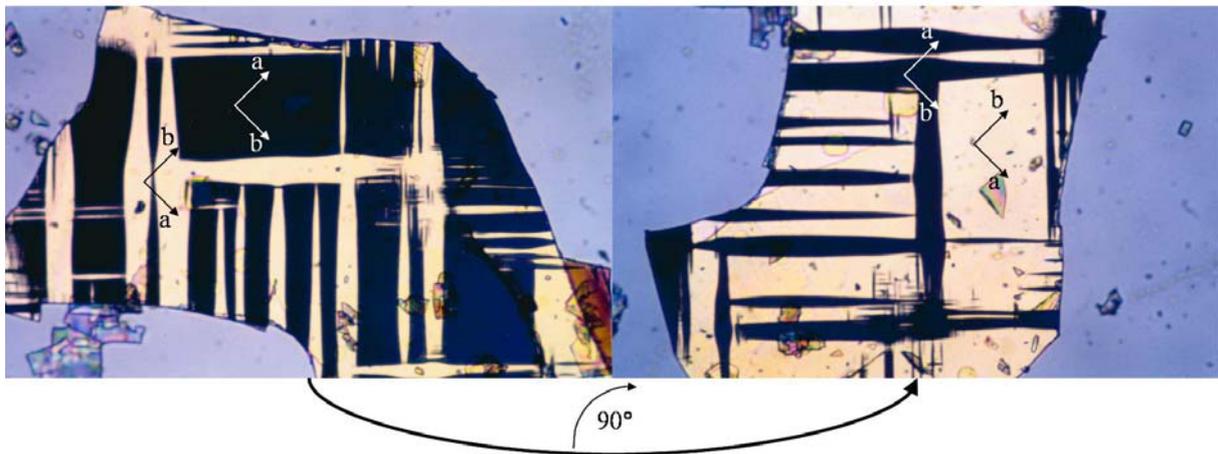


*Figure 22 : Schéma d'extinction d'un monocristal.*



**Figure 23** : Positions de maximum d'éclairement dans un monocristal.

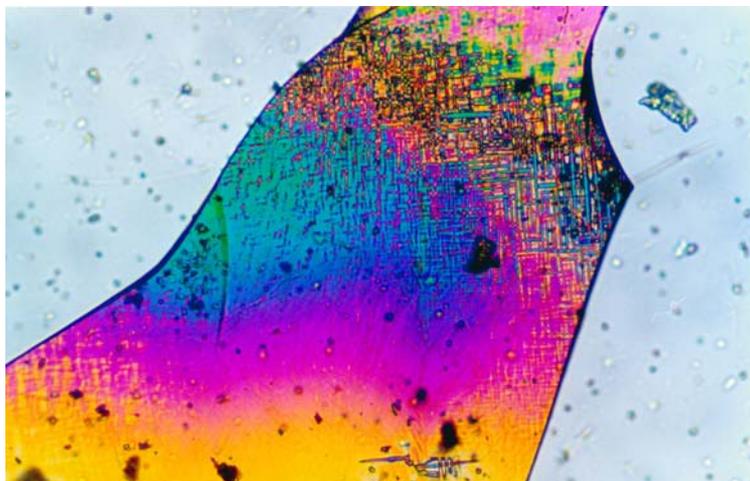
Par ailleurs, les cristaux des phases d'Aurivillius sont généralement orthorhombiques et présentent un ensemble de domaines ferroélastiques correspondant à des défauts de type macle (inversion des axes **a** et **b**). Celle-ci correspond à une inversion des axes  $n_o$  et  $n_p$  suivant les domaines, et conduit à une différence des teintes de biréfringence entre les deux types d'orientation. Sur la photo, les deux couleurs visibles (noir et rose) représentent les deux types de domaines existants. Une rotation de  $90^\circ$  du cristal inverse la position des axes **a** et **b**, donc inverse aussi les couleurs. Ainsi les domaines roses deviennent noirs et vice versa (**Figure 24**).



**Figure 24** : Monocristal de phase d'Aurivillius observé sous lumière polarisée.

### 2.2.2 - Choix des monocristaux

Le choix se fait en deux temps ; il faut d'abord sélectionner un monocristal puis vérifier qu'il soit monodomaine. Les monocristaux sont sélectionnés grâce à l'extinction totale du faisceau incident lorsque l'analyseur et le polariseur sont croisés. En effet lorsque les cristaux sont constitués de plusieurs individus (plusieurs plaquettes faiblement désorientées entre elles dans le cas des phases d'Aurivillius), le faisceau ne s'éteint jamais complètement. En raison des valeurs très proches des paramètres de maille a et b, ces monocristaux sont le plus souvent multidomaines. Ils sont donc triés afin de ne conserver que ceux qui présentent au moins un domaine ferroélectrique largement majoritaire. Idéalement, et pour éviter la superposition des diagrammes de diffraction des deux mailles orientées à 90° un cristal monodomaine est requis pour les études structurales. Les cristaux retenus sont de petite taille (100 x 150 x 5  $\mu\text{m}^3$ ). Le domaine le plus étendu est découpé à l'aide d'une lame et utilisé pour l'étude structurale. Dans les phases d'Aurivillius contenant du plomb, les domaines ferroélectriques sont trop enchevêtrés et petits pour être isolés par cette technique. (**Figure 25**). Les affinements structuraux ont été réalisés sur des échantillons pulvérulents.



**Figure 25** : Domaines enchevêtrés caractéristiques des phases d'Aurivillius à base de plomb.  
*Ici  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .*

### 2.2.3 - Observation en température

Les phases d'Aurivillius subissent en fonction de la température croissante une transition ferroélectrique → paraélectrique. Celle-ci est associée au changement de symétrie orthorhombique → tétragonale et à la disparition des domaines ferroélastiques. Les expériences en température sont réalisées au moyen d'une platine chauffante qui vient remplacer la platine goniométrique rotative sur laquelle la lame de verre est installée. Le régulateur de température permet d'atteindre la température à laquelle l'anisotropie disparaît dans le plan (**a**, **b**) du cristal (maille métriquement tétragonale). Ces expériences seront plus largement détaillées dans la Partie IV consacrée aux transitions de phases.

## 3 - Analyses structurales

L'analyse structurale des échantillons synthétisés, sous la forme de poudre ou de monocristaux, se fait à l'aide des données obtenues par diffraction des rayons X. La nature de l'échantillon détermine pour chaque analyse le type de montage et la technique d'affinement. Deux montages ont été utilisés principalement au cours de ce travail : le diffractomètre Siemens D5000 pour échantillons pulvérulents et le diffractomètre Nonius Kappa CCD pour l'analyse de monocristaux.

Tous les diffractomètres fonctionnent sur le même principe. Un rayonnement X monochromatique incident irradie l'échantillon et ce dernier diffuse un rayonnement produit par l'interaction entre l'onde incidente et l'édifice atomique qui compose l'échantillon irradié. Si le matériau est cristallisé (ordre à longue distance), l'intensité diffusée est émise dans des directions discrètes de l'espace. Il s'agit du phénomène de diffraction. L'ensemble des faisceaux diffractés constitue le diagramme de diffraction de l'échantillon observé. Il est caractéristique de la structure du composé (paramètres cristallins, nature et position des atomes dans la maille). Les techniques d'enregistrement des diagrammes de diffraction et leurs traitements mathématiques lors des études structurales dépendent de la nature mono ou polycristalline de l'échantillon [88-90].

### 3.1 - Diffractomètre pour échantillons pulvérulents

Les montages de diffraction diffèrent principalement par leur géométrie et le type de détecteur. La manière d'obtenir un rayonnement X monochromatique, quel que soit le montage, est la même. Elle sera donc présentée uniquement dans ce paragraphe [91].

#### 3.1.1 - Production du faisceau incident : source de rayons X

Les rayons X sont produits en bombardant une cible métallique par des électrons. Le faisceau électronique généré par un filament de tungstène est dirigé vers la cible, appelée anticathode ou anode.

Le résultat de l'interaction entre les électrons et cette cible est un rayonnement électromagnétique présentant une longueur d'onde de l'ordre de l'angström. Le spectre des photons émis par le métal se présente sous la forme de deux contributions :

- un rayonnement continu,
- un spectre de raies caractéristique du métal bombardé (voir *Figure 26*).

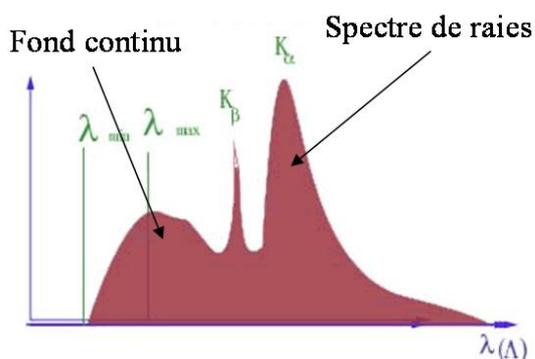
Le fond continu est appelé rayonnement de freinage, ou Bremsstrahlung, son intensité est proportionnelle à la tension d'accélération des électrons. Au contact de l'anticathode, les électrons perdent une part importante de leur énergie. Ceci se traduit par l'émission du fond continu polychromatique. Le spectre de raies, caractéristique de la cible, provient du passage des atomes de la cible d'un état excité vers leur état fondamental et donne lieu à l'émission d'une série de longueurs d'ondes discrètes.

Au sein du laboratoire SPCTS de Limoges, des anodes fonctionnant avec la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda=1,54\text{\AA}$ ) et  $K_{\alpha}$  du molybdène ( $\lambda=0,71\text{\AA}$ ) sont couramment utilisées, la première pour les caractérisation d'échantillons pulvérulents, la seconde dans le montage conçu pour l'étude d'échantillons monocristallins.

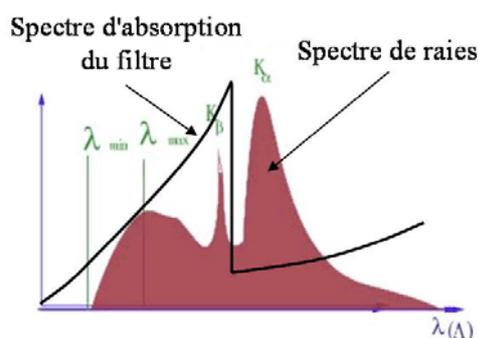
### 3.1.2 - Filtres et monochromateurs

Le rayonnement obtenu est polychromatique. Pour obtenir un rayonnement monochromatique, des filtres ou monochromateurs doivent être utilisés. Le choix s'effectue en fonction de la longueur d'onde souhaitée.

L'utilisation d'un filtre est la manière la plus simple d'obtenir un rayonnement quasi-monochromatique. Le filtre est en général composé d'un matériau absorbant les longueurs d'ondes inférieures à celle sélectionnée. Son utilisation repose sur les propriétés d'absorption des matériaux, et la discontinuité de leur courbe d'absorption en fonction de la longueur d'onde. En plaçant un filtre devant le faisceau, il est possible par exemple de sélectionner uniquement les raies  $K_\alpha$  du spectre d'émission. La principale difficulté de cette méthode consiste à choisir un élément qui présente un fort coefficient d'absorption à des longueurs d'ondes inférieures à celle de la raie  $K_\alpha$  et qui reste presque transparent à celle-ci (voir schéma **Figure 27**). Cependant si le filtre permet de séparer les raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  issues de l'anticathode, il ne permettra pas de distinguer les raies du doublet  $K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$ , leurs longueurs d'ondes étant beaucoup trop proches (1,5406Å et 1,5443Å pour une anode de cuivre par exemple).



**Figure 26** : Exemple de spectre d'émission de rayons X.



**Figure 27** : Principe d'utilisation d'un filtre ; exemple d'un filtre zirconium pour la sélection de la raie  $K_\alpha$  du molybdène.

Les monochromateurs sont des cristaux taillés parallèlement à des rangées réticulaires. Le monochromateur doit être orienté par rapport au rayonnement X de manière à ce que la famille de plans choisie soit en position de Bragg par rapport à la longueur d'onde désirée, ce qui permet de sélectionner uniquement la raie  $K_{\alpha 1}$  du faisceau incident. Le faisceau polychromatique issu de la source de rayons X est alors diffracté de façon sélective par le monocristal d'après la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{K_{\alpha 1}} = n\lambda_{K_{\alpha 1}}$$

$d_{hkl}$  est la distance interréticulaire de la famille de plans (hkl),  $\theta$  est l'angle de Bragg,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement  $K_{\alpha 1}$  est n est un nombre entier.

La forme du monochromateur, plan ou courbe, a une influence sur la géométrie du faisceau, de même que l'utilisation de fentes limitant la divergence avant l'impact sur l'échantillon.

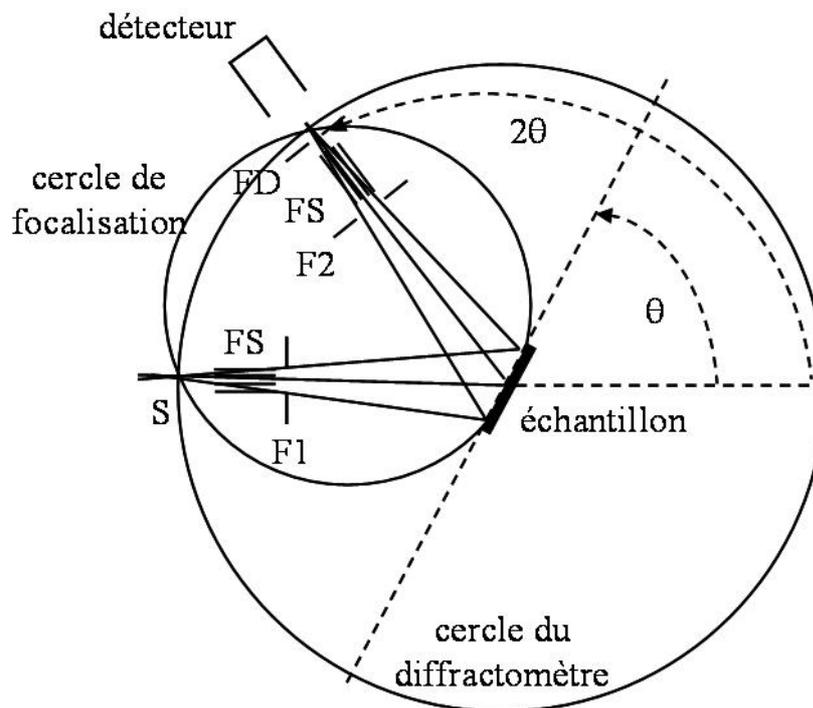
Les fentes, filtres et monochromateurs présentent un inconvénient majeur : tous ces dispositifs absorbent une partie plus ou moins importante du faisceau et entraînent donc une diminution notable de l'intensité incidente. Leur utilisation, si elle diminue par exemple le bruit de fond, permet une meilleure résolution de l'information mais implique des temps de pose plus longs et des durées d'exposition passant de quelques heures à plusieurs jours. Il convient alors de choisir soigneusement le montage de diffraction en fonction des objectifs fixés. Ainsi pour une recherche de phase ou un contrôle de pureté d'un produit l'utilisation d'un filtre est suffisante. L'intensité du faisceau incident est suffisante pour permettre une acquisition rapide du diagramme de diffraction X. En revanche une bonne définition du diagramme de diffraction, indispensable pour les études structurales, requiert l'utilisation d'un monochromateur qui implique alors des temps d'acquisition beaucoup plus longs.

### 3.1.3 - Le diffractomètre pour échantillons polycristallins

Il s'agit d'un diffractomètre Siemens D5000 très répandu dans les laboratoires et parfaitement adapté à l'analyse structurale sur échantillons pulvérulents.

Ce diffractomètre de géométrie Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$  (**Figure 28**) est muni d'une source de rayonnement X utilisant la radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre. L'intensité diffractée par

l'échantillon est mesurée à l'aide d'un détecteur ponctuel à scintillation. Celui-ci se déplace de manière concertée avec l'échantillon et capte l'intensité diffractée par les cristallites en réflexion. Lorsque l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$ , le détecteur tourne d'un angle  $2\theta$  de façon à être toujours en position de Bragg vis à vis des plans réticulaires parallèles à la surface de l'échantillon et donc de recueillir les rayons diffractés par ces derniers. La source de rayons X est fixe.



**Figure 28** : Montage de type Bragg-Brentano en géométrie  $\theta - 2\theta$ .

Il est équipé d'un monochromateur arrière en graphite permettant l'élimination des contributions de la raie  $K_{\beta}$  du cuivre. En revanche le doublet  $K_{\alpha 1} K_{\alpha 2}$  n'est pas résolu.

Ce type de montage en réflexion nécessite un échantillon plan, réalisé par compactage de la poudre avec un risque potentiel d'apparition d'orientations préférentielles, notamment dans le cas de grains anisotropes. La surface et la profondeur irradiées de l'échantillon varient en fonction de  $\theta$  ; l'échantillon doit donc être parfaitement homogène. Le volume de matière

diffRACTANT est néanmoins constant au cours de l'acquisition (aucune correction n'est nécessaire).

Dans le cadre des études structurales réalisées au cours de cette thèse, les paramètres d'acquisition retenus sont :

- plage angulaire mesurée de 10 à 100°,
- pas de mesure de 0,02°,
- temps d'acquisition par pas de 16s.

pour un temps de mesure total de vingt heures. L'ouverture des fentes sélectionnées pour limiter la divergence du faisceau est de 1mm.

## **3.2 - Affinement de Rietveld [92]**

L'affinement de Rietveld se fait en modélisant le diagramme de diffraction entier d'un échantillon pulvérulent. Il s'agit d'extraire les informations structurales (intensités des raies) et parfois microstructurales. Cette méthode nécessite de connaître a priori le profil des raies en leur attribuant différentes caractéristiques de largeur, position et intensité.

### **3.2.1 - Fonctions de profil des raies**

La loi de Bragg indique les valeurs des angles pour lesquels l'intensité diffractée est non nulle. En pratique il ne s'agit pas de pics de Dirac mais de raies présentant une certaine largeur à mi-hauteur  $H$ . La valeur de  $H$  peut être déterminée par un polynôme de paramètre  $\tan\theta$  et de degré 2, appelé polynôme de Caglioti [93] :

$$H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$$

Les coefficients de Caglioti  $U$ ,  $V$  et  $W$  sont caractéristiques de la résolution du montage expérimental et de la microstructure de l'échantillon.

La première étape consiste donc à déterminer la fonction de profil du diagramme de diffraction. Il existe deux fonctions principales permettant de modéliser la forme d'une raie de diffraction. Il s'agit des fonctions gaussienne  $G(2\theta_i)$  et lorentzienne  $L(2\theta_i)$ , définies de la façon suivante :

$$G(2\theta_i) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(\frac{-4 \ln 2}{H^2} (2\theta_i - 2\theta_h)^2\right)$$

$$L(2\theta_i) = \frac{2}{\pi H} \left(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta_i - 2\theta_h)^2\right)^{-1}$$

Dans ces expressions,  $2\theta_i$  est l'angle observé et  $2\theta_h$  correspond à la position du pic de Bragg théorique.  $H$  correspond à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction.

La fonction gaussienne est généralement suffisante pour modéliser la forme des pics dans le cas d'acquisitions en diffraction des neutrons et dans le cas des rayons X, pour des appareils à faible résolution. Pour de plus fortes résolutions, l'élargissement symétrique dû aux aberrations instrumentales est visible, celui-ci étant modélisé par une fonction lorentzienne. Ces deux fonctions, utilisées conjointement, permettent de modéliser correctement le profil expérimental des raies diffractées. Pour cela, la fonction de Voigt, produit de convolution des fonctions gaussienne et lorentzienne, peut être utilisée. Cependant, cette fonction alourdissant considérablement les calculs lors des affinements du profil, c'est la fonction pseudo-Voigt « pV », combinaison linéaire de  $G$  et  $L$ , qui est couramment utilisée.

$$pV = \eta L(2\theta_i) + (1 - \eta) G(2\theta_i)$$

Le paramètre  $\eta$ , compris entre 0 et 1, est la fraction lorentzienne du profil. La fonction de profil final  $\Phi$  se présente donc sous la forme

$$\Phi = a(\eta L(2\theta_i) + (1 - \eta) G(2\theta_i))$$

Le paramètre  $a$  permet de rendre compte de l'éventuelle asymétrie des pics de diffraction.

### 3.2.2 - Affinement structural

L'affinement structural par la méthode de Rietveld [94, 95] consiste à simuler le diagramme de diffraction dans son ensemble, en rendant la position, l'intensité et le profil de chacune d'entre elles les plus proches possibles du diagramme expérimental. L'intensité des raies est proportionnelle au carré du module du facteur de structure, lui-même dépendant de la position et de la nature des atomes. Au cours de l'affinement, les intensités des raies sont affinées en modifiant légèrement la position des atomes, les taux d'occupation et les fonctions d'agitation thermiques des sites. Les positions des raies sont affinées en modifiant les paramètres de la maille élémentaire. Cet affinement, basé sur un principe d'optimisation locale, nécessite donc d'avoir un modèle de départ proche de la réalité. La méthode utilisée est celle de la minimisation des moindres carrés entre l'intensité calculée à partir du modèle et l'intensité mesurée en chaque point du diagramme. La somme  $S$  doit tendre vers 0.

$$S = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$$

où  $w_i$  est un coefficient dépendant du taux de comptage, inversement proportionnel au nombre de coups mesurés par le détecteur.

$y_i^{calc}$  peut être exprimé de la façon suivante :

$$y_i^{calc} = s \sum_{hkl} m L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}$$

avec :

$s$  : facteur d'échelle,  $m$  : multiplicité de la raie,  $L_{hkl}$  : facteur de Lorentz et de polarisation,  $F_{hkl}$  : facteur de structure,  $\Phi$  : fonction de profil,  $\theta_{hkl}$  : position du pic de Bragg,  $\theta_i$  : position calculée,  $P_{hkl}$  : facteur prenant en compte l'orientation préférentielle,  $A$  : coefficient d'absorption de l'échantillon et  $y_{bi}$  : contribution du fond continu.

Le fond continu est le résultat de deux contributions ; le montage en lui-même et l'échantillon, siège possible d'une diffusion incohérente. Le bruit de fond peut être modélisé à l'aide d'une fonction polynomiale.

Pour rendre compte de la pertinence du résultat, des facteurs, appelés facteurs de confiance, sont définis.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_i^{obs} - I_i^{calc}|}{\sum_i I_i^{obs}}$$

$$R = \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i y_i^{obs}} \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}}$$

Le second facteur  $R_{wp}$  est pondéré en fonction de l'intensité des raies. Le paramètre  $w_i$  permet d'associer à chaque intensité un poids inversement proportionnel au nombre de coups mesurés.

$$w_i \propto \frac{1}{I_i^{obs}}$$

Ce facteur prend en compte aussi bien les réflexions de faible intensité et les pieds de raie.  $R_{exp}$  est l'estimation de l'erreur minimale que peut prendre  $R_{wp}$ . Il dépend de la statistique de comptage.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (I_i^{obs})^2}}$$

avec  $N$  le nombre d'observations et  $P$  le nombre de variables affînées.

Un dernier terme permet de juger si l'introduction de nouvelles variables améliore l'affinement. Il s'agit du facteur de validité de l'affinement (goodness of fit).

$$GofF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

En pratique,  $R_{wp}$  est de l'ordre de 5% et  $GofF$  tend vers 1. Il existe aussi le paramètre  $\chi^2 = GofF^2$ .

### 3.2.3 - Stratégies d'affinement

Du fait du principe d'affinement par optimisation locale, il existe plusieurs solutions mathématiques permettant de diminuer l'écart entre les diagrammes observés et calculés (correspondant à des minima locaux). Il convient donc d'être prudent lors d'un affinement de structure et de suivre une stratégie qui permette de minimiser les possibilités qui ne sont pas satisfaisantes d'un point de vue physique ou chimique. La stratégie globale d'un affinement est la suivante :

- Affinement du facteur d'échelle et du polynôme modélisant le fond continu
- Affinement des paramètres de maille du modèle pour améliorer le positionnement des raies
- Affinement de U, V, W et des paramètres du profil de raie
- Affinement des positions atomiques (début à proprement parler de l'affinement structural)
- Affinement des taux d'occupation et des facteurs d'agitation thermique des différents sites atomiques

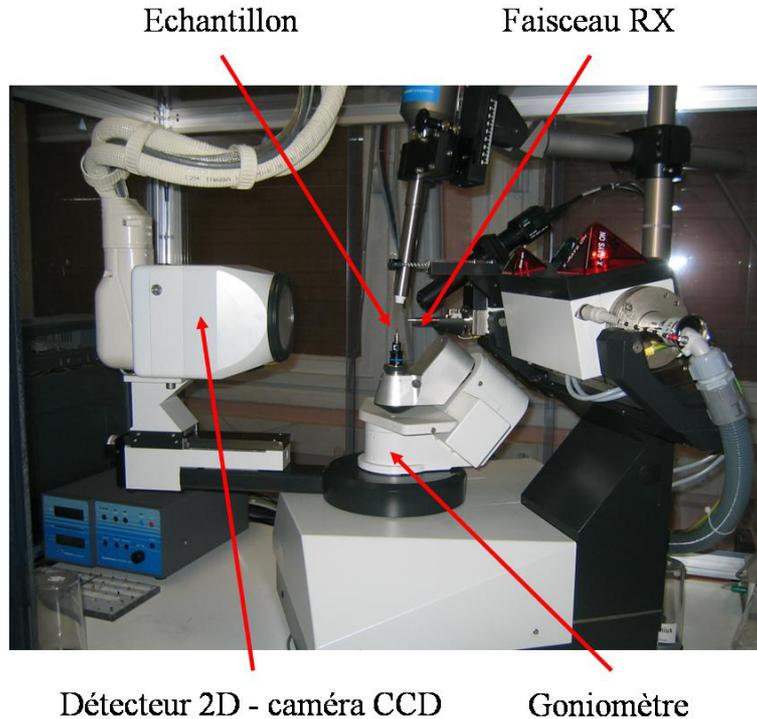
Chacune de ces étapes nécessite une vérification du diagramme complet de diffraction et de la maille élémentaire. Ces vérifications constantes limitent le risque d'aboutir à une structure erronée.

## 3.3 - Le diffractomètre pour monocristaux

Les enregistrements sur monocristaux ont été réalisés sur le diffractomètre quatre cercles Kappa CCD (Nonius) du laboratoire (*Figure 29*).

La source est équipée d'une anode de molybdène et d'un monochromateur plan avant permettant de sélectionner les raies  $K_{\alpha}$  ( $\lambda_{K_{\alpha 1}}=0,7093\text{\AA}$ , et  $\lambda_{K_{\alpha 2}}=0,7135\text{\AA}$ ). Le faisceau incident est ensuite collimaté avant d'atteindre l'échantillon. Après passage par le collimateur,

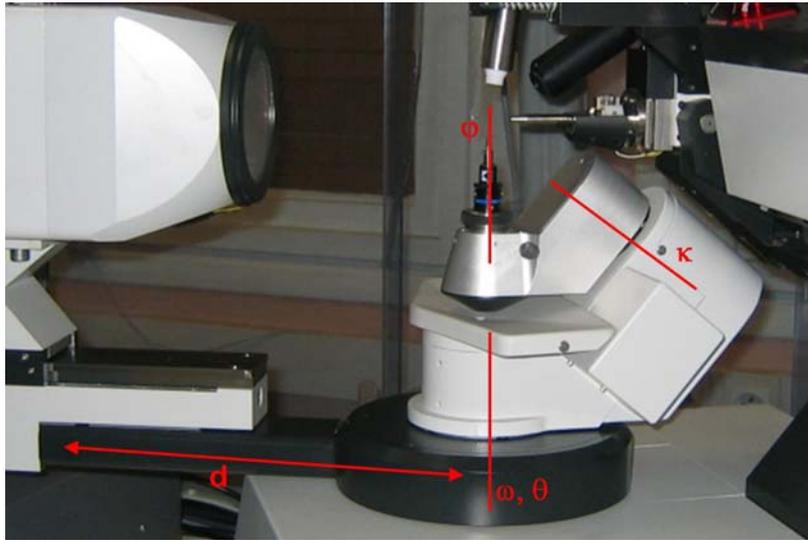
le faisceau peut irradier l'échantillon sur une surface de  $1\text{mm}^2$ . Ceci représente une limite pour la taille maximale du monocristal.



**Figure 29** : Diffractomètre Kappa CCD.

Le cristal sélectionné à l'aide du microscope optique en lumière polarisée est collé à l'extrémité d'une tige en quartz, puis placé sur la trajectoire du faisceau de rayons X grâce à une tête goniométrique à trois axes dont la hauteur est réglable. Il est ensuite positionné de manière à se trouver à l'intersection des trois axes  $\omega$ ,  $\kappa$  et  $\varphi$ .

Le diffractomètre, avec tous ses axes de rotation, est représenté à la **Figure 30**. Ce montage autorise le positionnement du cristal dans pratiquement toutes les orientations spatiales et permet d'amener tous les plans réticulaires en position de Bragg. Lorsque les paramètres cristallins sont grands ( $> 20\text{\AA}$ ), la distance caméra - cristal  $d$  peut être allongée afin de séparer les réflexions proches voisines. L'angle  $\theta$  associé à la rotation du détecteur ajoute un degré de liberté supplémentaire et permet d'accéder à d'autres zones du réseau réciproque. Les mouvements permis par ce goniomètre sont résumés dans le **Tableau 2**.



**Figure 30** : Axes de rotation du goniomètre et réglage de la distance échantillon – détecteur.

**Tableau 2** : Caractéristiques du goniomètre [96].

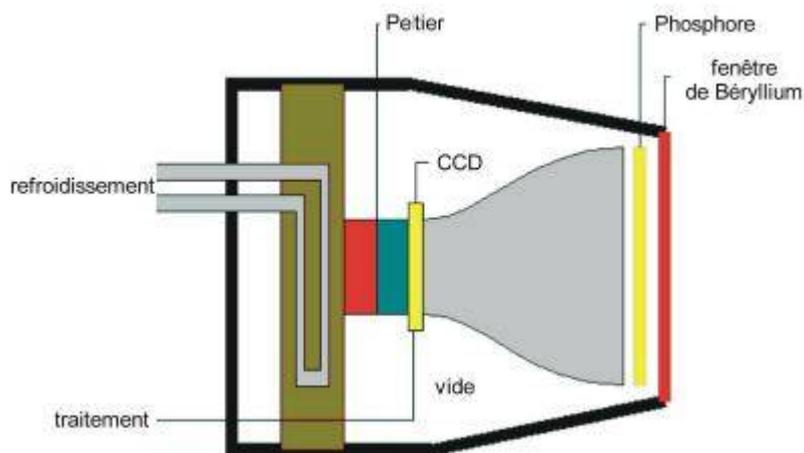
Angle	Limite de mouvement	Erreur
$\varphi$	$\pm 180^\circ$	$\pm 0,015^\circ$
$\kappa$	$\pm 175^\circ$	$\pm 0,010^\circ$
$\omega$	$\pm 210^\circ$	$\pm 0,010^\circ$
$\theta$	$-10^\circ + 66^\circ$	$\pm 0,010^\circ$
d	25 – 170mm	$\pm 0,5\text{mm}$

Dans ce diffractomètre une caméra CCD (Charge Coupled Device) de très grande sensibilité remplace le classique compteur ponctuel à scintillation **Figure 31**.

Le faisceau de rayons X est intercepté par une fenêtre de béryllium ( $63,5 \times 63,5 \text{ mm}^2$ ). Il traverse ensuite une couche de phosphore qui transforme les photons X en photons visibles.

Ceux-ci sont alors acheminés vers le capteur CCD ; un « dégrandissement » est nécessaire du fait de la taille réduite de ses cellules. Ce dernier consiste en une matrice constituée de capteurs photoélectriques (résolution de 621x576 pixels). La lecture des pixels (comptage du nombre d'électrons produits) se fait ligne par ligne à la fin de l'exposition du détecteur.

Grâce à la caméra CCD, ce diffractomètre permet, en enregistrant simultanément un nombre élevé de réflexions, d'acquérir rapidement la quasi-totalité du diagramme de diffraction (2 à 6 heures) et d'utiliser des monocristaux de petite taille (quelques dizaines de microns). L'inconvénient majeur de ce type de détecteur est le bruit de fond lié majoritairement au bruit électronique (d'origine thermique). Celui-ci est néanmoins atténué au moyen d'un système de refroidissement par effet Peltier.



**Figure 31** : Vue en coupe d'un détecteur CCD [97].

L'enregistrement des données, piloté par un programme d'acquisition de routine semi automatique [98], se fait de la façon suivante :

- détermination automatique de la maille cristalline du cristal. Pour cela plusieurs clichés sont réalisés dans des positions prédéfinies de l'échantillon et du détecteur (angles  $\omega$ ,  $\kappa$ ,  $\varphi$  et  $\theta$ ).
- préparation de l'acquisition des données basée sur le calcul de la matrice de passage qui lie les indices hkl du réseau réciproque avec les coordonnées

angulaires du goniomètre. Elle permet d'obtenir la stratégie d'enregistrement optimum en vue de collecter le maximum de réflexions indépendantes nécessaires à un affinement de structure. La portion d'espace réciproque sélectionnée est fonction des éléments de symétrie du groupe ponctuel déterminé à l'étape précédente. L'observation de l'ensemble de l'espace réciproque reste néanmoins possible.

- enregistrement à proprement parler des réflexions. Le cristal et le détecteur sont placés dans les positions (angles  $\omega$ ,  $\kappa$ ,  $\varphi$  et  $\theta$ ) prédéfinies par la stratégie d'acquisition. Chaque image obtenue sur le détecteur correspond aux réflexions qui viennent frapper sa surface lorsque le cristal tourne d'un angle de  $0,7^\circ$  (valeur définie par l'opérateur) autour de l'axe  $\varphi$ , les autres angles du goniomètre étant fixes. Le cristal effectue ainsi une rotation complète ( $360^\circ$ ) autour de  $\varphi$  (appelée  $\varphi$  scan) en enregistrant une image à chaque pas (rotation de  $0,7^\circ$ ). Lorsque cette rotation est achevée, de nouveaux angles  $\omega$ ,  $\kappa$  et  $\theta$  définis par la stratégie d'enregistrement sont appliqués au goniomètre. Une nouvelle série d'images est obtenue, comme précédemment, par rotation complète du cristal autour de  $\varphi$  (le pas restant constant tout au long de l'acquisition). Cette procédure est répétée jusqu'à obtention de toutes les réflexions enregistrables.

Le département de physique de la matière condensée (Université du Pays Basque, Bilbao) possède un diffractomètre du même type. Muni d'un système de mise en température du cristal, il a été utilisé pour l'étude des transitions de phases (cf. Partie IV).

### **3.4 - Affinement à partir de données obtenues sur monocristal [99]**

#### 3.4.1 - Mesure de l'intensité

Le détecteur CCD à deux dimensions enregistre une intensité qui peut être qualifiée de brute. Une série de corrections systématiques est nécessaire afin d'obtenir l'intensité effectivement diffractée par le cristal permettant de déterminer la structure.

### 3.4.2 - Bruit de fond

Le signal de diffraction résulte de la diffusion élastique au sein du cristal. A ceci s'ajoute une part de diffusion élastique incohérente, responsable de ce qui est appelé bruit de fond noté  $I_b$ . L'intensité nette obtenue en retirant le bruit de fond de l'intensité brute.

$$I = I_{brute} - I_b$$

Un écart type  $\sigma(I)$  est calculé en considérant une distribution gaussienne de l'intensité autour de la position de Bragg. Seules les réflexions pour lesquelles  $I > 3\sigma(I)$  sont prises en considération dans l'affinement de la structure cristalline.

### 3.4.3 - Réduction des données

L'intensité obtenue après ce traitement n'est toujours pas exploitable en l'état. Un certain nombre de phénomènes physiques liés au montage expérimental ou à l'échantillon lui-même viennent influencer sa valeur. L'intensité d'une réflexion hkl est reliée au facteur de structure  $F(hkl)$  ou  $F(\vec{H})$  par la relation :

$$I = LPA|F(\vec{H})|^2$$

où L est le facteur de Lorentz, P le facteur de polarisation et A le facteur de transmission.  $\vec{H} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$  est un vecteur du réseau réciproque défini lui-même par le trièdre direct  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  et  $\vec{C}$ .

#### *a - Facteur de Lorentz*

L'intensité diffractée mesurée par le détecteur dépend du temps pendant lequel le nœud du réseau réciproque reste sur la sphère d'Ewald. Plus la vitesse de traversée de la sphère est faible, plus la valeur de l'intensité diffractée sera élevée. Or, les nœuds du réseau réciproque ne traversent pas tous la sphère d'Ewald à la même vitesse, cette dernière dépend

en effet de l'angle  $\theta$ . Le facteur de Lorentz corrige ce phénomène. Sa valeur dépend de la géométrie du montage utilisé. Dans notre cas,

$$L = \frac{1}{\sin(2\theta)}$$

#### *b - Facteur de polarisation*

Le faisceau de rayons X produit par la source n'est pas polarisé. Mais le faisceau diffracté par le cristal l'est partiellement. Cela induit une diminution de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $\theta$  qui est exprimée au moyen du facteur de polarisation P.

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}$$

De même le passage par un monochromateur peut induire une polarisation partielle du faisceau incident. Celle-ci dépend essentiellement de l'angle  $\alpha$  du monochromateur, donc de la géométrie du montage.

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta)\cos^2(2\alpha)}{2}$$

#### *c - Correction d'absorption*

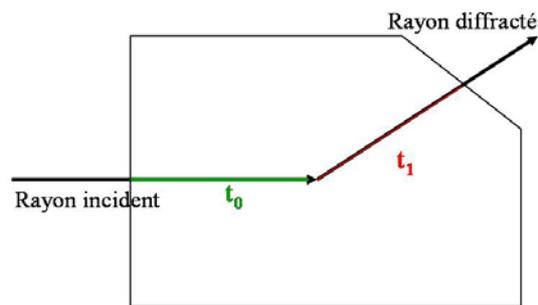
La loi de Beer-Lambert est utilisée pour la correction d'absorption des données mesurées. Un faisceau monochromatique d'intensité  $I_0$  qui traverse un milieu absorbant d'épaisseur  $t$  et de coefficient d'absorption linéaire  $\mu_L$  a une intensité  $I$  en sortie telle que :

$$I = I_0 e^{-\mu_L t}$$

Cette loi peut s'appliquer à un rayonnement X traversant un cristal. L'intensité  $I(hkl)$  d'une réflexion diminue en traversant un cristal de volume  $V$ . L'expression du facteur A de transmission est :

$$A = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu} dV$$

$\mu$  est le coefficient d'absorption du cristal. Sa valeur est fonction de la longueur d'onde du faisceau incident, de la composition chimique et de la structure cristalline du matériau ; et  $t$  est le chemin parcouru par le faisceau (incident et diffracté) à l'intérieur de cristal,  $t = t_0 + t_1$  (**Figure 32**).



**Figure 32** : Définition du chemin parcouru par un rayon dans un cristal.

Le facteur de transmission n'est pas une valeur isotrope. Il dépend de la valeur de  $t$ , qui varie avec la géométrie de la mesure, la taille et la forme du cristal. Chaque intensité est donc corrigée de manière indépendante. Pour une réflexion  $hkl$  donnée,

$$I_{corr}(hkl) = \frac{I_{obs}(hkl)}{A}$$

En pratique, il est difficile d'évaluer précisément  $V$  et  $t$ . Ils peuvent être déterminés en utilisant deux méthodes différentes :

- La correction semi-empirique est basée sur une estimation de  $V$  en donnant au cristal une forme approchée, généralement une sphère ou un cylindre.
- La correction analytique s'appuie sur la connaissance précise de la forme du cristal. Elle nécessite d'avoir au préalable indexé toutes les faces et d'avoir mesuré la distance qui les sépare du centre du cristal.

Au cours d'une mesure, il peut se produire des variations de l'intensité du faisceau incident ou une dégradation de l'échantillon. Pour pallier ces causes de modification de l'intensité diffractée, une remise à l'échelle peut être effectuée sur l'ensemble des images prises par le détecteur plan. Pour cela, un facteur d'échelle différent et affiné est attribué à chacune.

### 3.4.4 - Détermination de la structure

#### *a - Le problème de phase*

La densité électronique  $f(\mathbf{r})$  en tout point de la maille cristalline peut théoriquement être calculée par une série de Fourier inverse des facteurs de structure  $F(hkl)$  de la forme :

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F(hkl) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{H}}$$

avec  $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$  vecteur liant l'origine de la maille à chaque point de coordonnées xyz (espace direct) et  $\vec{H} = h\vec{A} + k\vec{B} + l\vec{C}$  vecteur du réseau réciproque.

Malheureusement, l'intensité collectée pour une réflexion hkl donnée qui est proportionnelle au carré du facteur de structure, terme complexe de la forme  $F(hkl) = |F(hkl)| e^{i\phi}$  permet de remonter à  $|F(hkl)|$  mais ne permet pas de définir une valeur pour la phase  $\phi$ . Un calcul de densité électronique qui donnerait directement les coordonnées réduites des atomes dans la structure est donc impossible. La détermination d'une structure cristalline revient à déterminer les valeurs des phases. Pour cela différentes méthodes sont utilisées.

#### *b - Méthodes directe et de Patterson*

Ces deux méthodes sont actuellement les plus utilisées pour les études sur monocristaux. Le programme Shelxs97 [100] utilisé au laboratoire SPCTS est basé conjointement sur les méthodes directe et de Patterson. La méthode de Patterson (ou méthode de l'atome lourd) permet la détection des atomes lourds en s'affranchissant de la

détermination de la phase. Elle repose sur l'utilisation d'une fonction qui permet de créer une carte de vecteurs interatomiques où les atomes les plus lourds sont représentés par les pics les plus intenses. La méthode directe revient à attribuer les phases. Elle est basée sur des propriétés de la densité électronique (elle est positive en tout point et la structure est composée d'atomes discrets) qui excluent a priori certaines combinaisons. Dans le cas des matériaux inorganiques, la prise en compte des relations de symétrie dans la maille simplifie considérablement le problème. La carte de densité électronique calculée avec ces phases est suffisamment précise pour localiser les atomes lourds de la maille. Dans les deux cas, les atomes légers sont ensuite localisés par transformées de Fourier successives (Fourier différence) en utilisant les facteurs de structure observés (déduits de l'intensité I) et les phases des facteurs de structures calculés  $F_c(hkl)$  avec les positions atomiques connues aux différents stades de l'étude, avec  $F_c(hkl) = \sum_j f(j)e^{2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{H}}$ ,  $f(j)$  le facteur de diffusion de l'atome j et  $\vec{r}_j$  le vecteur reliant l'origine à chaque atome j de la maille.

La densité électronique calculée est d'autant plus proche de la réalité que les atomes lourds sont convenablement placés (ils conditionnent généralement l'ordre de grandeur des phases) et qu'un nombre croissant d'atomes est correctement positionné dans la maille.

### *c - Affinement de la structure*

Lors de cette étude sur les phases d'Aurivillius les modèles structuraux étaient connus [1-3]. Le travail s'est donc essentiellement focalisé sur l'affinement des positions atomiques au sein des structures. Cela revient à comparer réflexion par réflexion les facteurs de structure observés et calculés en cherchant, par la méthode des moindres carrés appliquée aux différents paramètres structuraux (coordonnées atomiques, taux d'occupation, agitation thermique..), à minimiser leur écart, à savoir la somme R définie de la façon suivante :

$$R = \sum w(|F_o| - |F_c|)^2$$

Dans cette expression,  $F_o$  est le facteur de structure observé (déduit de  $I_{\text{coor}}$ ) et  $F_c$  le facteur de structure calculé.

w permet de pondérer le poids attribué à chaque réflexion, il est inversement proportionnel à l'intensité mesurée.

Faire converger les valeurs calculées et observées des facteurs de structure revient à minimiser les facteurs de confiance standard et pondéré définis par :

$$R = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|} \quad R_w = \sqrt{\frac{\sum w(\|F_o\| - |F_c|)^2}{\sum (|F_o|)^2}}$$

L'affinement des structures cristallines a été réalisé à l'aide du logiciel Jana2000 [101].



# *Partie III : Les phases d'Aurivillius à comportement ferroélectrique et relaxeur : étude structurale à température ambiante*

Ces études ont pour but de mettre en évidence les particularités structurales différenciant, à température ambiante, les phases d'Aurivillius à comportement relaxeur de celles à comportement ferroélectrique classique. Pour cela, une étude menée sur monocristal pour les deux phases isotypes  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (ferroélectrique classique) et  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (relaxeur) a permis de définir les pistes probables qui ont ensuite été analysées grâce à une étude structurale exhaustive sur échantillons polycristallins de trois séries pour lesquelles l'évolution du comportement ferroélectrique normal ou relaxeur semble liée à la composition chimique. La première concerne la solution solide  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $m=4$ ) pour laquelle la substitution par du baryum du couple  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})$  modifie le comportement ferroélectrique. Le travail s'est ensuite poursuivi avec la solution solide  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  ( $m=3$ ). Ici le changement de comportement ferroélectrique est associé à une double substitution  $\text{Bi}^{3+} / \text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+} / \text{Nb}^{5+}$ . Enfin l'étude s'est achevée par la comparaison des structures cristallines des phases d'Aurivillius contenant du plomb isolées au sein du système  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ .

# 1 - Etude structurale sur monocristal de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ et $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

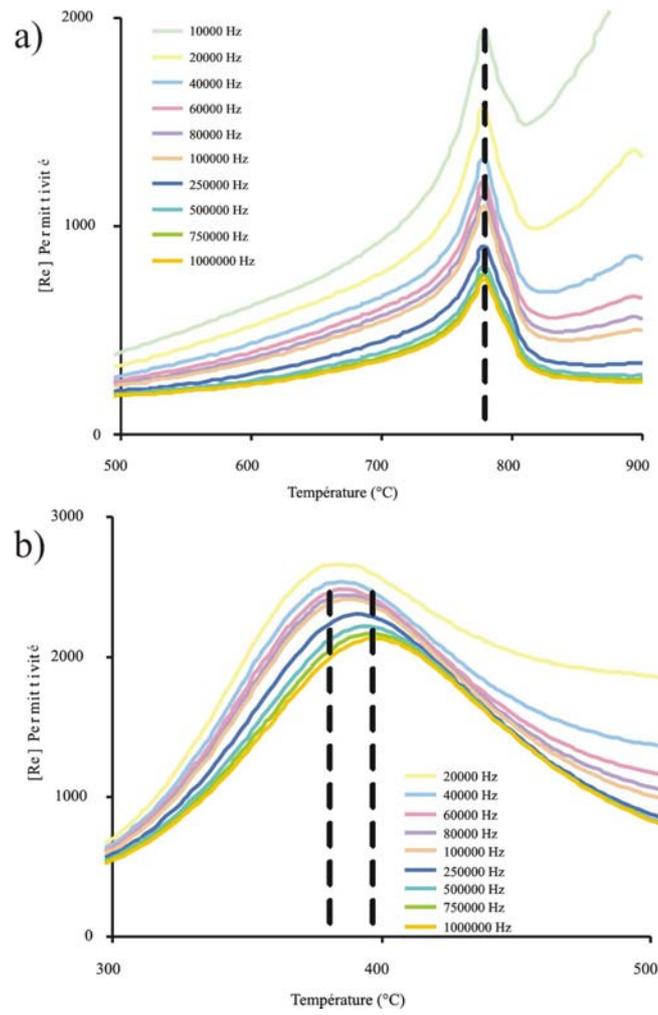
Les mesures diélectriques [102] réalisées sur les phases d'Aurivillius isotypes de composition  $\text{M}^{\text{II}}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $\text{M}^{\text{II}}$  est un cation de valence II :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ) ont montré qu'en fonction de la taille croissante ( $r_{\text{Ca}^{2+}} < r_{\text{Sr}^{2+}} < r_{\text{Pb}^{2+}} < r_{\text{Ba}^{2+}}$ ) du cation  $\text{M}^{\text{II}}$  le comportement ferroélectrique de ces phases évolue vers un comportement relaxeur. De plus la température de Curie  $T_C$  décroît parallèlement de  $790^\circ\text{C}$  à  $400^\circ\text{C}$  [103]. La structure de  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  a été déterminée par Hervoches *et al.* [104, 105] et celle de  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  est étudiée au chapitre trois de cette partie. L'étude structurale développée dans ce chapitre concerne les deux phases de la série  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , pour lesquelles les rayons de  $\text{M}^{\text{II}}$  sont les plus éloignés et dont le comportement diélectrique est différent (ferroélectrique et relaxeur) comme l'indiquent les mesures de permittivité diélectrique représentées **Figure 33**. Elle vise principalement à analyser le rôle du cation divalent sur les déformations de la structure cristalline et à souligner les différences structurales qui pourraient être à l'origine du comportement diélectrique différent de ces phases. L'étude est menée par diffraction de rayons X sur des monocristaux à température ambiante.

## 1.1 - Affinements de structures

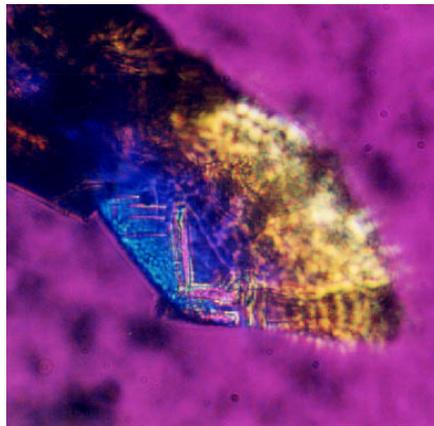
### 1.1.1 - Etude structurale de $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , ferroélectrique classique

La structure a été affinée à partir de données collectées par le diffractomètre quatre cercles Nonius Kappa CCD.

Un monocristal de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  présentant un domaine ferroélastique largement majoritaire (**Figure 34**) a été sélectionné par microscopie optique en lumière polarisée. Une collecte rapide des réflexions a permis de vérifier la bonne qualité et l'unicité du cristal (leur forme de plaquette est en effet propice à l'empilement de plusieurs cristaux dans la préparation).



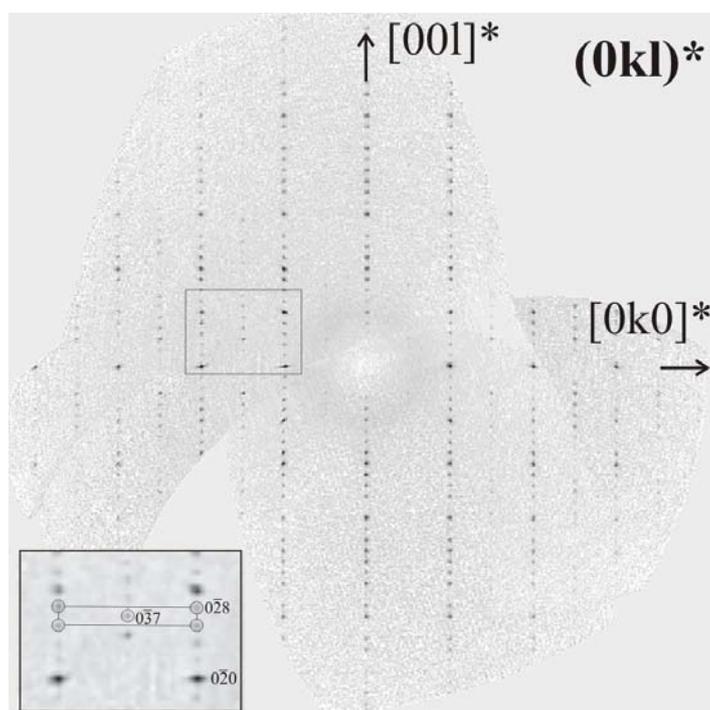
**Figure 33** : Spectroscopie d'impédance sur les composés a)  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et b)  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [102].



**Figure 34** : Cristal de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  sélectionné.

### *a - Choix du groupe d'espace*

Les images de précession, dont un exemple (plan  $(0kl)^*$ ) est présenté à la **Figure 35**, sont reconstituées à partir des images 2D enregistrées par la caméra CCD. L'observation des règles d'existence des réflexions (en particulier  $k+l=2n$ , et  $h, k, l$  de parité différente dans ce plan de base) conduit à utiliser le groupe d'espace  $A2_1am$  (n°36 – cba) pour décrire la maille élémentaire. La pertinence du choix de ce groupe d'espace a été vérifiée systématiquement par l'analyse de toutes les réflexions enregistrées à l'aide du logiciel Maxus (suite logicielle "Ewald CCD"). Il s'agit du groupe d'espace qui est en général utilisé pour les phases d'Aurivillius possédant un nombre pair de couches d'octaèdres dans les blocs perovskite [106].



**Figure 35** : Image de précession du plan  $(0kl)^*$  du composé  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ .

Les données de l'enregistrement et les paramètres de maille affinés sont fournis au **Tableau 3**.

**Tableau 3 :** Paramètres d'enregistrement de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  avec un diffractomètre quatre cercles Nonius Kappa CCD (raie  $K_\alpha$  du molybdène, monochromateur graphite).

Groupe d'espace	$A2_1am$ (n°36 –cba)
	$a=5,4234(2)$
Paramètres de maille affinés (Å)	$b=5,4021(5)$
	$c=40,5935(3)$
Nombre de motifs par maille	4
Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	7,31
Taille du cristal ( $\mu\text{m}^3$ )	98x147x5
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Plage angulaire en $\theta$	$1^\circ - 32,5^\circ$
F(000)	2240
Nombre de réflexions mesurées	5711
Nombre de réflexions uniques	2996
$R_{\text{int}} [I > 3\sigma(I) / \text{all}]$	3,53% / 3,63%

#### *b - Modèle de départ*

Les positions atomiques utilisées comme modèle de départ pour l'affinement structural de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  sont celles obtenues par Hervoches *et al.* [104, 105] sur le composé isotype  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (affinement de structure à l'aide de données de diffraction des neutrons sur un échantillon pulvérulent). Le bismuth occupe la totalité des sites cationiques des feuillets fluorine. Les sites A des cavités cuboctaédriques des blocs perovskite ont une occupation statistiquement désordonnée de  $1/3 \text{Ca}^{2+}$  et  $2/3 \text{Bi}^{3+}$ .

#### *c - Stratégie d'affinement*

L'affinement de la structure de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  n'a pas posé de difficulté particulière. Il a été réalisé à l'aide du logiciel Jana2000 [101]. Lors de l'acquisition des données, les intensités diffractées sont intégrées et corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Par la suite seule la correction d'absorption est nécessaire. Celle-ci a été faite en utilisant la méthode gaussienne sur la forme réelle du cristal (méthode analytique).

Des contraintes de distance Ti-O ( $\approx 2\text{\AA}$ ) et O-O ( $\approx 2,8\text{\AA}$ ) ont été appliquées en début d'affinement pour imposer des octaèdres quasi-rigides. Ces contraintes ont été supprimées par la suite. Les valeurs des facteurs de diffusion de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  sont suffisamment éloignées pour pouvoir différencier leurs positions atomiques et affiner les taux d'occupation Ca/Bi des différents sites. Le nombre total d'atomes de bismuth et de calcium par maille a été contraint à sa valeur théorique à partir de la composition. L'analyse des paramètres d'agitation thermique anisotrope des cations n'a néanmoins pas permis d'envisager une séparation des positions de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  au sein d'un même site cristallographique.

#### *d - Résultat de l'affinement*

Le **Tableau 4** donne les positions atomiques, les taux d'occupation et les agitations thermiques des différents sites issus de l'affinement. Les facteurs de confiance correspondants, donnés en légende du **Tableau 4**, sont faibles. Les principales distances cation – oxygène, dans la limite de coordinence de  $3\text{\AA}$  sont portées au **Tableau 5**. La structure cristalline affinée de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  est présentée en projection sur les plans  $yOz$  et  $xOy$  à la **Figure 36**. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes d'agitation thermique.

Conformément au modèle de départ, l'affinement structural montre que les couches fluorine contiennent uniquement du bismuth (site Bi(1)). Calcium et bismuth se répartissent dans les cavités cuboctaédriques des blocs perovskite sans pouvoir différencier leurs coordonnées atomiques (sites Bi(2)/Ca(2) et Bi(3)/Ca(3)) avec des taux d'occupation légèrement différents (**Tableau 4**). L'examen des projections de la structure, **Figure 36**, met en évidence les distorsions classiquement observées dans les phases d'Aurivillius :

- une déformation des blocs perovskite qui se traduit ici par une double rotation des octaèdres  $[\text{TiO}_6]$  autour des axes **a** et **c**,
- un déplacement de tous les cations des blocs perovskite le long de l'axe **c** vers les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  (cf. le modèle 3D basé sur une structure déficitaire en cation B présenté dans la partie I). Ainsi les distances Ti(1) - O(4)= $1,902\text{\AA}$  et Ti(1) - O(1)= $2,045\text{\AA}$  sont relativement proches alors que les distances Ti(2) – O(4) et Ti(2) – O(6) respectivement égales à  $2,33\text{\AA}$  et  $1,78\text{\AA}$  sont très différentes. De

la même manière les sites Bi/Ca(3) et Bi(1) sont déplacés dans leurs cavités cuboctaédriques alors que le site Bi/Ca(2) situé au milieu des blocs perovskite n'est pas affecté (**Figure 36** et **Figure 37**),

- un déplacement des cations le long de l'axe polaire **a** visible sur la **Figure 36**.

**Tableau 4 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  à 25°C avec les facteurs de confiance  $R [I > 3\sigma(I) / \text{all}]$  suivants :  $R=4,03\%$  /  $4,94\%$  et  $wR=4,59\%$  /  $4,63\%$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$ en Å <sup>2</sup>	Taux d'occupation
Bi(1)	8b	0,25 <sup>(*)</sup>	0,2698(1)	0,21897(1)	0,01242(9)	1
Bi/Ca(2)	4a	0,2464(4)	0,2520(1)	0	0,01130(19)	0,60(1)/0,40(1)
Bi/Ca(3)	8b	0,2452(3)	0,2438(1)	0,89559(1)	0,01175(13)	0,70(1)/0,30(1)
Ti(1)	8b	0,2148(5)	0,2478(2)	0,54921(4)	0,0058(3)	1
Ti(2)	8b	0,2155(4)	0,2475(2)	0,34815(4)	0,0053(3)	1
O(1)	4a	0,679(2)	0,3250(10)	0	0,0087(17)	1
O(2a)	8b	0,4735(10)	0,4678(10)	0,5402(2)	0,0112(14)	1
O(2b)	8b	0,4014(10)	-0,0470(10)	0,5523(2)	0,0093(13)	1
O(3)	8b	0,986(2)	0,496(2)	0,25022(10)	0,0084(11)	1
O(4)	8b	0,1915(10)	0,3106(10)	0,4048(2)	0,0118(13)	1
O(5a)	8b	0,4304(10)	0,5282(10)	0,3528(2)	0,0106(14)	1
O(5b)	8b	0,4683(10)	0,0142(10)	0,36119(10)	0,0075(13)	1
O(6)	8b	0,215(2)	0,1976(10)	0,6951(2)	0,0183(15)	1

<sup>(\*)</sup> coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

Paramètres d'agitation thermique anisotrope des cations A (en Å<sup>2</sup>)

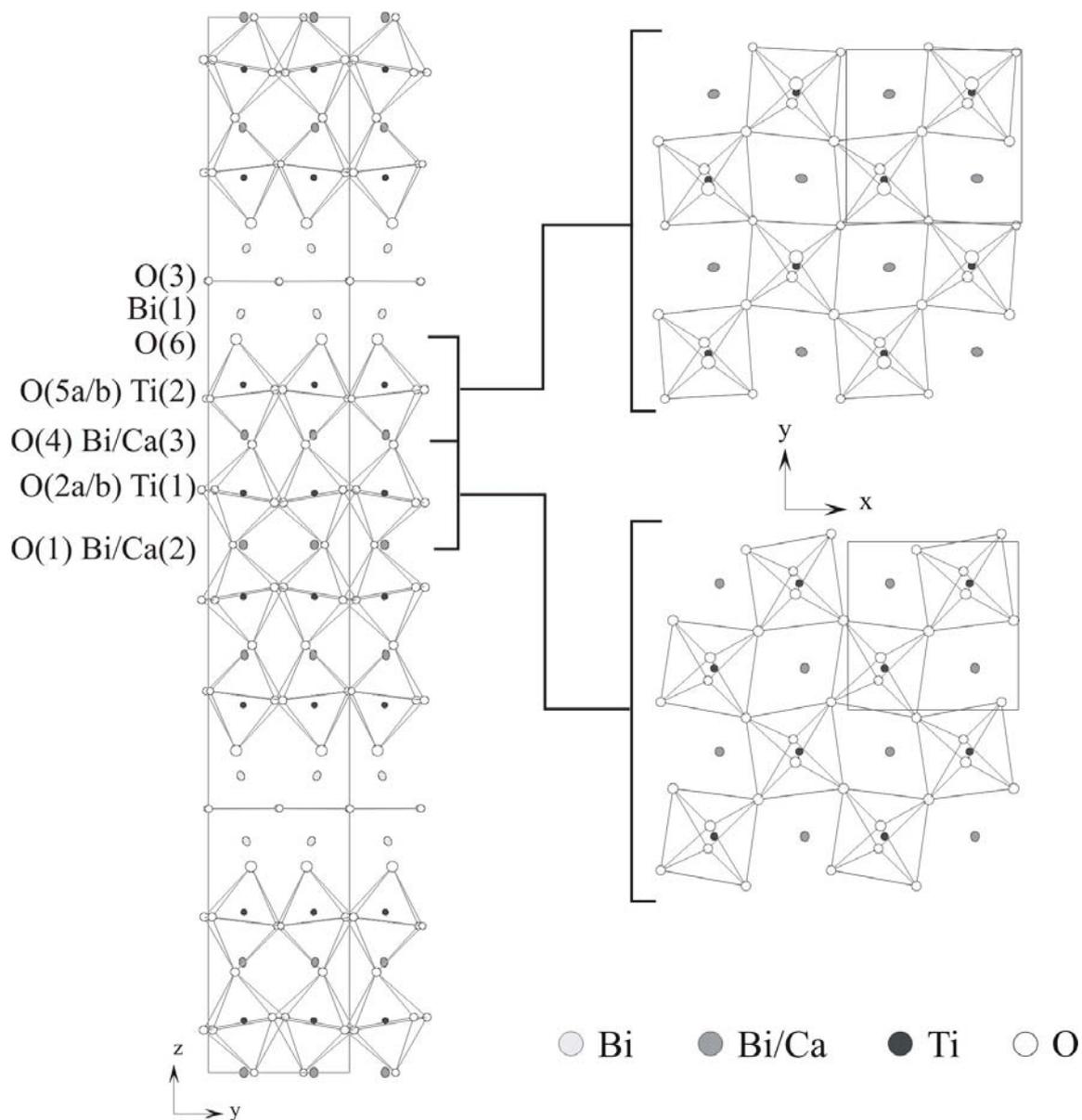
	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Bi(1)	0,01505(19)	0,00893(13)	0,01330(15)	0,0003(5)	-0,0011(3)	-0,00251(11)
Bi/Ca(2)	0,0082(4)	0,0099(3)	0,0158(3)	-0,0001(7)	0	0
Bi/Ca(3)	0,0135(3)	0,00754(18)	0,0142(2)	0,0007(5)	0,0046(4)	0,00084(13)

**Tableau 5 :** Distances interatomiques pour la maille  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  dans la limite de  $3\text{\AA}$ . La coordinence des sites est indiquée entre crochets.

<b>Ti(1)</b>	- O(1)	2,045(2) Å	x1	<b>Ti(2)</b>	- O(4)	2,329(8) Å	x1
[6]	- O(2a)	2,049(6) Å	x1	[6]	- O(5a)	1,920(6) Å	x1
	- O(2a)	1,878(6) Å	x1		- O(5a)	1,976(6) Å	x1
	- O(2b)	2,022(6) Å	x1		- O(5b)	1,936(6) Å	x1
	- O(2b)	1,890(6) Å	x1		- O(5b)	2,019(6) Å	x1
	- O(4)	1,902(8) Å	x1		- O(6)	1,776(8) Å	x1
<b>Moyenne</b>		<b>1,964 Å</b>		<b>Moyenne</b>		<b>1,993 Å</b>	
<b>Bi(1)</b>	- O(3)	2,270(9) Å	x1	<b>Bi/Ca(3)</b>	- O(4)	2,386(6) Å	x1
[6]	- O(3)	2,295(9) Å	x1	[7]	- O(4)	2,464(6) Å	x1
	- O(3)	2,409(10) Å	x1		- O(2b)	2,543(7) Å	x1
	- O(3)	2,201(9) Å	x1		- O(5a)	2,320(7) Å	x1
	- O(6)	2,515(6) Å	x1		- O(5a)	2,845(7) Å	x1
	- O(6)	2,707(11) Å	x1		- O(5b)	2,354(5) Å	x1
<b>Moyenne</b>		<b>2,399 Å</b>			- O(5b)	2,433(5) Å	x1
				<b>Moyenne</b>		<b>2,478 Å</b>	
<b>Bi/Ca(2)</b>	- O(2b)	2,528(8) Å	x2				
[8]	- O(2a)	2,557(7) Å	x2				
	- O(2a)	2,501(7) Å	x2				
	- O(1)	2,379(11) Å	x1				
	- O(1)	2,314(6) Å	x1				
<b>Moyenne</b>		<b>2,483 Å</b>					

Alors que les octaèdres  $[\text{TiO}_6]$  restent globalement assez réguliers, les cavités cuboctaédriques des sites A sont en revanche très distordues (**Figure 37**) et rendent compte du haut niveau de déformation de la phase  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . En particulier l'existence de distances A-O très courtes (de l'ordre de  $2,3\text{\AA}$ ) est responsable de la rotation des octaèdres. La

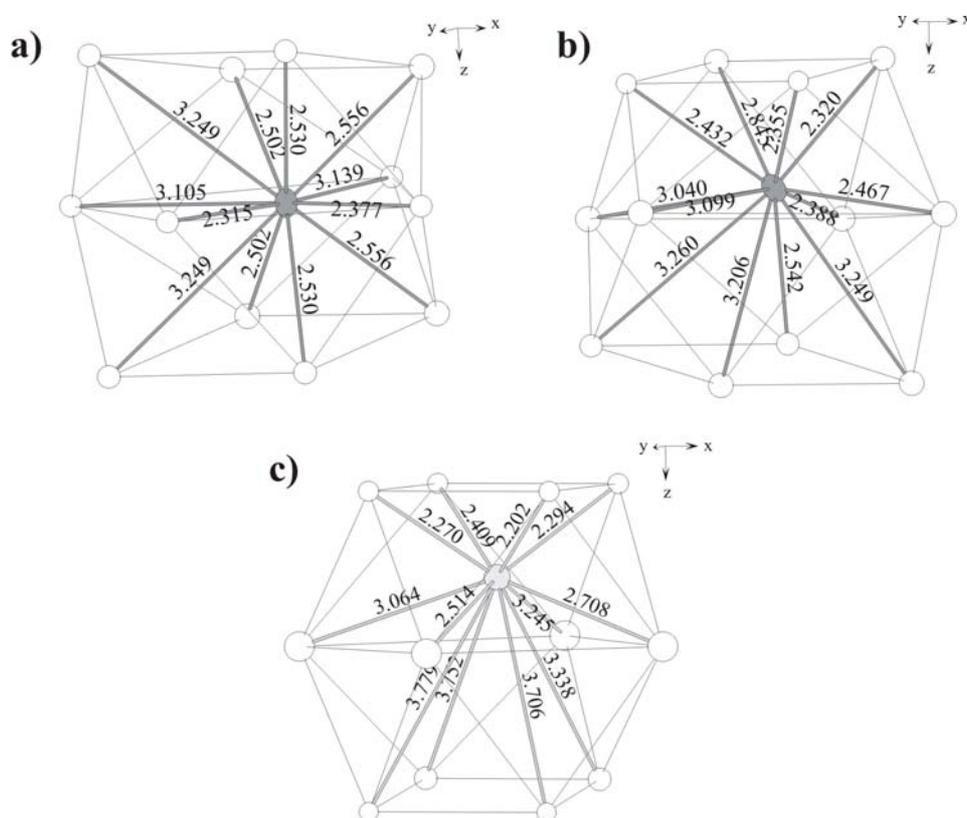
coordinnence des cations A passe de [12] théoriquement à [8] pour Ca/Bi(2), puis [7] pour Ca/Bi(3), et enfin [6] ou plutôt [4+2] pour le site Bi(1) des couches fluorine.



**Figure 36** : Maille  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  projetée dans les plans  $yOz$  (gauche) et  $xOy$  (droite). Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes d'agitation thermique.

Les atomes de bismuth des sites Bi(1) forment avec les oxygènes du plan O(3) (les quatre distances les plus courtes) les pyramides à base carrée qui caractérisent les couches

fluorine (**Figure 37c**). La structure est fortement déformée, en accord avec la valeur assez faible du facteur de Goldschmidt  $t=0,957$  calculé pour les blocs perovskite uniquement ( $r_{Ca^{2+}[12]}=1,34 \text{ \AA}$  et  $r_{Bi^{3+}[12]}=1,36 \text{ \AA}$  par analogie avec  $La^{3+}$  [107]).



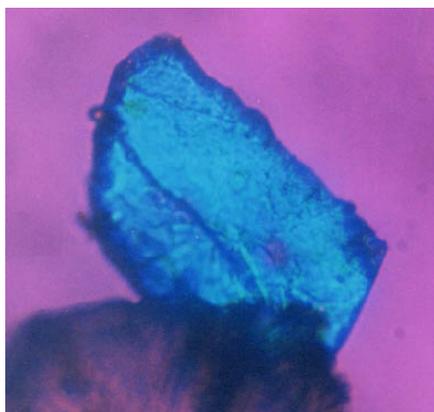
**Figure 37** : Environnements cuboctaédriques oxygénés des sites A du composé  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  pour les cations : a) du centre de la structure (Bi2), b) de l'extérieur des blocs perovskite (Bi3), c) des couches de type fluorine (Bi1).

### 1.1.2 - Etude structurale de $BaBi_4Ti_4O_{15}$ , relaxeur

La structure de  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  dans sa phase prototype (groupe d'espace  $I4/mmm$ ) a été publiée par Aurivillius en 1950 [3]. Pendant la durée de cette thèse, d'autres auteurs [49, 108-110] ont affiné sa structure à température ambiante à partir du diagramme de poudre (RX et neutrons). Les résultats obtenus sont différents tant pour l'occupation des sites cationiques que pour le choix du groupe d'espace. Pour lever toutes ces contradictions, une étude sur monocristal semble être appropriée. En effet, contrairement à un diffractomètre sur poudre, le diffractomètre quatre cercles utilisé pour les monocristaux offre la possibilité de collecter un

nombre élevé de réflexions distinctes. Il permet donc en principe une étude rigoureuse des règles d'extinction des réflexions pour le choix du groupe spatial et un affinement de meilleure qualité. Pour les structures dérivées de la perovskite dans lesquelles le réseau anionique joue un rôle important, l'idéal aurait été bien entendu d'utiliser la diffraction des neutrons. Cela a été rendu impossible par manque d'un monocristal assez gros et de bonne qualité. Aussi, pour tenter de mettre en évidence d'éventuelles réflexions de faible intensité dues au réseau anionique et susceptibles de modifier le groupe d'espace, une analyse par diffraction électronique a été menée en parallèle.

Pour cette étude un monocristal de  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ne comportant qu'un seul domaine ferroélastique a été sélectionné par microscopie optique en lumière polarisée (**Figure 38**).



**Figure 38** : Cristal de  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  sélectionné.

#### *a - Choix du groupe d'espace*

Lors des précédentes études structurales plusieurs groupes spatiaux ont été utilisés. Les groupes  $I4/mmm$  [108] et  $F2mm$  [49, 109, 110] ont été retenus lors des études menées sur les diagrammes de diffraction X (laboratoire ou synchrotron). Une autre, réalisée sur un diagramme de diffraction des neutrons sur poudre [110], a conclu - sur la base de l'observation de quelques réflexions mettant en défaut un centrage F mais pouvant être indexées à l'aide d'un centrage A - que le vrai groupe spatial était  $A2_1am$ . Comme le laissaient présager les désaccords entre ces différents auteurs, la détermination du groupe d'espace de  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , même sur monocristal, est ici difficile.

Les données de l'enregistrement, les paramètres de maille affinés et le groupe d'espace déterminé par la diffraction des rayons X sont fournis au **Tableau 6**.

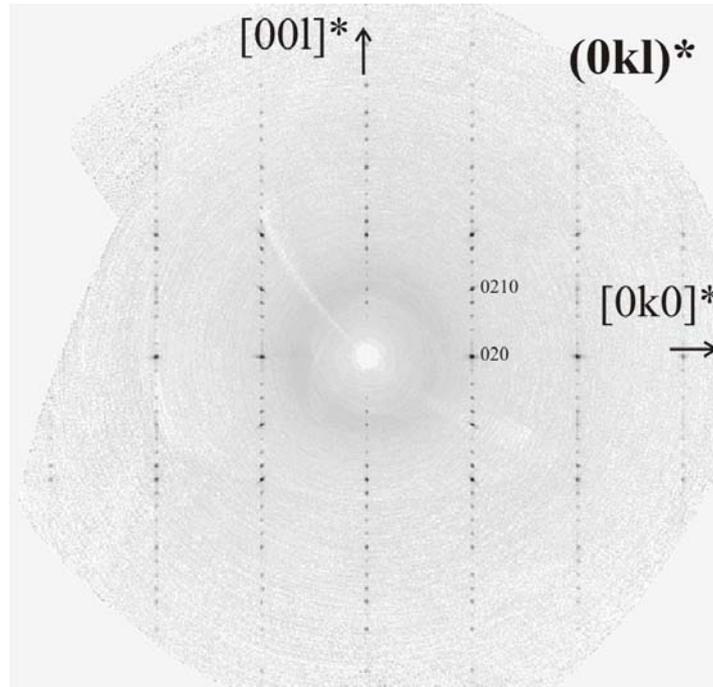
**Tableau 6 :** Paramètres d'enregistrement de  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  avec un diffractomètre quatre cercles Nonius Kappa CCD (raie  $K_\alpha$  du molybdène, monochromateur graphite).

Groupe d'espace	F2mm (n°42-cab)
	a=5,4433(4)
Paramètres de maille affinés (Å)	b=5,4319(6)
	c=41,6941(6)
Nombre de motifs par maille	4
Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	7,57
Taille du cristal (µm <sup>3</sup> )	59x93x4
Longueur d'onde (Å)	0,71073
Plage angulaire en $\theta$	1° - 26,2°
F(000)	2384
Nombre de réflexions mesurées	4252
Nombre de réflexions uniques	691
$R_{int} [I > 3\sigma(I) / all]$	3,57% / 3,71%

Les images de précession reconstituées à partir des données collectées indiquent un mode de réseau F avec h, k et l de même parité (**Figure 39**). L'analyse systématique des taches de diffraction enregistrées conduit à l'utilisation du groupe non centrosymétrique F2mm (n°42 – cab).

Une étude complémentaire des règles d'extinction de  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  a été réalisée par diffraction des électrons sur la poudre ayant servi à l'élaboration des monocristaux. Une goutte de suspension alcoolique de l'échantillon déposée sur une grille de cuivre recouverte par une membrane de carbone amorphe a été observée à l'aide d'un microscope JEOL 2010 travaillant à 200 kV. Sur la **Figure 40**, pour illustration, quelques plans du réseau réciproque d'un cristal hypothétique de type Aurivillius (m=2) possédant un groupe d'espace  $A2_1am$  sont représentés. Les plans d'axes de zone [001] et [100] permettent de distinguer clairement

l'existence du centrage A par la présence de rangées supplémentaires absentes pour un centrage F. Toutefois, expérimentalement, l'observation de plans « obliques » (*Figure 40d-e*) permet de mieux distinguer ces rangées supplémentaires de faible intensité ainsi que de révéler la présence de diffusion diffuse et/ou de micro-maclage (*Figure 40f*).

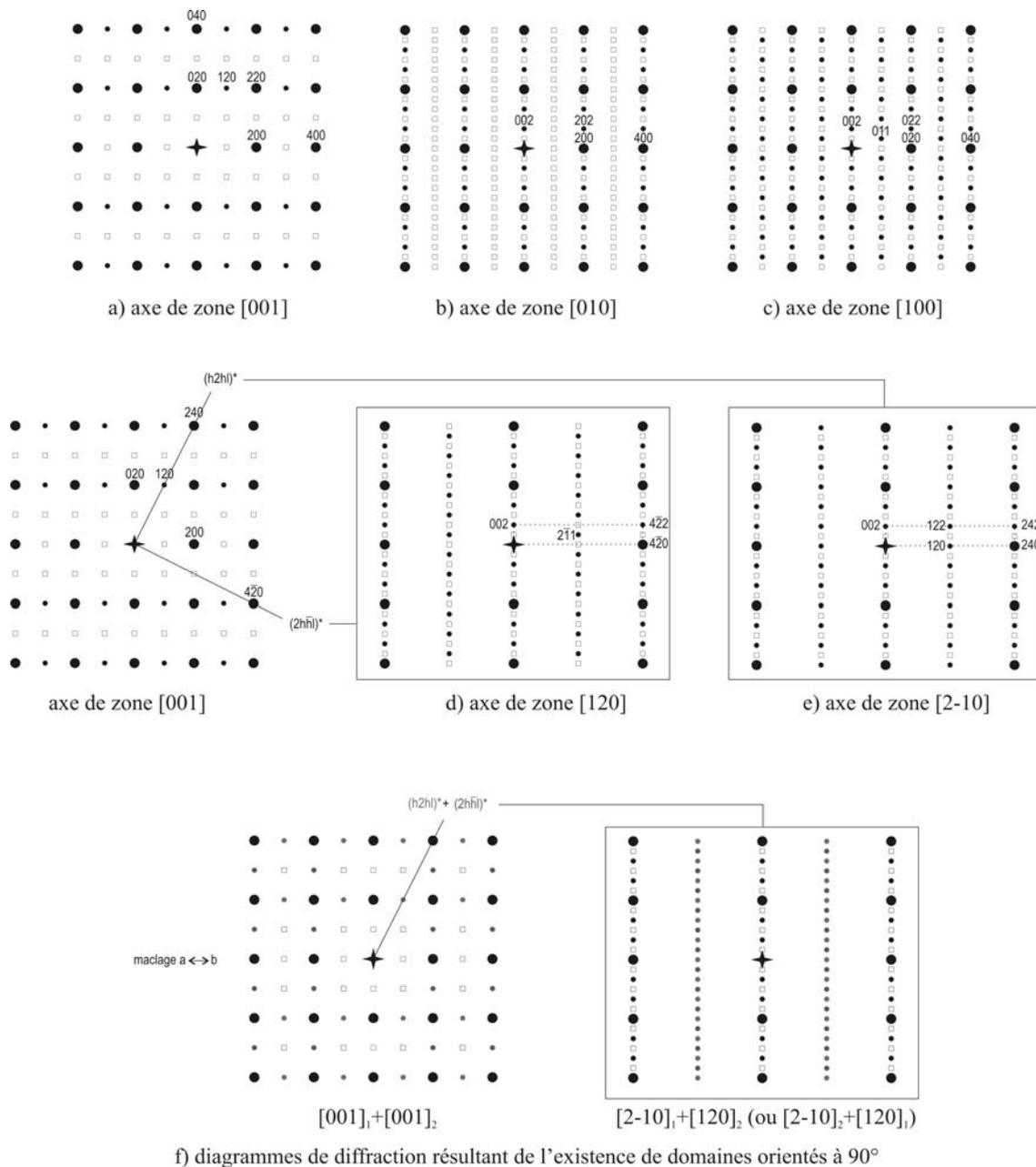


*Figure 39* : Image de précession du plan  $(0kl)^*$  du composé  $BaBi_4Ti_4O_{15}$ .

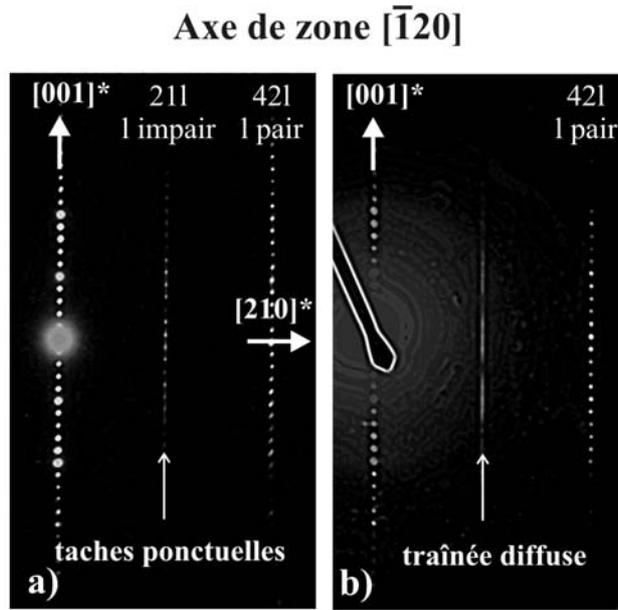
Sur la *Figure 41a*, le cliché d'axe de zone  $[-120]$  présente une rangée de taches ponctuelles pour lesquelles  $h + k$  est impair, ce qui est incompatible avec un centrage F mais non avec un centrage A, la relation  $k + l = 2n$  étant toujours vérifiée. Sur le diagramme de diffraction obtenu pour une autre cristallite (*Figure 41b*), ces taches ponctuelles sont remplacées par une traînée de diffusion diffuse.

Comme discuté dans l'approche globale décrivant la structure et les déformations des phases d'Aurivillius [106], l'existence du groupe de symétrie  $A2_1am$  pour les termes pairs est associé à une double rotation des octaèdres  $[BO_6]$ . Ces observations par diffraction des électrons, ajoutées au fait que le centrage A est visible par diffraction des neutrons [110] mais pas par diffraction des rayons X (peu sensible aux atomes légers) permettent d'affirmer que

seul le réseau anionique n'est pas compatible avec le mode F. Il semble aussi clair que l'échantillon observé présente une certaine inhomogénéité qui se traduit par la coexistence de cristallites présentant des rangées avec des réflexions ponctuelles ou des traînées diffuses.



**Figure 40** : Représentation schématique de quelques axes de zone d'un cristal hypothétique de type Aurivillius possédant un groupe de symétrie  $A2_1am$  ( $ABi_2B_2O_9$   $m=2$ ). En dehors des axes de zones  $[001]$ ,  $[010]$  et  $[100]$  (a-c), l'observation des axes de zones  $[120]$ ,  $[2-10]$  et équivalents (d-f) permet d'accéder rapidement aux informations essentielles.



*Figure 41 : clichés d'axe de zone  $[\bar{1}20]$  dans le cas de deux cristallites différentes de  $BaBi_4Ti_4O_{15}$ .*

*b - Stratégie d'affinement*

Le modèle de  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ , transposé dans le groupe d'espace  $F2mm$ , a été utilisé en tout début d'affinement.

Dans un premier temps, les taux d'occupation des sites A ont été fixés aux valeurs du modèle précédent. L'affinement réalisé avec ce groupe a très vite conduit à des facteurs d'agitation thermique isotrope anormalement élevés pour certains atomes d'oxygène. Il s'est néanmoins poursuivi en affinant les taux d'occupation dans les sites cationiques A (agitations thermiques bloquées). Ainsi, l'insertion de baryum dans les couches fluorine a nettement amélioré la valeur des facteurs de confiance. Les facteurs d'agitation thermique isotrope des différents sites ont ensuite été affinés. En raison des valeurs élevées obtenues sur les sites A, des agitations thermiques anisotropes leur ont été appliquées. Malgré cela les coefficients  $U_{33}$  (sites Bi(1)) et  $U_{11}$  et  $U_{22}$  (sites Bi(2) et Bi(3)) sont restés importants. Un affinement séparé des coordonnées de  $Bi^{3+}$  et  $Ba^{2+}$  dans chacun de ces sites a ramené ces coefficients à des valeurs raisonnables ( $U_{eq}$  compris entre  $0,01\text{\AA}^2$  et  $0,03\text{\AA}^2$  selon les sites).

Pour tenir compte des informations qualitatives apportées par la diffraction électronique, une dernière étape a été envisagée. Dans cette étape, l'affinement a été conduit avec le groupe spatial  $A2_1am$ . Pour cela les coordonnées atomiques de tous les atomes ont été transposées dans ce groupe. Seules les positions des atomes d'oxygène O(1), O(2) et O(4) ayant les facteurs d'agitation thermique isotropes supérieurs à  $0,02\text{\AA}^2$  dans le groupe  $F2mm$  ont été affinées ainsi que les facteurs d'agitation thermique isotrope des différents sites. Une valeur unique de  $U_{iso}$  est appliquée pour les deux sites d'une même cavité cuboctaédrique. Les facteurs de confiance obtenus finalement avec ce groupe spatial sont donnés en légende du **Tableau 7**.

### *c - Résultat de l'affinement*

Le **Tableau 7** présente les positions atomiques, les taux d'occupation des différents sites et les facteurs d'agitation thermique isotrope de  $BaBi_4Ti_4O_{15}$ . Les distances cation – oxygène inférieures à  $3\text{\AA}$  sont portées au **Tableau 8**. La **Figure 42** donne les projections de la structure sur les plans  $xOy$  et  $yOz$ . Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes d'agitation thermique. Les représentations des structures avec les coordonnées atomiques des groupes  $A2_1am$  et  $F2mm$  sont placées côte à côte dans ces figures pour mettre en évidence les différences de structure inhérentes au changement de symétrie. En particulier l'affinement des sites anioniques avec le groupe  $A2_1am$  se traduit par une légère rotation des octaèdres  $[Ti(1)O_6]$  et à un degré moindre des octaèdres  $[Ti(2)O_6]$  autour des axes **c** et **a**.

En accord avec la valeur élevée du facteur de tolérance ( $t=0,989$ ), la structure de cette phase est très peu déformée et les rotations des octaèdres sont faibles, en particulier dans les couches extérieures du bloc perovskite. Les cavités cuboctaédriques, **Figure 43**, sont beaucoup moins distordues que dans  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  (légères rotations des octaèdres autour des axes **a** et **c**) et les distances Ba – O sont très peu dispersées (**Tableau 8**). Les positions différentes de  $Bi^{3+}$  et  $Ba^{2+}$  dans ces sites changent fondamentalement leurs environnements anioniques respectifs (**Tableau 8**). Les atomes de bismuth, **Figure 42**, sont les plus déplacés suivant l'axe **a**, le baryum restant quasiment au centre de sa cavité cuboctaédrique, **Figure 43**. De même, le déplacement des cations le long de l'axe **c** dû à l'expansion du sous réseau cationique est plus prononcé pour le bismuth que pour le baryum, plus gros ( $r_{Bi^{3+}}=1,36\text{\AA}$  et

$r_{\text{Ba}^{2+}}=1,61\text{\AA}$  en coordinence [12]). Il en résulte que ces deux cations présentent des coordinences et des distances moyennes  $\langle\text{A-O}\rangle$  différentes (**Tableau 8**). En particulier l'environnement de Bi(1) des couches fluorine est pyramidal (coordinence [4]) alors la coordinence de Ba(1) est [8] avec une distance moyenne  $\langle\text{Ba-O}\rangle$  (2,706Å) nettement supérieure à celle de  $\langle\text{Bi-O}\rangle$ (2,599Å).

**Tableau 7 :** Paramètres affinés pour la maille  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  à 25°C avec les facteurs de confiance  $R [I > 3\sigma(I) / \text{all}]$  suivants :  $R=3,66\% / 4,48\%$  et  $wR=3,33\% / 3,34\%$ .

	Position de Wickoff	x	y	z	$U_{\text{iso}}$ en Å <sup>2</sup>	Taux d'occupation
Bi(1)	8b	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(b)</sup>	0,22076(2)	0,0126(2) <sup>(c)</sup>	0,895(5)
Ba(1)	8b	0,248(6)	0,25 <sup>(b)</sup>	0,2066(3)	0,0126(2) <sup>(c)</sup>	0,105(5)
Bi(2)	4a	0,2845(7)	0,25 <sup>(b)</sup>	0	0,0291(6) <sup>(c)</sup>	0,87(1)
Ba(2)	4a	0,188(4)	0,25 <sup>(b)</sup>	0	0,0291(6) <sup>(c)</sup>	0,13(1)
Bi(3)	8b	0,2667(10)	0,25 <sup>(b)</sup>	0,89258(3)	0,0262(4) <sup>(c)</sup>	0,67(1)
Ba(3)	8b	0,2191(14)	0,25 <sup>(b)</sup>	0,89977(13)	0,0262(4) <sup>(c)</sup>	0,33(1)
Ti(1)	8b	0,2448(11)	0,25 <sup>(b)</sup>	0,55000(5)	0,0053(6)	1
Ti(2)	8b	0,2434(14)	0,25 <sup>(b)</sup>	0,34609(5)	0,0072(5)	1
O(1)	4a	0,711(3)	0,215(2)	0	0,018(5)	1
O(2a) <sup>(d)</sup>	8b	0,509(6)	0,469(3)	0,5483(4)	0,027(3) <sup>(c)</sup>	1
O(2b) <sup>(d)</sup>	8b	0,446(4)	-0,033(3)	0,5435(4)	0,027(3) <sup>(c)</sup>	1
O(3)	8b	0,999(4)	0,5 <sup>(b)</sup>	0,25 <sup>(b)</sup>	0,008(2)	1
O(4)	8b	0,223(3)	0,242(3)	0,4051(2)	0,021(3)	1
O(5a) <sup>(d)</sup>	8b	0,489(3)	0,5 <sup>(b)</sup>	0,35625(12)	0,016(2) <sup>(c)</sup>	1
O(5b) <sup>(d)</sup>	8b	0,489(3)	0 <sup>(b)</sup>	0,35625(12)	0,016(2) <sup>(c)</sup>	1
O(6)	8b	0,246(5)	0,25 <sup>(b)</sup>	0,69515(18)	0,016(2)	1

<sup>(a)</sup> coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

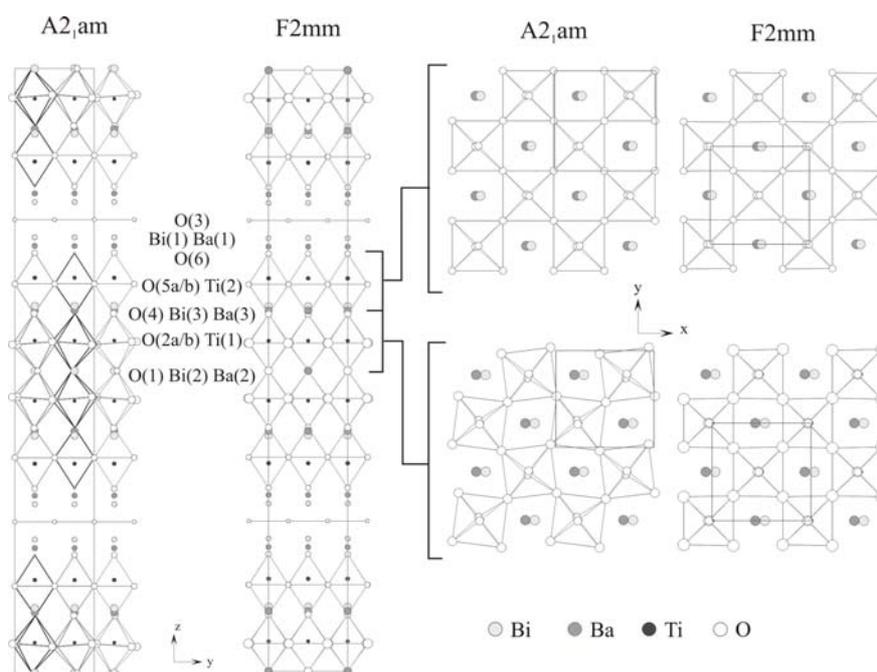
<sup>(b)</sup> coordonnée fixée dérivant du groupe d'espace F2mm

<sup>(c)</sup> paramètres d'agitation thermique contraints à la même valeur

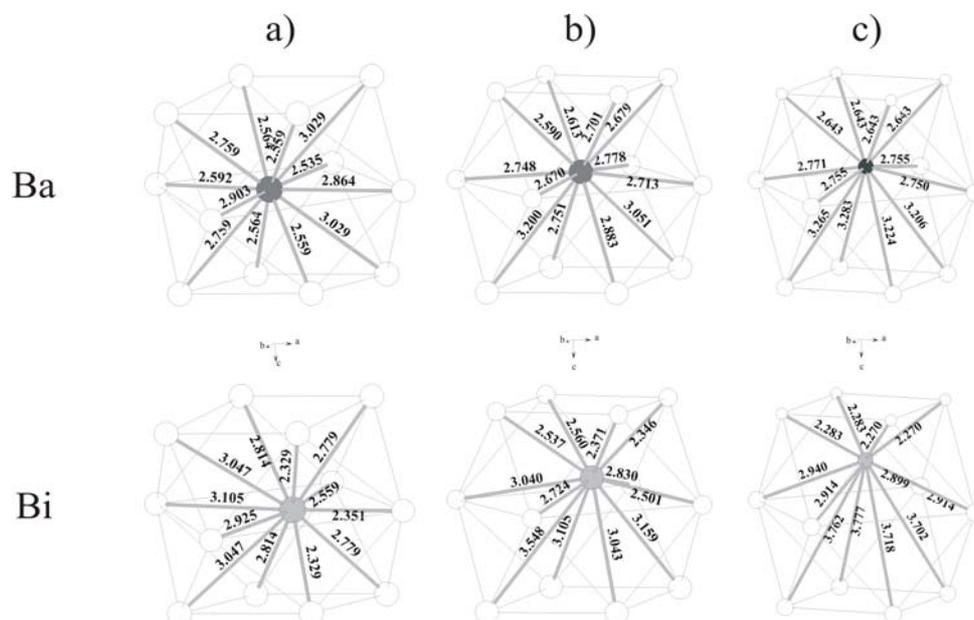
<sup>(d)</sup> coordonnées atomiques des atomes d'oxygène dérivant d'une même position dans le groupe d'espace F2mm

**Tableau 8 :** Distances interatomiques pour la maille BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> dans la limite de 3Å. La coordinence des atomes est indiquée entre crochets.

<b>Ti(1)</b>	- O(1)	2,101(3) Å	x1	<b>Ti(2)</b>	- O(4)	2,461(9) Å	x1
[6]	- O(2a)	1,87(3) Å	x1	[6]	- O(5a)	1,95(2) Å	x1
	- O(2a)	2,00(3) Å	x1		- O(5a)	1,99(2) Å	x1
	- O(2b)	1,89(2) Å	x1		- O(5b)	1,95(2) Å	x1
	- O(2b)	2,03(2) Å	x1		- O(5b)	1,98(2) Å	x1
	- O(4)	1,878(9) Å	x1		- O(6)	1,719(8) Å	x1
<b>Moyenne</b>		<b>1,961 Å</b>		<b>Moyenne</b>		<b>2,008 Å</b>	
<b>Bi(1)</b>	- O(3)	2,280(13) Å	x2	<b>Ba(1)</b>	- O(3)	2,64(2) Å	x4
[4+4]	- O(3)	2,273(13) Å	x2	[8]	- O(6)	2,757(2) Å	X2
	- O(6)	2,918(3) Å	x2		- O(6)	2,77(4) Å	x1
	- O(6)	2,91(2) Å	x1		- O(6)	2,75(4) Å	x1
	- O(6)	2,94(2) Å	x1	<b>Moyenne</b>		<b>2,706 Å</b>	
<b>Moyenne</b>		<b>2,599 Å</b>					
<b>Bi(2)</b>	- O(2b)	2,33(2) Å	x2	<b>Ba(2)</b>	- O(2b)	2,58(2) Å	x2
[9]	- O(2a)	2,78(2) Å	x2	[10]	- O(2b)	2,72(2) Å	x2
	- O(2a)	2,80(2) Å	x2		- O(2a)	2,54(2) Å	x2
	- O(1)	2,330(15) Å	x1		- O(1)	2,61(3) Å	x1
	- O(1)	2,555(13) Å	x1		- O(1)	2,85(3) Å	x1
	- O(1)	2,935(13) Å	x1		- O(1)	2,526(13) Å	x1
<b>Moyenne</b>		<b>2,627 Å</b>			- O(1)	2,911(13) Å	x1
				<b>Moyenne</b>		<b>2,658 Å</b>	
<b>Bi(3)</b>	- O(4)	2,82(2) Å	x1	<b>Ba(3)</b>	- O(4)	2,77(2) Å	x1
[7]	- O(4)	2,73(2) Å	x1	[10]	- O(4)	2,68(2) Å	x1
	- O(4)	2,538(14) Å	x1		- O(4)	2,75(2) Å	x1
	- O(5a)	2,37(1) Å	x1		- O(4)	2,71(2) Å	x1
	- O(5a)	2,53(2) Å	x1		- O(5a)	2,701(11) Å	x1
	- O(5b)	2,37(1) Å	x1		- O(5a)	2,59(1) Å	x1
	- O(5b)	2,53(2) Å	x1		- O(5b)	2,701(11) Å	x1
<b>Moyenne</b>		<b>2,555 Å</b>			- O(5b)	2,59(1) Å	x1
					- O(2a)	2,72(2) Å	x1
					- O(2b)	2,92(2) Å	x1
				<b>Moyenne</b>		<b>2,713 Å</b>	



**Figure 42** : Maille  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  projetée dans les plans  $yOz$  (partie gauche) et  $xOy$  (partie droite). Dans chaque cas, les structures affinées dans les groupes d'espace  $A2_1am$  et  $F2mm$  sont comparées. Les atomes sont représentés par leurs sphères d'agitation thermique.



**Figure 43** : Environnements cuboctaédriques des sites A du composé  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  pour les cations : a) du centre de la structure, b) de l'extérieur des blocs perovskite, c) des couches de type fluorine.

Il est à noter que la séparation en deux positions atomiques distinctes de sites possédant une occupation mixte Ba / Bi a déjà été rencontrée dans d'autres phases dérivant de la perovskite [111].

## 1.2 - Analyse comparative des deux structures

L'influence des cations A dans les phénomènes de ferroélectricité de ces deux phases d'Aurivillius a été montrée par Withers *et al.* [112]. L'analyse comparative des structures contenant des cations A différents peut donc être en mesure d'apporter des clefs pour la compréhension de l'apparition d'un phénomène de relaxation dans certaines de ces phases.

Les déformations observées dans les structures dépendent de la taille du cation A ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ ) qui modifie en particulier la valeur du facteur de Goldschmidt  $t$  (0,989 pour  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et 0,957 pour  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ). Ces valeurs sont bien en accord avec l'allure des structures. Les déformations (basculements des octaèdres et déplacements cationiques) sont du même type dans les deux cas mais leur amplitude est beaucoup plus grande dans le cas de la phase ferroélectrique contenant du calcium. En outre, la température de Curie  $T_C$  est d'autant plus élevée que  $t$  est faible, et que la structure est déformée :  $T_C=780^\circ\text{C}$  [103] pour  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et  $T_C\approx 400^\circ\text{C}$  [103] pour  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ce qui conduit à l'existence d'une apparente relation entre le facteur de Goldschmidt et la température de Curie  $T_C$  [113].

Les sites correspondant aux cations A ne peuvent pas être traités de la même façon dans les deux structures. La taille du cation  $\text{Ca}^{2+}$  autorise la considération d'un site mixte Bi/Ca alors que le cation  $\text{Ba}^{2+}$ , de rayon beaucoup plus élevé, ne peut pas se trouver aux mêmes coordonnées que le bismuth. Il en résulte une séparation des positions atomiques des cations A dans le composé à comportement relaxeur. Cette situation correspond à une « vue moyennée » de la structure à l'échelle macroscopique d'un monocristal et traduit l'existence d'une certaine inhomogénéité à l'échelle microscopique inhérente au composé  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Dans la suite de ce document (Chapitre 4 de cette partie), une étude par microscopie électronique haute résolution permettra d'émettre quelques hypothèses quand à la nature de ces inhomogénéités systématiquement rencontrées dans les phases à comportement de type relaxeur.

Les cavités cuboctaédriques sont plus régulières dans la phase contenant du baryum. Les distances cation – oxygène sont en effet moins dispersés et la coordinence dans les cavités cuboctaédriques augmente au sein des blocs de type perovskite (de [7] pour Bi/Ca à [10] pour Ba seul). Les octaèdres [TiO<sub>6</sub>] sont quant à eux très peu modifiés d'une structure à l'autre. Ainsi, comme dans la plupart des oxydes ferroélectriques construits sur la base d'octaèdres O<sub>6</sub> [114], ces octaèdres peuvent être considérés comme des corps rigides subissant des rotations mais peu déformables. Ce point est très important et servira d'hypothèse de travail dans les études suivantes basées sur des données de diffraction des rayons X sur poudre.

La tendance est différente au sein des couches Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La coordinence du bismuth passe de [6] ou [4+2] dans le composé CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> à [4] dans BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Le baryum contenu dans ces sites n'est pas très affecté par le décalage vers le plan lacunaire en titane ; sa coordinence reste élevée ([9]).

L'analyse des deux structures montre que les environnements de Bi / Ca et Bi sont très déformés par rapport aux environnements des ions Ba<sup>2+</sup>. Un calcul des valences électrostatiques a été réalisé pour l'ensemble de ces sites avec la totalité des liaisons A-O des cavités cuboctaédriques (coordinence [12]) (**Tableau 9**). Celles ci sont très proches des valeurs théoriques attendues dans CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. En revanche, pour BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, les valences sont anormalement élevées pour Ba<sup>2+</sup> et faibles pour Bi<sup>3+</sup>. De plus les distances moyennes <A-O> expérimentales, calculées pour les coordinences réelles des cations, sont voisines des valeurs théoriques pour les environnements des sites Bi/Ca et Bi alors qu'elles sont anormalement faibles pour les atomes de baryum (Ba(2) en particulier). Ces écarts aux valeurs théoriques expriment la difficulté de décrire correctement la structure de ce composé à l'aide d'une maille moyenne ne prenant pas en considération d'éventuels phénomènes à l'échelle locale.

**Tableau 9** : Distances moyennes et valences électrostatiques expérimentales et théoriques des sites A dans les deux structures  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  et  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ .

	$BaBi_4Ti_4O_{15}$				$CaBi_4Ti_4O_{15}$				
	$\langle A-O \rangle_{exp}$ Å	$\langle A-O \rangle_{th}$ Å	$V_{exp}$	$V_{th}$	$\langle A-O \rangle_{exp}$ Å	$\langle A-O \rangle_{th}$ Å	$V_{exp}$	$V_{th}$	
Bi(1) [4+4]	2,60 Å	2,57 Å	2,92	3	Bi(1) [6]	2,40 Å	2,43 Å	3,07	3
Ba(1) [9]	2,70 Å	2,82 Å	2,94	2					
Bi(2) [9]	2,63 Å	2,62* Å	2,80	3	Bi(2) [8]	2,48 Å	2,57 Å	3,10	3
Ba(2) [10]	2,66 Å	2,92 Å	4,10	2	Ca(2) [8]	2,48 Å	2,52 Å	2,20	2
Bi(3) [7]	2,55 Å	2,50* Å	2,49	3	Bi(3) [7]	2,48 Å	2,50* Å	2,96	3
Ba(3) [10]	2,71 Å	2,92 Å	3,47	2	Ca(3) [7]	2,48 Å	2,46 Å	2,10	2

\* Le rayon ionique de  $Bi^{3+}$  en coordinence [7] et [9] est obtenu par extrapolation à partir des données proposées par Shannon [107].

### 1.3 - Conclusion

L'analyse des deux structures a permis de mettre en évidence les particularités de la structure de  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  qui peuvent être mises en relation avec le comportement de type relaxeur :

- la structure moyenne est très peu déformée par rapport à la phase prototype, et la déformation affecte quasi exclusivement les positions des atomes d'oxygène,
- les cations des sites A sont placés dans deux sites distincts, ce qui n'est le cas ni pour  $SrBi_4Ti_4O_{15}$  [104] ni pour  $CaBi_4Ti_4O_{15}$ ,

- une quantité non négligeable de baryum (de l'ordre de 10%) se trouve dans les feuillets de type  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ,
- la structure moyenne obtenue ainsi que la diffraction électronique (présence de diffusion) mettent en évidence une certaine inhomogénéité chimique entraînant un désordre de composition et de position sur les sites Ba / Bi. Les cations  $\text{Ba}^{2+}$  sont notamment incompatibles avec l'environnement imposé par les feuillets de type fluorine. Des défauts d'empilement ou autre existent probablement à l'échelle microscopique. Ce point sera détaillé dans partie de ce chapitre consacrée à la discussion générale.

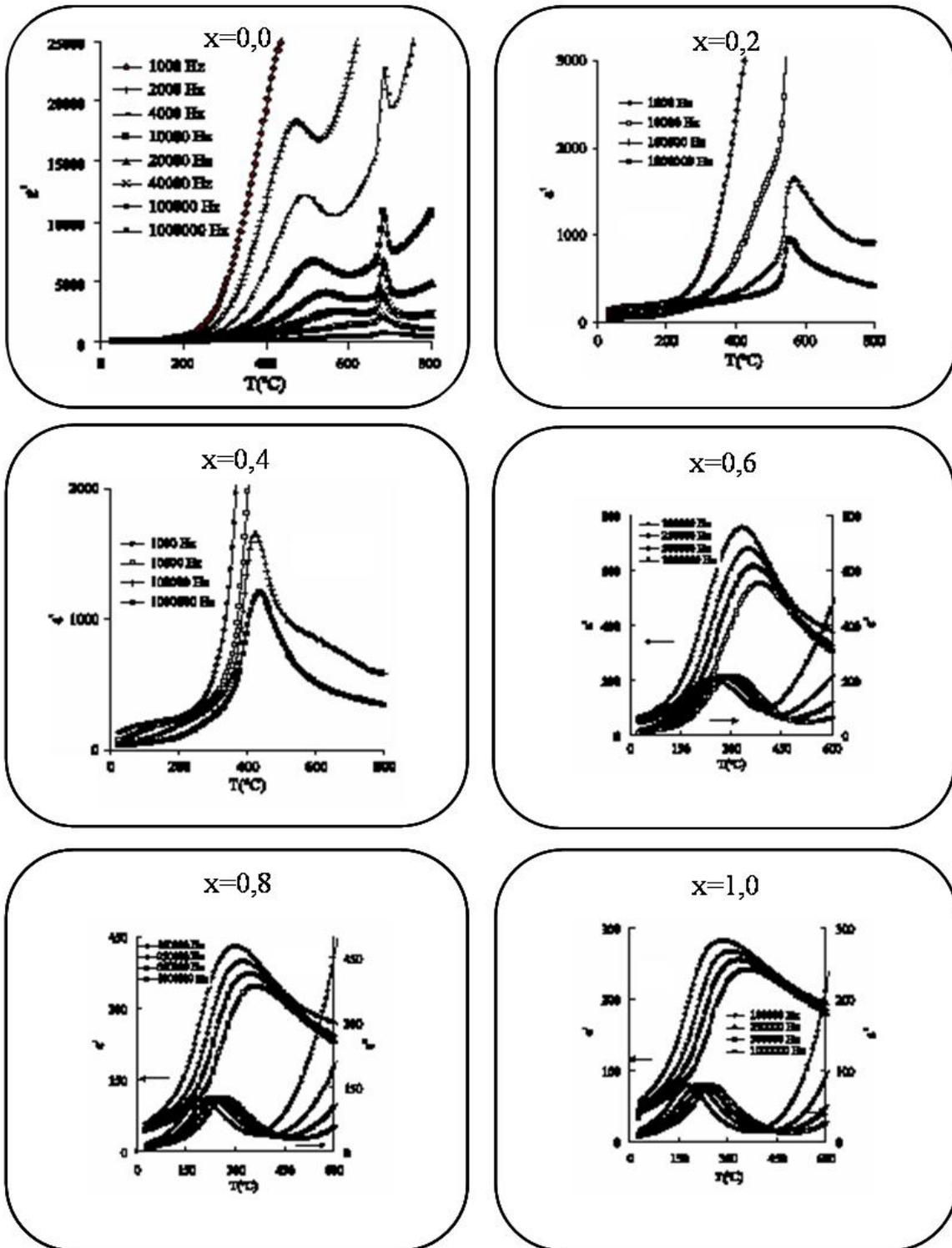
Ces particularités structurales seront particulièrement surveillées dans l'étude des solutions solides  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et dans le système  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  –  $\text{PbTiO}_3$  au sein desquels il existe des termes ferroélectriques normaux et des relaxeurs.

## 2 - Etude structurale classique sur échantillons polycristallins de $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ et $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

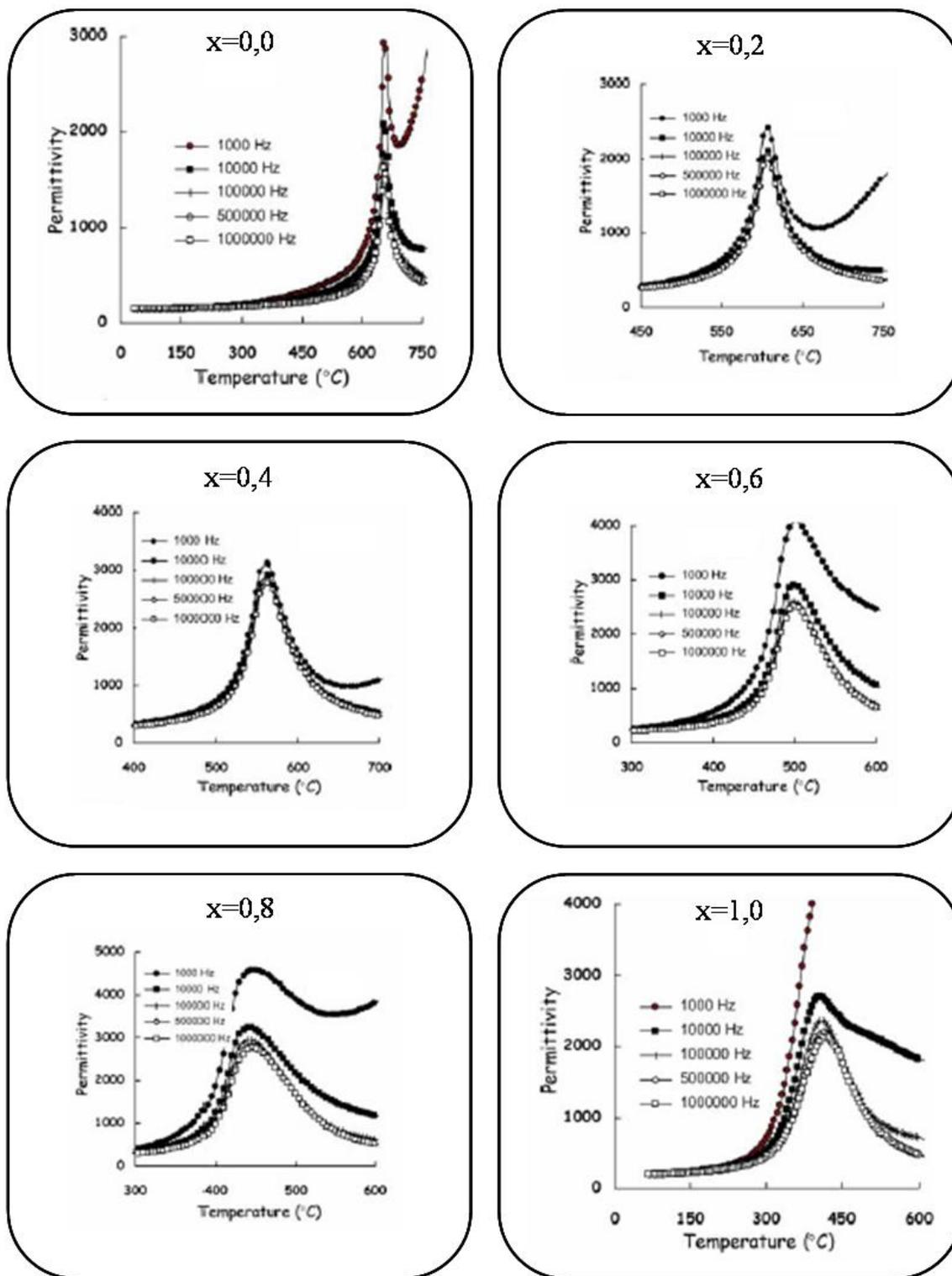
Les différences structurales identifiées entre  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , liées à la nature de l'alcalino-terreux et qui pourraient jouer un rôle sur leur différence de comportement diélectrique, demandent à être vérifiées. Pour ce faire deux séries d'échantillons synthétisées et étudiées d'un point de vue diélectrique par le Dr Ben Jennet ont été mises à contribution. En effet dans les deux solutions solides  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  ( $x= 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2$ ) et  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $x= 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$ ). ([115, 116]) le comportement diélectrique des phases évolue, avec la valeur croissante de  $x$ , d'un comportement ferroélectrique classique vers un comportement relaxeur. L'évolution progressive de leurs compositions chimiques avec  $x$  croissant devrait logiquement s'accompagner de celle de leurs structures cristallines. Cette étude devrait également permettre de savoir si l'évolution des déformations de la structure lors du changement de comportement diélectrique est identique pour les membres pairs ( $m=4$ ) et impairs ( $m=3$ ).

### 2.1 - Propriétés diélectriques des composés

Ces deux séries ont été choisies parce qu'elles présentent toutes les deux une évolution ferroélectrique  $\rightarrow$  relaxeur de leurs propriétés diélectriques associée à celle de la composition. Dans chacune des solutions solides synthétisées, le phénomène de relaxation apparaît à partir d'un certain taux de substitution :  $x=0,6$  dans la solution solide  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  et  $x=0,8$  dans la solution solide  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Les résultats des mesures diélectriques issues du travail du Dr Ben Jennet sont représentés ici pour mémoire (*Figure 44* et *Figure 45*). Parallèlement avec  $x$  croissant la température de transition ferroélectrique – paraélectrique  $T_C$  diminue dans les deux séries [117].



*Figure 44 : Mesures diélectriques sur les composés  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  ( $x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1 ; 1,2$ ). L'apparition du phénomène de relaxation est située vers  $x = 0,6$  [116].*



**Figure 45** : Mesures diélectriques sur les composés  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$  ( $x = 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1$ ). L'apparition du phénomène de relaxation se situe vers  $x = 0,8$  [115].

## 2.2 - Méthodologie utilisée

L'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres a été effectué à l'aide du diffractomètre Siemens D5000 du laboratoire SPCTS (radiation  $\text{CuK}_\alpha$ ). Cette technique n'étant pas réellement adaptée à des études structurales fines (positions des anions en particulier), les affinements de Rietveld ont été réalisés en limitant au maximum le nombre de paramètres et en suivant rigoureusement le même protocole au sein d'une même série. Cette méthodologie a été mise au point en se basant sur l'analyse préliminaire de la phase  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  par la méthode de Rietveld. Elle a permis de retrouver des résultats très proches de ceux obtenus précédemment par diffraction des RX sur monocristal et de valider les simplifications appliquées par la suite. Deux points importants apparaissent ainsi accessibles :

- identifier la présence de « cations autres que Bi »<sup>1</sup> dans les couches de type fluorine et en évaluer le taux approximatif,
- identifier l'apparition d'un « désordre » associé aux sites A en examinant les paramètres d'agitation thermique.

Les groupements  $[\text{BO}_6]$  ont été traités sous la forme de corps pseudo-rigides (distances O-O et/ou angles O-O-O contraints). A défaut de précision concernant les positions atomiques individuelles de ces atomes, il est possible d'obtenir une information pertinente concernant l'évolution générale des déformations structurales au sein d'une même série.

---

<sup>1</sup> L'important ne sera pas vraiment de savoir s'il s'agit de  $\text{Ba}^{2+}$  ou de  $\text{Na}^+$  même si on peut raisonnablement supposer qu'il s'agira plutôt de  $\text{Ba}^{2+}$ .

## 2.3 - Substitution sur le site A, composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

### 2.3.1 - Stratégie d'affinement

Dans ces composés, les changements de composition avec  $x$  se limitent à une substitution cationique  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}) / \text{Ba}$ . Les affinements ont été réalisés en partant de la structure la plus déformée a priori, c'est à dire  $x=0$ , et en utilisant comme base de départ les coordonnées atomiques de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (Chapitre 1 de cette partie). Lors de l'affinement, lorsque les coordonnées atomiques affinées deviennent proches de positions particulières du groupe d'espace  $F2mm$  (écart à la position inférieur à l'écart type), elles sont fixées.

Des simplifications et des contraintes ont été introduites dans le modèle de départ :

- Positions atomiques

Une seule position atomique moyenne est affectée aux sites cationiques mixtes. Les positions anioniques sont contraintes pour présenter des distances  $\text{O} - \text{O} = 2,8 \pm 0,4 \text{ \AA}$  raisonnables dans les octaèdres  $[\text{TiO}_6]$ .

- Taux d'occupation

Les couches fluorine sont uniquement occupées par du bismuth. Le reste des cations A est distribué statistiquement, en position unique, sur les deux autres sites. Pour simplification, et après validation sur les données de la phase  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , ces sites mixtes  $\text{Ba}/\text{Na}/\text{Bi}$  sont remplacés par des sites fictifs  $\text{Bi}/\square$ , ce qui revient à dire que seul le nombre d'électrons par site au travers du taux d'occupation d'un pseudo cation Bi est affiné. Le taux d'occupation « pseudo-Bi » initial est déterminé à partir des rapports  $\text{Ba}/\text{Na}/\text{Bi}$  correspondant à chaque composé de la série.

- Agitation thermique

Seule l'agitation thermique des cations A (Bi, Na et Ba) est affinée. Pour les autres atomes les valeurs sont fixées à  $U_{\text{iso}}=0,01 \text{ \AA}^2$  pour le titane et  $U_{\text{iso}}=0,02 \text{ \AA}^2$  pour les anions.

L'affinement proprement dit se déroule en plusieurs étapes :

- Etape 1

Les coordonnées atomiques de tous les sites et les taux d'occupation des sites A(2) et A(3) des blocs perovskite sont affinés. Une agitation thermique isotrope commune aux sites Bi(1), A(2) et A(3) est affinée.

- Etape 2

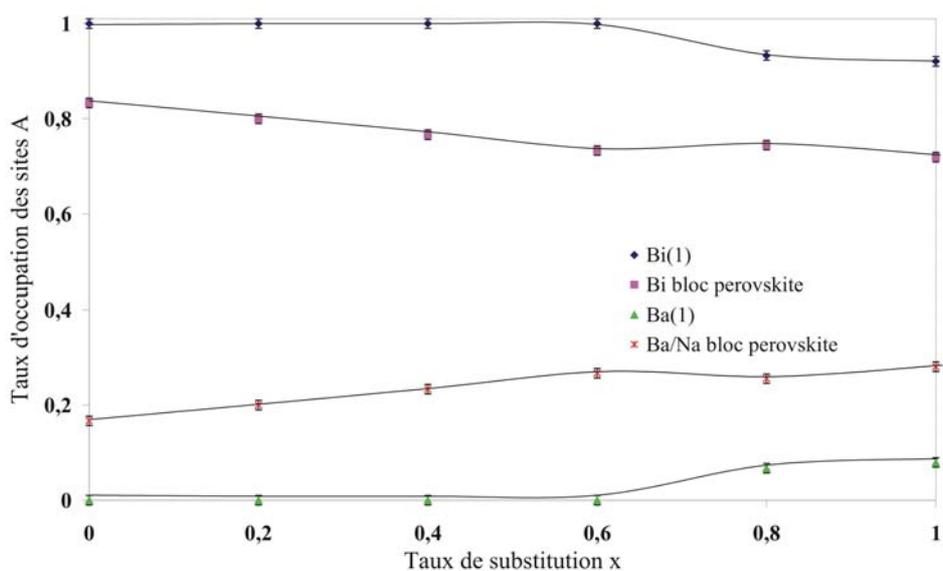
La valeur de  $U_{\text{iso}}$  commune aux cations A obtenue précédemment détermine la stratégie suivante :

- Si  $U_{\text{iso}} < 0,03 \text{ \AA}^2$ , les résultats de l'étape 1 sont repris. La couche fluorine est supposée occupée à 100% par  $\text{Bi}^{3+}$ . Les taux d'occupation obtenus pour A(2) et A(3) sont fixés. Les agitations thermiques anisotropes des cations Bi(1), A(2) et A(3) sont alors affinées individuellement.
- Si  $U_{\text{iso}} > 0,03 \text{ \AA}^2$ , la présence de cations « non-Bi » dans la couche fluorine est envisagée. Le site Bi(1) est remplacé par un site A(1) « pseudo-Bi ». Les taux d'occupation des trois sites A sont affinés, ainsi qu'une agitation thermique isotrope commune aux sites A.
- Etape 3 (uniquement dans le cas où  $U_{\text{iso}} > 0,03 \text{ \AA}^2$  dans l'étape 1)

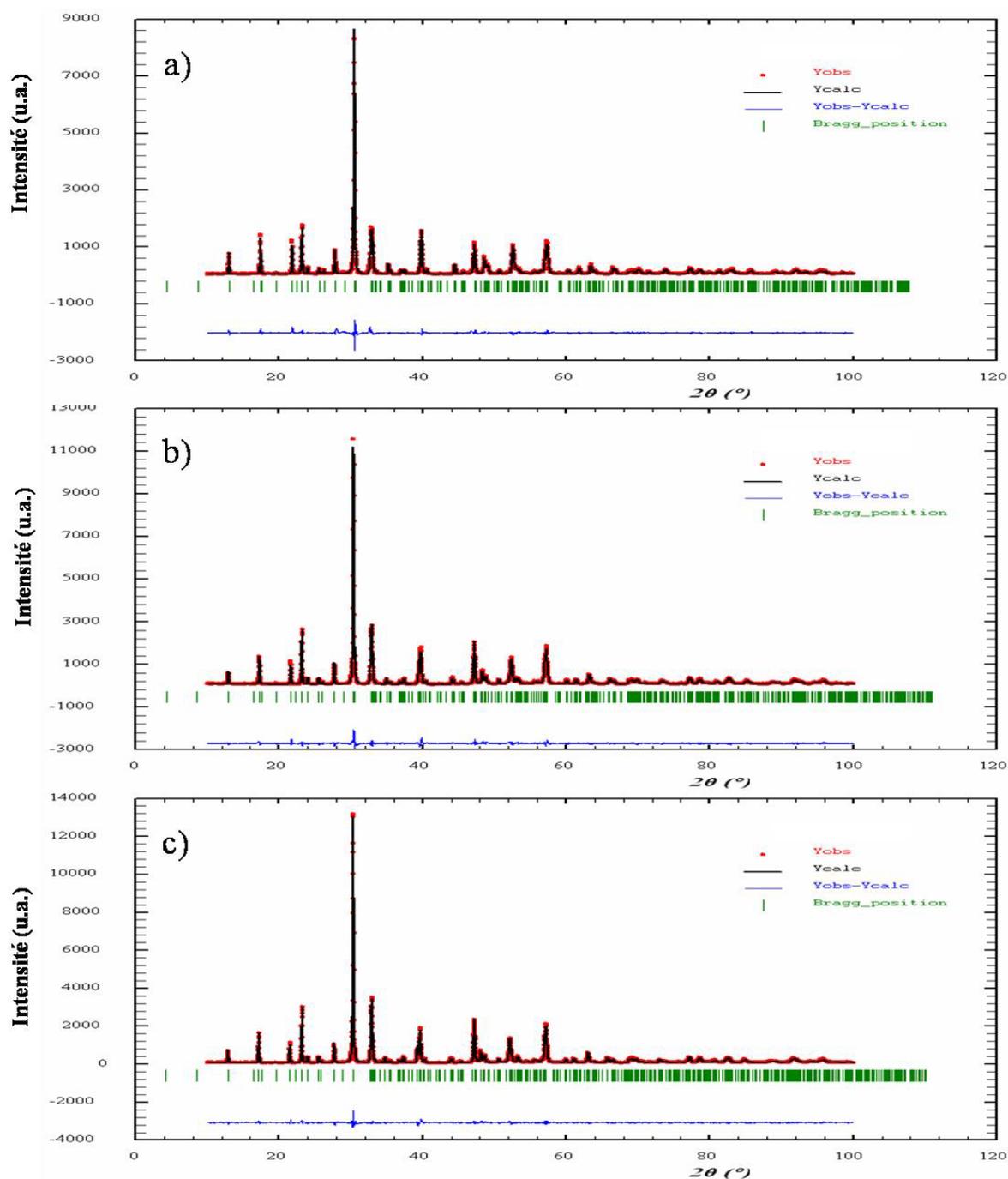
Les taux d'occupation obtenus pour les trois sites A sont fixés. Les agitations thermiques anisotropes des cations A(1), A(2) et A(3) sont alors affinées individuellement.

### 2.3.2 - Résultats des affinements

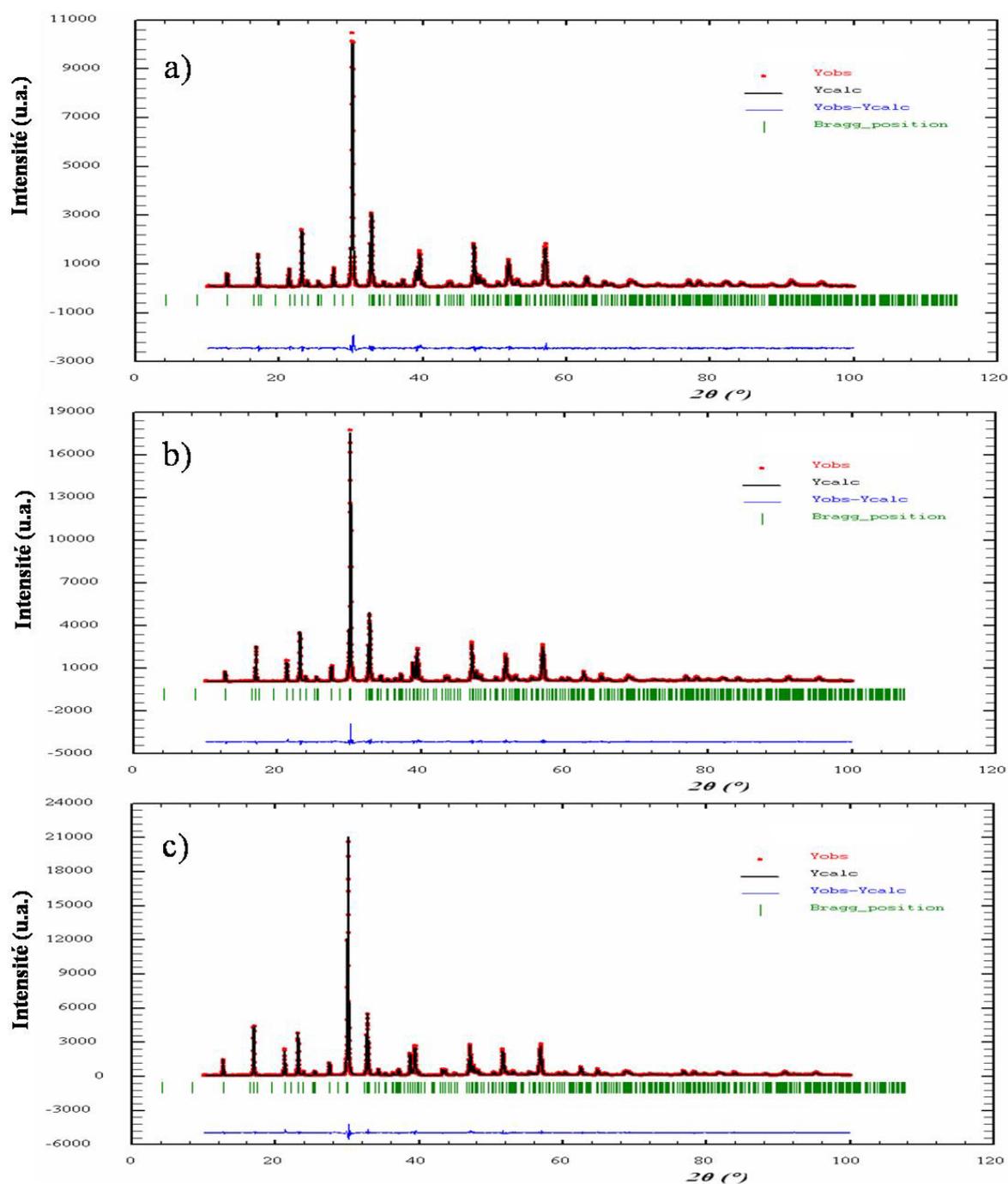
Les profils expérimentaux, calculés et différences résultant de l'affinement Rietveld, réalisé à l'aide du logiciel Jana2000 [101], sont représentés **Figure 47** pour  $x=0,0$  à  $x=0,4$  et **Figure 48** pour  $x=0,6$  à  $x=1,0$ . Les facteurs de confiance obtenus pour ces différents affinements sont indiqués en légende des figures. Les projections des structures sur les plans  $xOy$  et  $yOz$  sont présentées sur la **Figure 49**. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes d'agitation thermique. Les positions atomiques et les agitations thermiques, obtenues par affinement de Rietveld, sont données en annexe (**Tableau 20** à **Tableau 25**) ainsi que les principales distances cation – anion (**Tableau 26**). L'évolution en fonction de  $x$  des taux d'occupation des sites A dans les blocs perovskite (moyenne des deux sites) et les couches fluorine est présentée à la **Figure 46**.



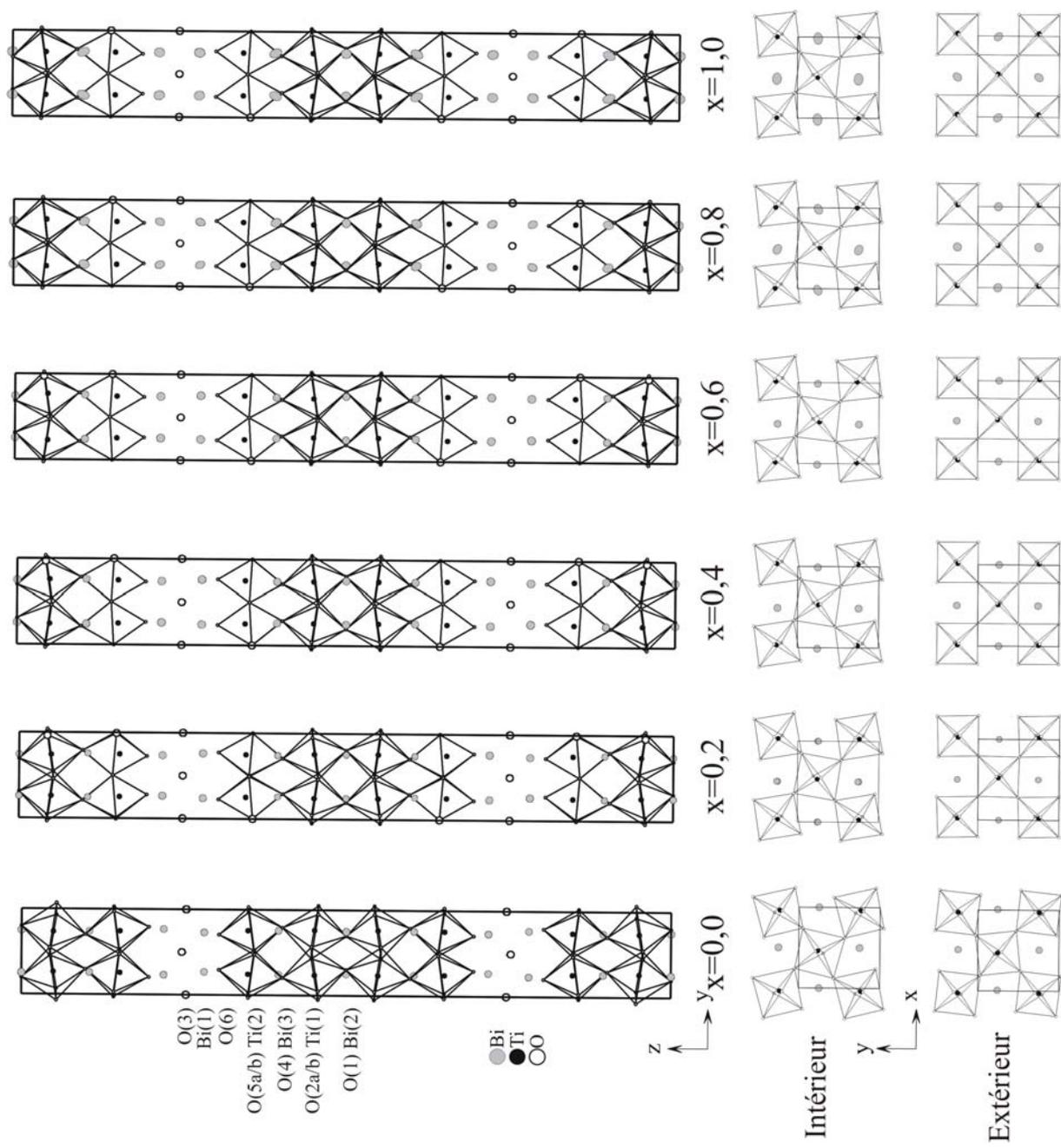
**Figure 46** : Evolution des taux d'occupation des sites A de la solution solide  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$  en fonction du taux de substitution  $x$ .



**Figure 47** : Profil expérimental, calculé et différence pour les composés de la solution solide  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  avec les facteurs de confiance ( $R_{\text{all}} / R_{\text{wall}} / \text{Chi}$ ). a)  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (2,02% / 2,04% / 1,42), b)  $\text{Na}_{0,4}\text{Ba}_{0,2}\text{Bi}_{4,4}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (2,30% / 2,27% / 1,39) et c)  $\text{Na}_{0,3}\text{Ba}_{0,4}\text{Bi}_{4,3}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (2,69% / 2,35% / 1,32).



**Figure 48** : Profil expérimental, calculé et différence pour les composés de la solution solide  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  avec les facteurs de confiance ( $R_{\text{all}} / R_{\text{wall}} / \text{Chi}$ ). a)  $\text{Na}_{0,2}\text{Ba}_{0,6}\text{Bi}_{4,2}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (2,34% / 2,20% / 1,34), b)  $\text{Na}_{0,1}\text{Ba}_{0,8}\text{Bi}_{4,1}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (2,85% / 2,34% / 1,36) et c)  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (2,94% / 2,32% / 1,44).



**Figure 49** : Vues en projection dans les plans  $yOz$  et  $xOy$  des termes de la solution solide  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$ .

## 2.4 - Substitution sur les sites A et B, composition $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$

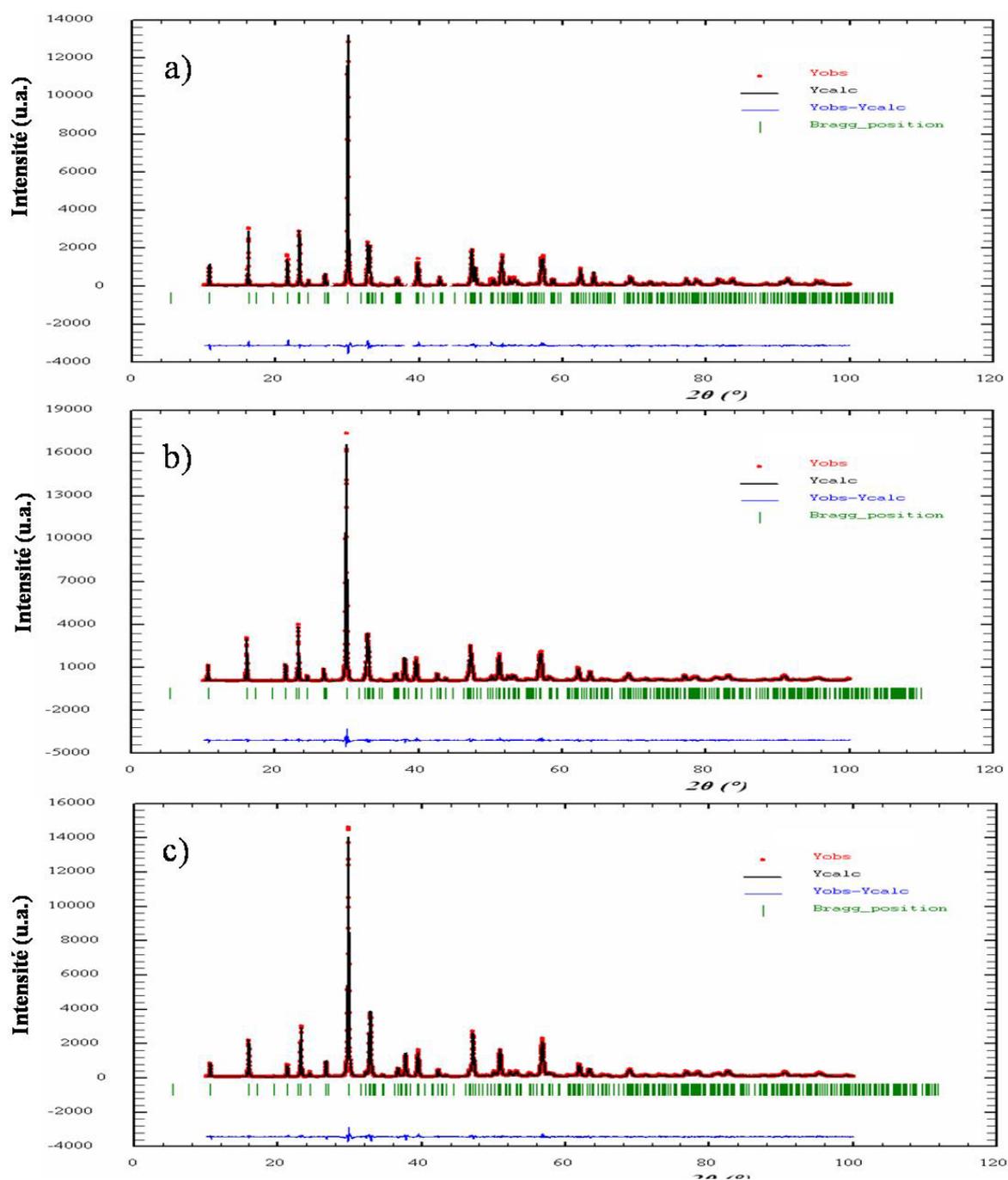
Les changements de composition avec  $x$  croissant ( $0 \leq x \leq 1,2$ ) s'opèrent grâce à une double substitution cationique hétérovalente  $\text{Bi}^{3+} / \text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Ti}^{4+} / \text{Nb}^{5+}$ . Au delà de  $x=1,2$  la composition n'est pas homogène ; l'impureté identifiée en tant que  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$  apparaît [117].

### 2.4.1 - Stratégie d'affinement

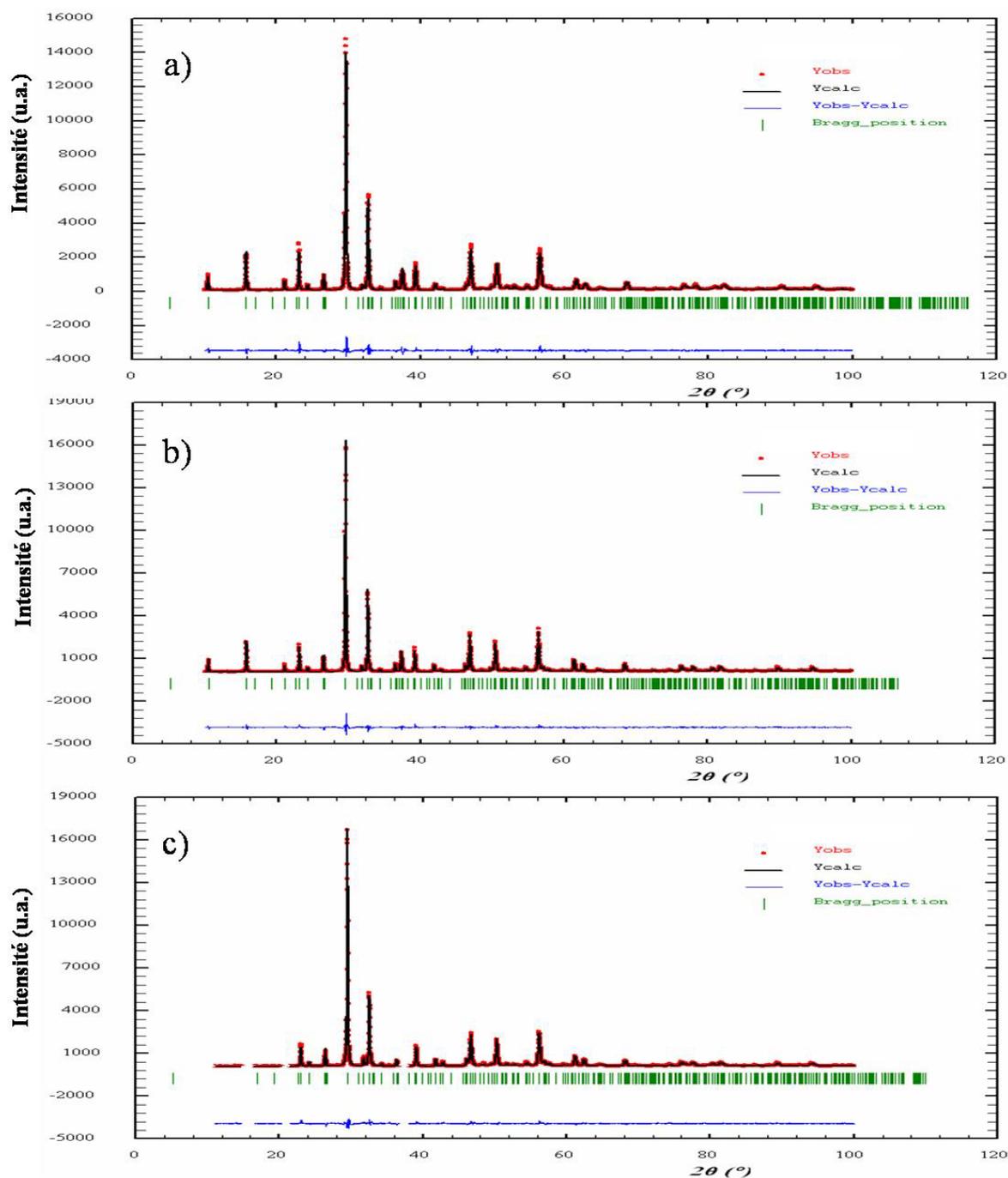
Les affinements structuraux ont été menés de la même façon que pour la série  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  aussi bien en terme de modélisation que de stratégie d'affinement. Le taux d'occupation Ti / Nb dans les sites B n'a pas été affiné mais bloqué à sa valeur théorique en fonction de  $x$ . Les coordonnées atomiques de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  avec le groupe spatial B2cb [30] ont servi de base aux affinements. Au cours de l'affinement, certains termes anisotropes de l'agitation thermique n'étaient pas toujours définis. Une simplification supplémentaire a donc été appliquée par rapport à la stratégie utilisée sur la solution solide  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  : les termes  $U_{11}$  et  $U_{22}$  des agitations thermiques anisotropes ont été contraints à la même valeur et les termes croisés  $U_{12}$ ,  $U_{13}$  et  $U_{23}$  laissés nuls. Le but se limitera donc à estimer si les déplacements associés au désordre de position s'effectue préférentiellement de façon isotrope, plutôt dans le plan (**a**, **b**) ou bien suivant la direction **c**.

### 2.4.2 - Résultats des affinements

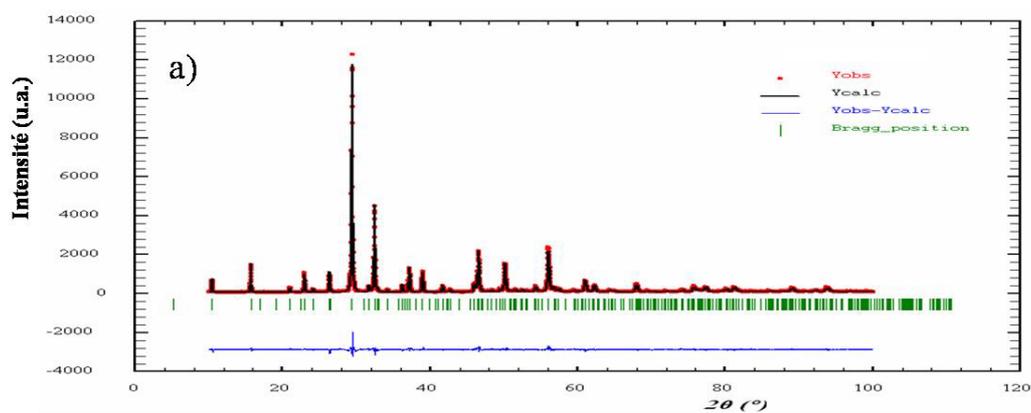
Les structures des phases d'Aurivillius  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  avec  $x=0$  ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 et 1,2 et  $m=3$  ont été affinées par la méthode de Rietveld. Les résultats obtenus par analyse du profil de raies de ces phases sont représentés **Figure 50** ( $x=0,0$  à  $x=0,4$ ), **Figure 51** ( $x=0,6$  à  $x=1,0$ ) et **Figure 52** ( $x=1,2$ ). Les facteurs de confiance obtenus pour ces différents affinements sont indiqués en légende des figures. Les projections des structures sur les plans  $xOy$  et  $yOz$  sont présentées sur la **Figure 54**. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes d'agitation thermique. Les positions atomiques et les agitations thermiques sont données en annexe (**Tableau 27** à **Tableau 33**) ainsi que les principales distances cation – anion (**Tableau 34**). L'évolution en fonction de  $x$  des taux d'occupation des sites A dans les blocs perovskite et les couches fluorine est présentée à la **Figure 53**.



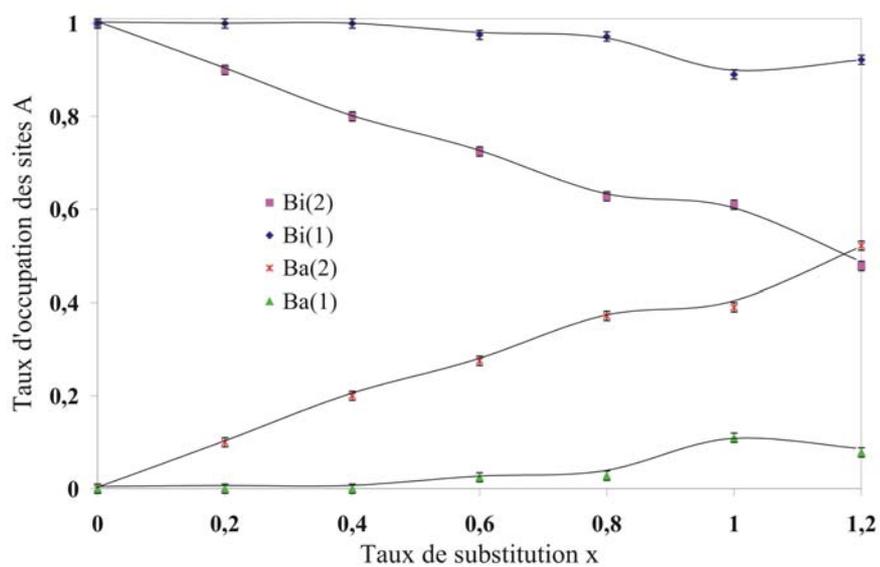
**Figure 50** : Profil expérimental, calculé et différence pour les composés de la solution solide  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  avec les facteurs de confiance ( $R_{\text{all}} / R_{\text{wall}} / \text{Chi}$ ). a)  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (2,87% / 3,26% / 1,58), b)  $\text{Bi}_{3,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{12}$  (1,76% / 1,81% / 1,46) et c)  $\text{Bi}_{3,6}\text{Ba}_{0,4}\text{Ti}_{2,6}\text{Nb}_{0,4}\text{O}_{12}$  (2,49% / 2,31% / 1,42).



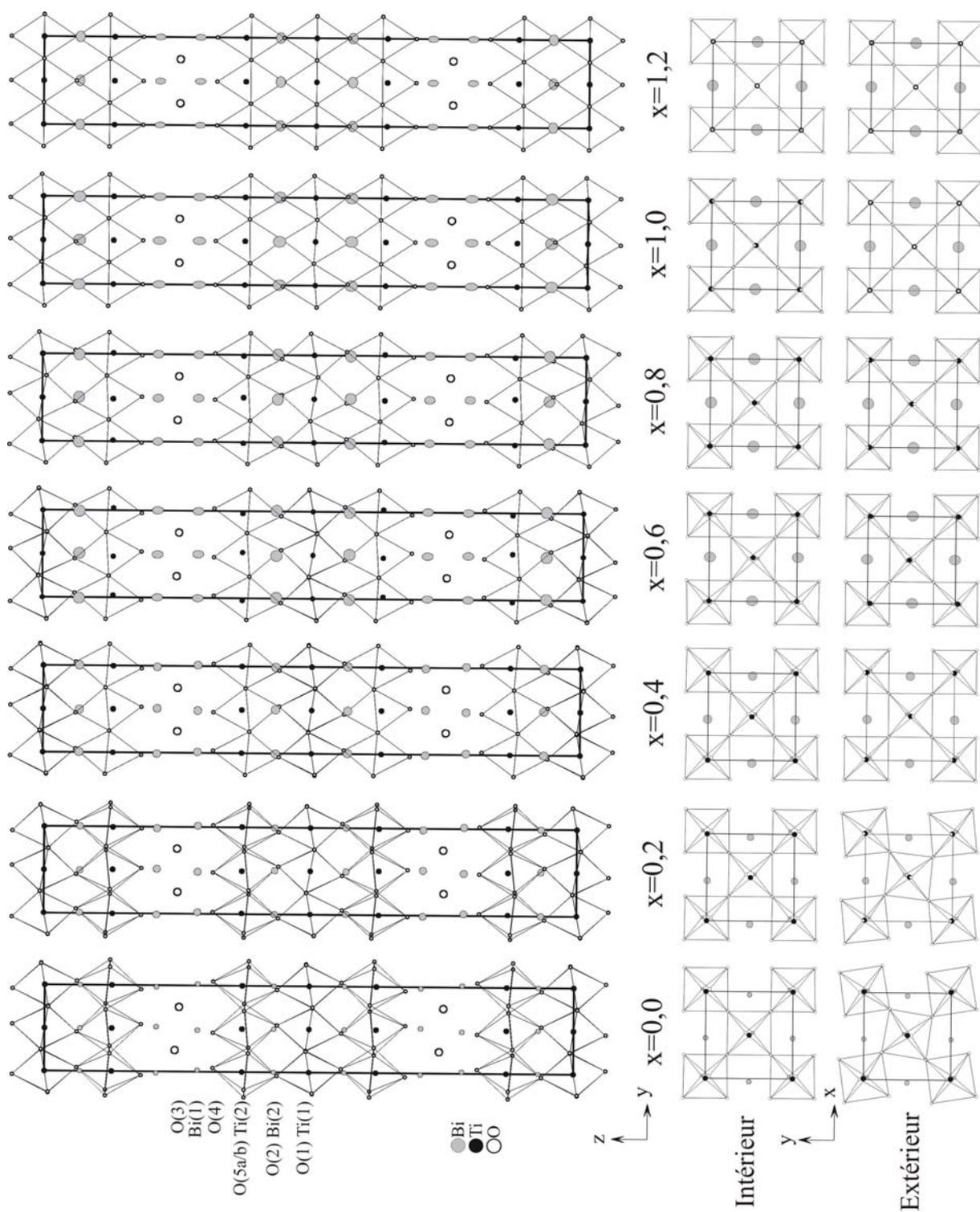
**Figure 51** : Profil expérimental, calculé et différence pour les composés de la solution solide  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$  avec les facteurs de confiance ( $R_{all}$  /  $R_{wall}$  /  $Chi$ ). a)  $Bi_{3,4}Ba_{0,6}Ti_{2,4}Nb_{0,6}O_{12}$  (2,61% / 2,52% / 1,57), b)  $Bi_{3,2}Ba_{0,8}Ti_{2,2}Nb_{0,8}O_{12}$  (3,32% / 2,81% / 1,36) et c)  $Bi_3BaTi_2NbO_{12}$  (3,77% / 3,26% / 1,44).



**Figure 52** : Profil expérimental, calculé et différence pour le composé  $\text{Bi}_{2.8}\text{Ba}_{1.2}\text{Ti}_{1.8}\text{Nb}_{1.2}\text{O}_{12}$  avec les facteurs de confiance ( $R_{\text{all}}/R_{\text{wall}}/Chi$ ) (3,63% / 3,19% / 1,37).



**Figure 53** : Evolution des taux d'occupation des sites A de la solution solide  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  en fonction du taux de substitution x.



**Figure 54 :** Vues en projection dans les plans  $yOz$  et  $xOy$  des termes de la solution solide  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$ .

## 2.5 - Discussion

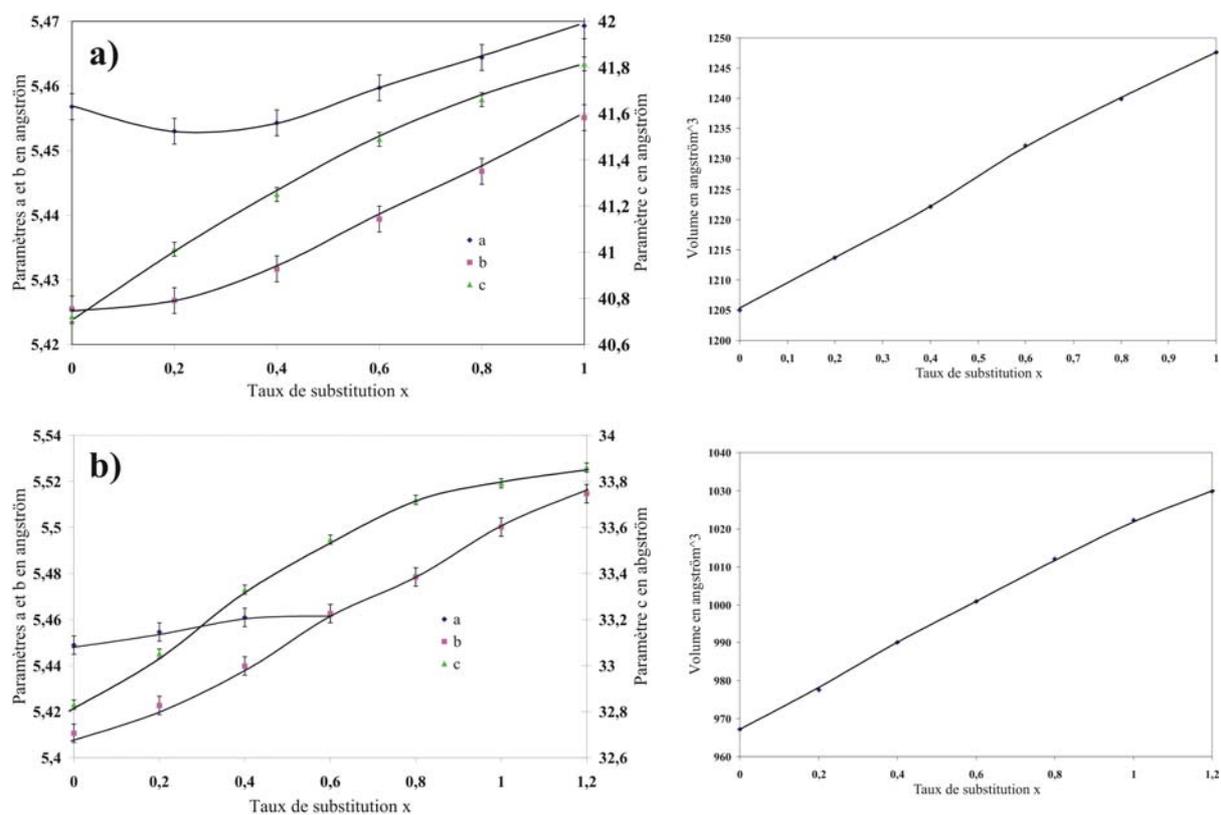
Les évolutions structurales constatées dans les deux séries de phases sont similaires au sens où le passage d'un comportement ferroélectrique classique à celui d'un relaxeur s'accompagne d'une diminution généralisée des trois types de déformations structurales caractéristiques des phases d'Aurivillius. Cette tendance était prévisible en considérant les évolutions des facteurs de Goldschmidt (voir **Figure 85** dans la discussion générale de cette partie) qui augmentent régulièrement de 0,973 à 1,019 dans la solution solide  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  et de 0,975 à 1,003 pour  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Cette étude confirme également (cf. chapitre 1 de cette partie) que ce changement de comportement s'accompagne de l'apparition systématique d'un certain désordre structural notamment pour les sites A. Il semble donc intéressant de détailler plus précisément ces deux mécanismes lors de cette discussion afin, si possible, d'établir les caractéristiques structurales spécifiques associées aux relaxeurs.

### 2.5.1 - Une évolution générale attendue...

La substitution progressive de  $\text{Ti}^{4+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$  par des cations plus volumineux  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  ( $r_{\text{Ti}^{4+}}=0,61\text{\AA}$  et  $r_{\text{Nb}^{5+}}=0,64\text{\AA}$  en coordinence [6] ;  $r_{\text{Bi}^{3+}}=1,36\text{\AA}$  et  $r_{\text{Ba}^{2+}}=1,61\text{\AA}$  en coordinence [12]) s'accompagne d'une augmentation générale des paramètres cristallins (**Figure 55**) qui conduit à une évolution quasi linéaire du volume de la maille. Ce comportement, avec  $x$  croissant, est classique dans les solutions solides de substitution. Parallèlement les distances moyennes A – O (et B – O dans le cas de la solution solide  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ) augmentent de façon régulière. (**Figure 56**).

Avant de discuter de la régularisation des blocs perovskite, il semble important de bien examiner au sein de chaque série les structures les plus déformées correspondant à  $x=0$ . Les phases  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  possèdent bien les trois déformations structurales caractéristiques des phases d'Aurivillius, à savoir deux rotations des octaèdres  $[\text{BO}_6]$  (autour

des axes **a** et **c**) et des « déplacements polaires » (suivant la direction  $\mathbf{a}^2$ ). Notons que seule la rotation des octaèdres suivant l'axe **c** se traduit différemment suivant la valeur de *m*. En effet, pour le terme *m*=4, cette rotation est plus prononcée au sein des blocs perovskite (couches BO<sub>6</sub> « intérieures ») alors que c'est l'inverse pour *m*=3 où cette déformation est plus prononcée pour les couches BO<sub>6</sub> « extérieures », proches de la couche fluorine.



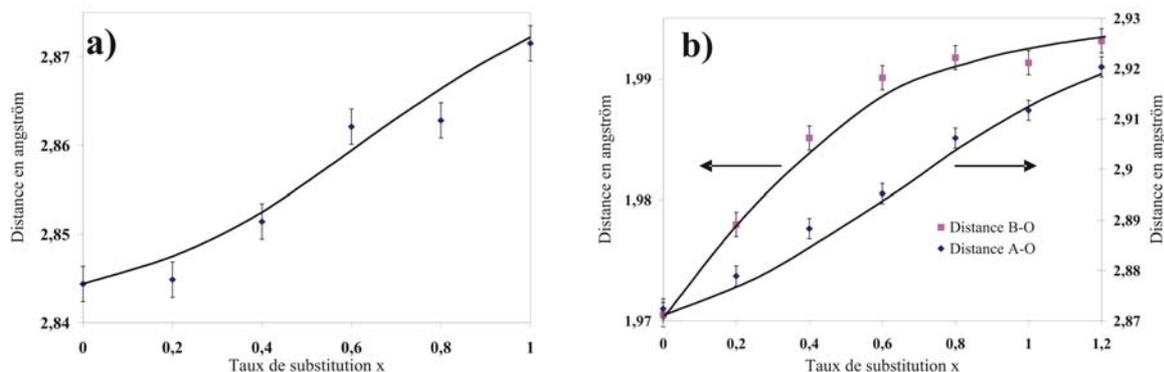
**Figure 55** : Evolution des paramètres de maille et des volumes des solutions solides a)  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et b)  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  en fonction du taux de substitution *x*.

L'observation de l'évolution de ces déformations en fonction de *x* sur les plans *xOy* et *yOz* (**Figure 49** et **Figure 54**) montre que l'augmentation de la taille moyenne du cation dans les sites A des blocs perovskite avec *x* croissant s'accompagne d'une diminution progressive

<sup>2</sup> Le cas particulier de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (symétrie B1a1) et de l'existence de très faibles déplacements polaires suivant la direction **c** ne sera pas considéré dans le cadre de cette discussion. Nous serons amenés à en parler dans la Partie IV.

des déformations du réseau d'octaèdres en accord avec l'évolution des facteurs de Goldschmidt au sein de chaque série (voir **Figure 85** dans la discussion générale de cette partie). Toutefois elle se fait plus rapidement à proximité des couches fluorine qu'à l'intérieur des blocs perovskite. La substitution Ti/Nb dans la série  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  ne semble, quand à elle, jouer qu'un rôle secondaire (sur les paramètres cristallins notamment). La régularisation des blocs perovskite s'établit selon l'ordre suivant :

- Disparition de la rotation des octaèdres autour de l'axe **c**. Pour le terme  $m=4$ , elle se fait plus rapidement pour les octaèdres proches des feuillets  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  que pour ceux situés à l'intérieur des blocs perovskite.
- Diminution ou disparition totale (cas de la solution solide  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ ) de la rotation des octaèdres autour de l'axe **a**. En parallèle, une réduction du déplacement des cations selon l'axe polaire est observée. La disparition quasi-totale des deux rotations donne, dans  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  avec  $x > 0,6$ , une métrique pseudo tétragonale à la maille cristalline (**Figure 55**).



**Figure 56** : Evolution de la distance moyenne  $A - O$  et  $B - O$  en fonction du taux de substitution  $x$  dans les solutions solides a)  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (distance  $A - O$  seule) et b)  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ .

Au sein d'une même série la géométrie des octaèdres  $[\text{BO}_6]$  est peu affectée par le changement de composition mais il faut rappeler que la géométrie régulière de ces octaèdres a été contrainte par leur traitement sous la forme de corps pseudo-rigides lors de l'affinement

structural. L'évolution importante de la coordinence des cations A est quant à elle une tendance générale fiable<sup>3</sup>. L'évolution des 12 distances A - O des cavités cuboctaédriques des **Tableau 26** et **Tableau 34** (annexe) s'accompagne souvent d'une augmentation de la coordinence des cations A des blocs perovskite :

- dans la série  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  la coordinence de Bi(3) passe de [7] pour  $x=0$  à [9] pour  $x=1$  alors que la coordinence [8] des cations Bi(2) reste inchangée.
- dans la série  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  elle passe de [9] pour  $x=0$  à [12] pour  $x=1,2$ . Les coordinences sont plus élevées que dans la série précédente en raison d'une teneur plus élevée des sites en baryum.

L'évolution de la coordinence des cations dans les couches fluorine est la même dans les deux séries : elle passe d'une valeur [4+2] pour  $x=0$  à [4] pour  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}(x=1)$  et  $\text{Bi}_{2,8}\text{Ba}_{1,2}\text{Ti}_{1,8}\text{Nb}_{1,2}\text{O}_{12}$  ( $x=1,2$ ) (**Figure 57**).

La diminution des déformations observées pour  $x$  croissant au sein d'une solution solide peut se rapprocher de ce qui est observé lorsque l'on étudie l'évolution structurale d'une phase en fonction de la température au cours de la transition ferroélectrique - paraélectrique. Comme il sera vu dans la Partie IV avec notamment le cas de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , la perte d'une ou plusieurs déformations structurales peut être observée sans pour autant que cette phase présente un comportement relaxeur.

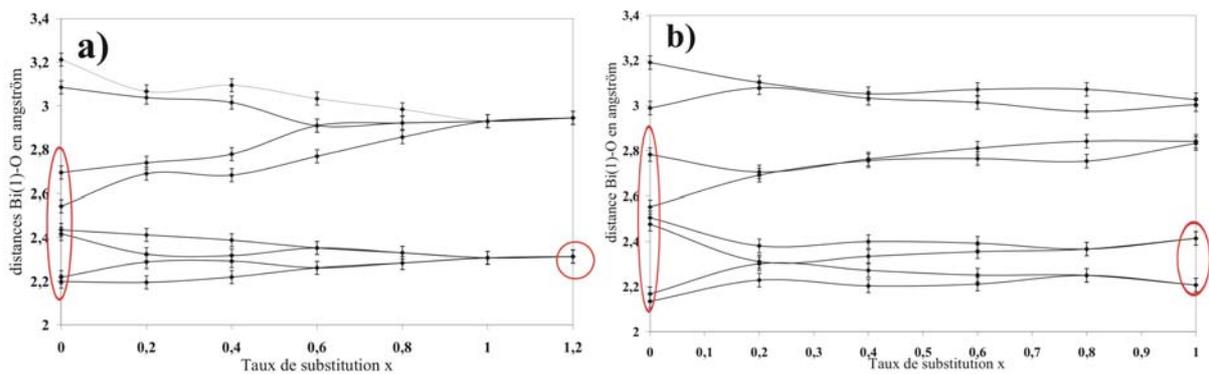
## 2.5.2 - ...et un incident marquant

Comme le montrent leurs ellipsoïdes (**Figure 49** et **Figure 54**), les agitations thermiques des cations A sont relativement faibles pour les composés ferroélectriques et augmentent dans les composés relaxeurs traduisant pour ces derniers un désordre de position. La forte anisotropie observée dans ces composés reflète la séparation des positions du baryum et du bismuth analogue à celle qui a été mise en évidence lors de l'étude de  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  sur

---

<sup>3</sup> La tendance obtenue est bien le résultat de l'affinement et non celui des contraintes imposées. D'une part elle est en partie liée aux propres déplacements des cations A et d'autre part les restrictions appliquées à la géométrie

monocristal. La représentation sous la forme d'un pseudo paramètre d'ordre ( $\Omega = \frac{U - U_{\min}}{U_{\max} - U_{\min}}$ ) de l'évolution des paramètres d'agitation thermique (**Figure 58a**) montre que le changement de comportement ferroélectrique normal / relaxeur est clairement associé à l'apparition d'un désordre de position généralisé sur l'ensemble des sites A que se soit dans la série  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$  (m=3) ou  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$  (m=4). Dans le détail, il est possible de voir que ce désordre n'est pas seulement localisé au site Bi de la couche fluorine et à la présence de cations étrangers mais affecte bel et bien l'ensemble des sites A et même surtout ceux du bloc perovskite (**Figure 58b**). Concernant la couche fluorine  $M_2O_2$ , la nécessité d'introduire une certaine quantité de cations « non-Bi » est toujours liée à l'apparition du désordre statique sur l'ensemble des sites A. Il apparaît ainsi difficile de définir si un seul de ces deux paramètres est déterminant dans l'apparition du phénomène de relaxation ou si les deux sont nécessaires.

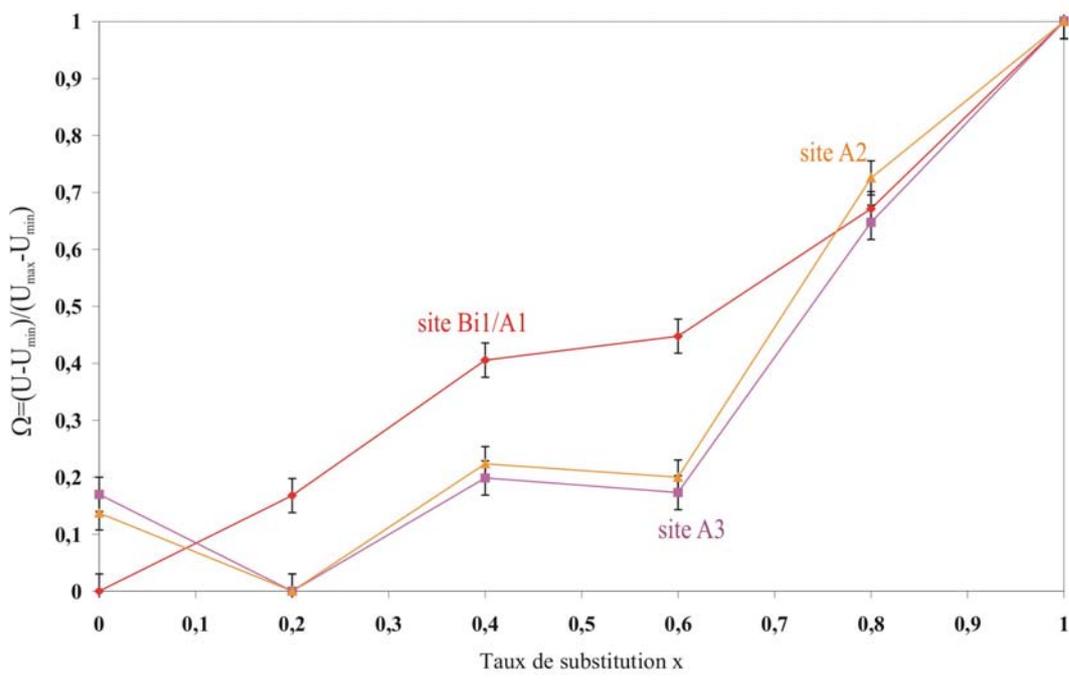
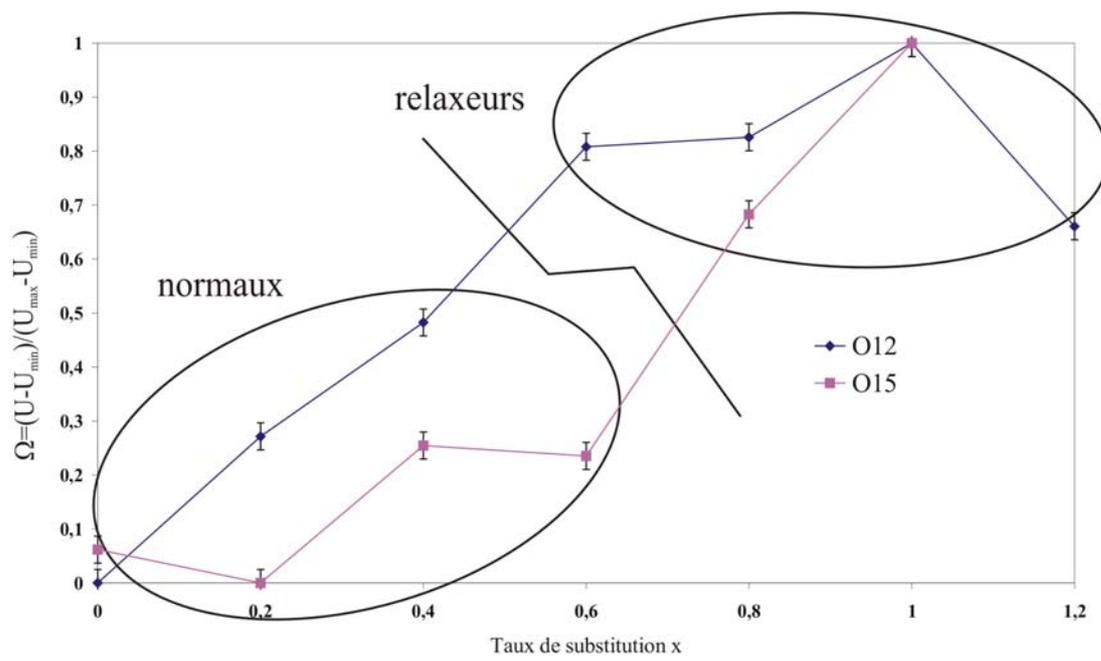


**Figure 57** : Evolution des distances A – O dans les feuillets fluorine des solutions solides a)  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$  et b)  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$  en fonction du taux de substitution x.

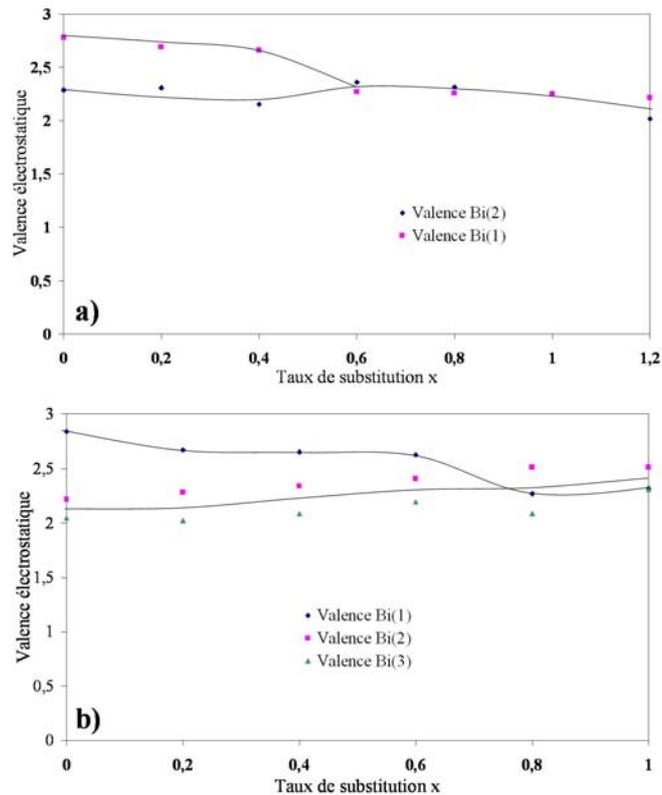
L'évolution des valences électrostatiques dans les sites A présente également une rupture et diminue nettement au voisinage de  $x=0,6$  dans la solution solide  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$  et  $x=0,8$  dans la solution solide  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$  (**Figure 59**) en accord avec le début de la substitution Bi / « non-Bi » observée sur les **Figure 46** et **Figure 53**.

---

des octaèdres  $[BO_6]$  étaient identiques pour chaque composition.



**Figure 58 :** a) pour les deux séries de composés le comportement relaxeur est associé à l'existence d'un fort désordre de position en comparaison des composés ferroélectriques normaux ( $x$  faible). b) dans le cas de la série  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , prise pour illustration, le désordre de position affecte tout les sites A mais de façon surprenante ce sont pour les sites A2 et A3 du bloc perovskite que le changement est le plus marquant.



**Figure 59** : Evolution des valences électrostatiques des cations A dans les solutions solides  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$  et  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$ .

## 2.6 - Conclusion

Les affinements structuraux réalisés sur les deux séries  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$  et  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$  montrent une régularisation de la structure cristalline avec x croissant affectant à la fois les blocs perovskite et les couches  $Bi_2O_2$ . Ce critère n'apparaît cependant pas à lui seul comme étant capable d'expliquer l'apparition d'un comportement relaxeur.

La présence de cations étrangers (notamment Ba) au sein des feuillets de type fluorine, qui est confirmé à la fois par l'affinement des structures et les calculs de valences électrostatiques, caractérise les composés relaxeurs. La présence de cations étrangers dans les couches fluorine semble limitée à un pourcentage d'environ 10%. L'évolution de la

coordinnence du bismuth dans les feuillets de type fluorine, passe progressivement de [4+2] pour les composés ferroélectriques à [4] pour les composés relaxeurs de chacune des séries.

Dans le cas présent, il semble établi que le désordre de position affecte l'ensemble des sites A<sup>4</sup> et non pas seulement une zone située autour des feuillets de type fluorine. L'étude de ces deux séries montre que ces particularités structurales ne semblent pas liées au groupe d'espace de la maille élémentaire.

---

<sup>4</sup> Si un tel phénomène existe pour les sites B, il n'a pas pu être mis en évidence dans le cadre de cette étude et semble, a priori, marginal. Cette étude ne permet pas de se prononcer sur ce point concernant les anions.

### **3 - Etude structurale 3+1D des phases du système pseudo binaire $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{PbTiO}_3$ sur échantillon polycristallin**

Les affinements menés sur les membres des deux solutions solides précédentes révèlent une évolution régulière des deux structures ( $m=3$  et  $m=4$ ), en fonction de la taille croissante du cation A moyen, vers une diminution voire une suppression des déformations (structures proches de la phase prototype). Lors du changement de comportement diélectrique deux caractéristiques structurales se dessinent : d'une part l'incorporation de cations étrangers dans la couche fluorine et d'autre part l'apparition d'un désordre de position sur l'ensemble des sites A. Ce dernier point est une caractéristique marquée dans ces deux systèmes où coexistent sur un même site des cations Bi et Ba ayant un encombrement stérique très différent.

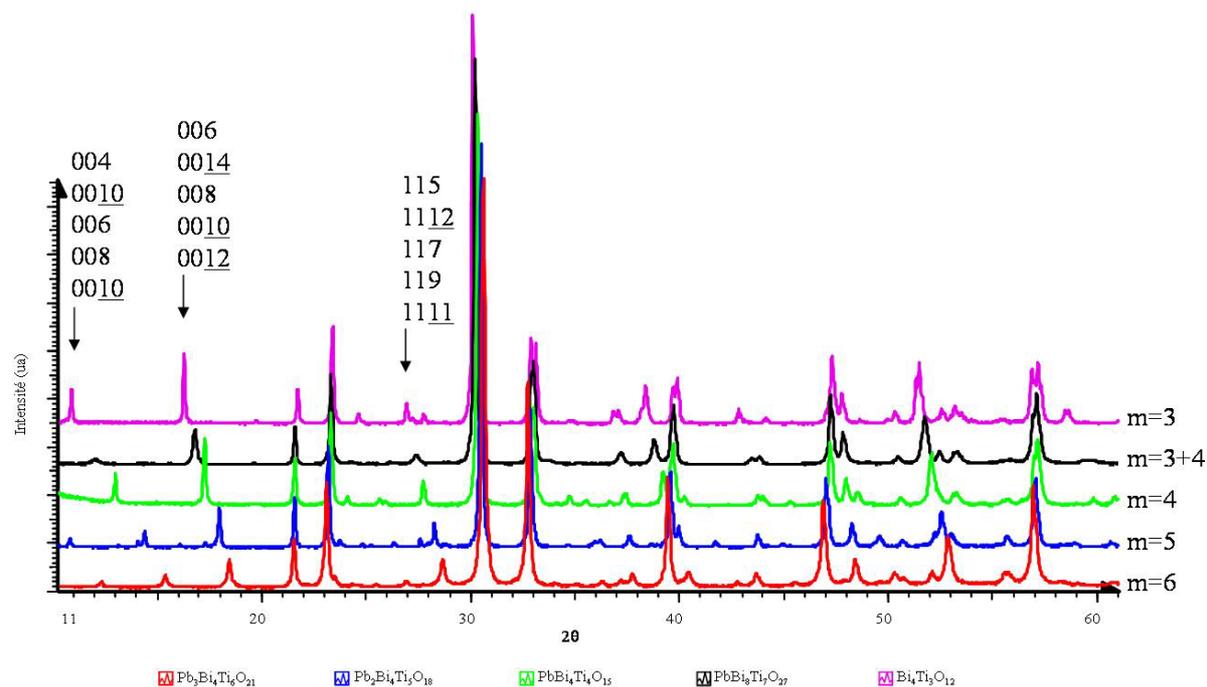
Pour essayer d'estimer l'influence exacte sur le comportement diélectrique des différentes tendances observées, le choix s'est porté sur le pseudo binaire  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  –  $\text{PbTiO}_3$  où les cations  $\text{Bi}^{3+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  sont isoélectroniques. Les études diélectriques réalisées sur les phases d'Aurivillius appartenant à ce système [55, 118] montrent, comme pour les deux séries précédentes, une évolution de comportement ferroélectrique vers relaxeur avec la substitution  $\text{Bi}^{3+} / \text{Pb}^{2+}$  croissante (augmentation du rayon du cation A moyen ( $r_{\text{Bi}^{2+}}=1,36\text{\AA}$  et  $r_{\text{Pb}^{2+}}=1,49\text{\AA}$  en coordinence [12])).

Dans ce système, l'augmentation du taux en plomb ne se fait pas comme précédemment au sein d'une solution solide (même valeur de  $m$ ) mais avec un changement de type de phase d'Aurivillius (variation de  $m$ ). D'une composition à l'autre le groupe spatial change et le paramètre  $c$  devient de plus en plus grand avec le taux de Pb croissant. Il apparaît ainsi difficile de suivre et comparer les évolutions structurales de ces phases, d'autant que pour au moins deux d'entre elles ( $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  et  $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ) aucune étude n'a été reportée. Pour ce faire, un modèle cristallographique utilisant le formalisme des groupes de super-espace et applicable à l'ensemble de ces phases [106] a été choisi. Celui-ci s'appuie sur la modélisation des phases d'Aurivillius en terme de perovskites déficitaires en cations B de formule générale  $(\text{Bi},\text{A})_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  (Partie I), ou  $\text{AB}_{1-x}\text{O}_3$  avec  $x=1/n$ . Il permet, en partant d'une

structure unique, d'affiner n'importe quel composé de type Aurivillius (termes simples et intercroissances).

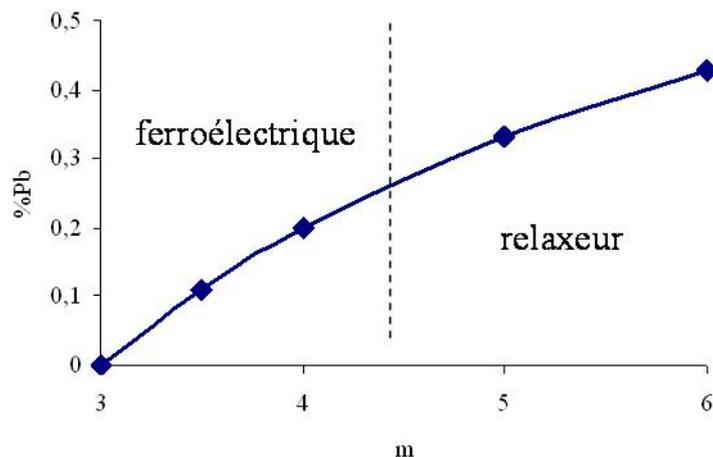
### 3.1 - Synthèse et propriétés diélectriques des phases

Au cours de ce travail, plusieurs phases d'Aurivillius ont été synthétisées au sein du pseudo binaire  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$  : les termes simples  $m=3, 4, 5$  et  $6$ , plus l'intercroissance  $m=3+4$  (valeur moyenne  $m=3,5$ ) de composition  $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ . Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de ces phases (**Figure 60**) sont globalement semblables avec des réflexions fortes, caractéristiques de leur sous réseau perovskite commun, qui se déplacent très peu avec la variation de  $m$ . Certaines réflexions, de plus faible intensité (voir flèches) et situées surtout vers les petits angles, se décalent rapidement lorsque  $m$  varie. Elles sont indexées 00l et 11l et sont caractéristiques de la périodicité d'apparition des couches de type fluorine dans la direction Oz ; le paramètre  $c$  augmente lorsque la valeur de  $m$  croît.

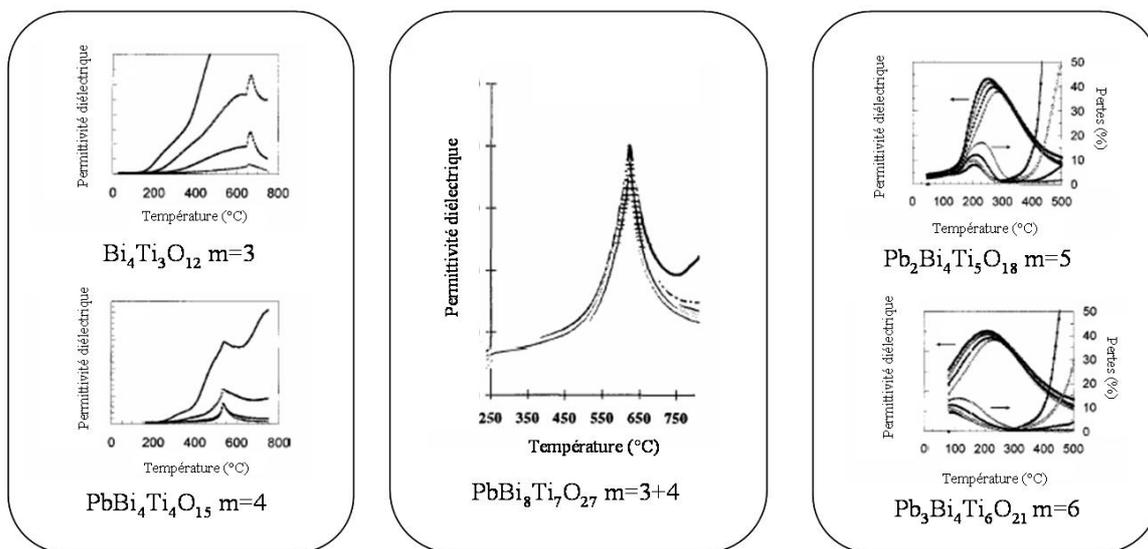


**Figure 60** : Diagrammes de diffraction des composés synthétisés classés en fonction du nombre de couches d'octaèdres des blocs perovskite.

Avec  $m$  croissant, c'est-à-dire lorsque le pourcentage en plomb augmente (**Figure 61**), ces phases changent de comportement diélectrique. D'après les mesures réalisées par Maalal [118] et Fernandez [55], les phases  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m=3$ ),  $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  ( $m=3+4$ ) et  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $m=4$ ) sont ferroélectriques alors que  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  ( $m=5$ ) et  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  ( $m=6$ ) présentent un comportement de type relaxeur (**Figure 62**).



**Figure 61** : Relation entre le taux de plomb contenu dans les structures et le paramètre  $m$ .



**Figure 62** : Mesures de propriétés diélectriques sur les composés du pseudo binaire  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ . Mesures réalisées par Fernandez et al [55], (termes simples), et Maalal et al [118], (intercroissance).

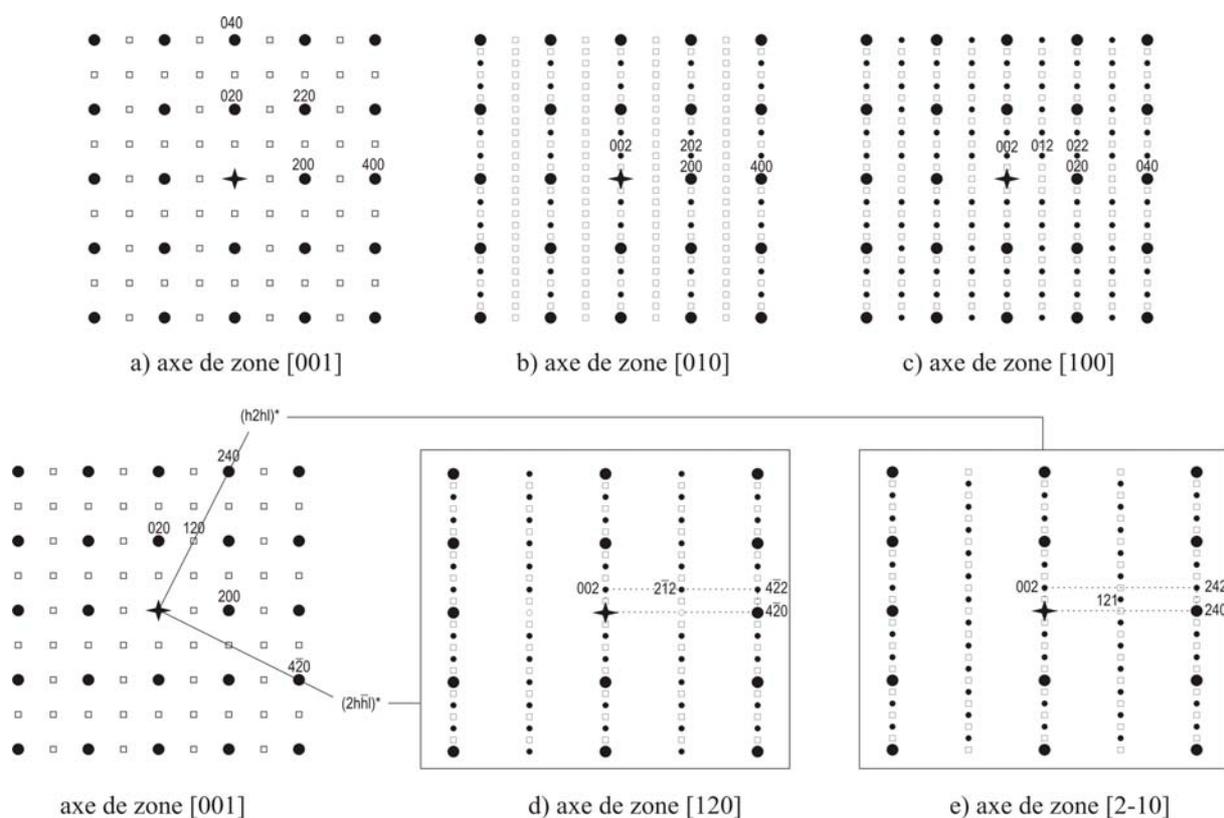
### 3.2 - Etude par microscopie électronique en transmission

L'étude des groupes spatiaux a été réalisée, comme pour  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , par diffraction des électrons en sélection d'aire sur un microscope électronique JEOL2010.

La présence des trois déformations structurales caractéristiques des phases d'Aurivillius ferroélectriques peut être sommairement résumée en une tendance générale qui conduit à l'utilisation d'un groupe d'espace  $A2_1am$  pour les termes simples avec  $m=\text{pair}$ ,  $B2cb$  pour les termes simples avec  $m=\text{impair}$  (*Figure 63*) et  $I2cm$  pour les termes mixtes d'intercroissance [39]. Quels que soient les groupes d'espace, l'allure du réseau réciproque observé pour différents termes est très similaire (*Figure 64*). Dans le cas de  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , les plans obliques d'axes de zone  $[120]$  ou  $[2-10]$  (*Figure 40 et Figure 63*) permettent, par leur seule observation, d'obtenir une information qualitative pertinente sur l'existence ou non des rangées caractéristiques des différents centrage A, B ou I, et de révéler la présence de diffusion diffuse et/ou de micro-maclage.

La *Figure 64* donne les clichés d'axes de zone  $[100]$  et  $[120]$  (ou  $[2-10]$ ) les plus fréquemment rencontrés au sein des cristallites d'une même composition. L'évolution de ces clichés avec la composition (augmentation du taux en Pb) est nette. Globalement, avec  $m$  croissant :

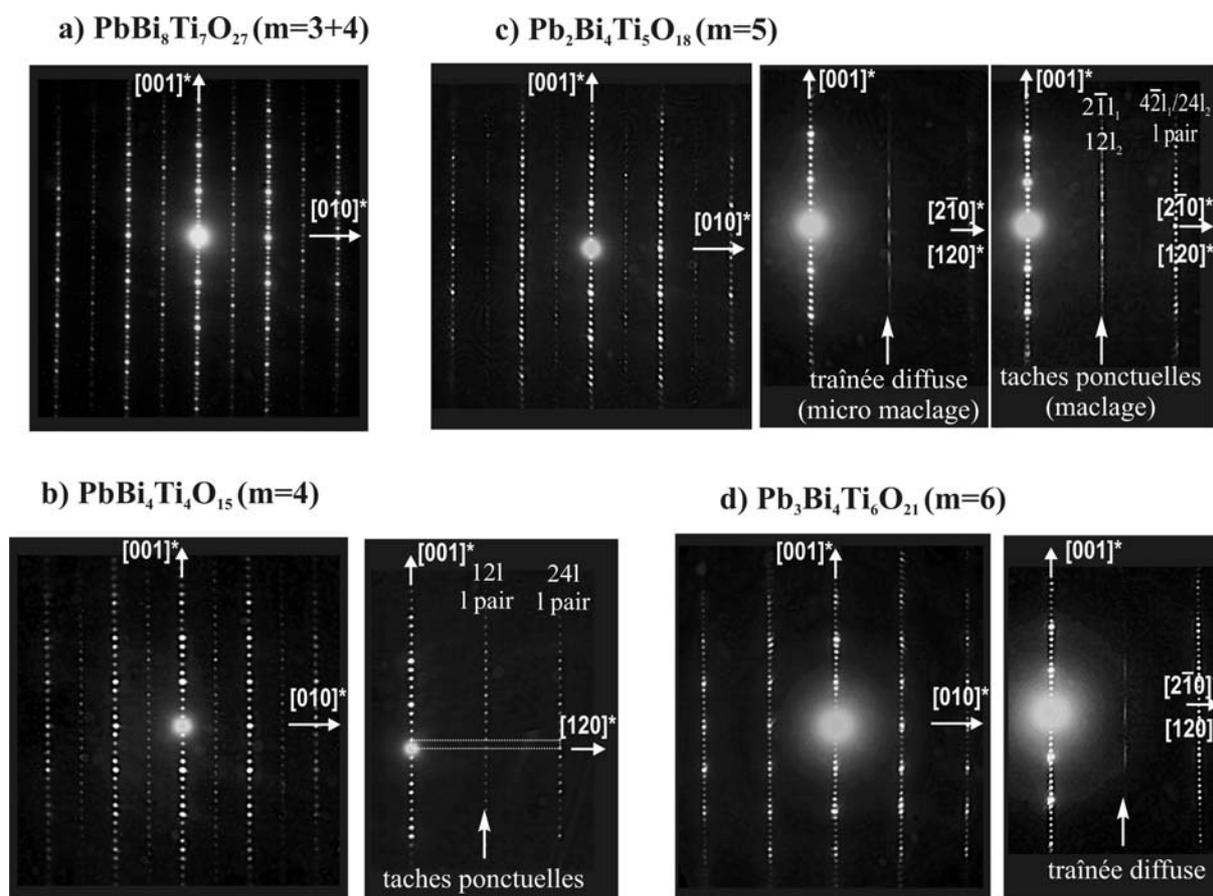
- Dans les clichés d'axe de zone  $[100]$  l'intensité des taches de diffraction des rangées  $011$  diminue régulièrement. Elles sont absentes pour  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ .
- Dans les clichés d'axe de zone  $[120]$  ou  $[2-10]$  les réflexions d'indices  $121$ , ponctuelles sur le cliché de  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  sont progressivement remplacées par des traînées de diffusion. Dans certaines cristallites de  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  elles sont même absentes.



**Figure 63** : Représentation schématique de quelques axes de zone d'un cristal hypothétique de type Aurivillius ( $m$  impair) possédant un groupe de symétrie  $B2cb$  (pour comparaison avec la **Figure 40**, les mêmes paramètres de maille ont été conservés). En dehors des axes de zones  $[001]$ ,  $[010]$  et  $[100]$  (a-c), l'observation des axes de zones  $[120]$ ,  $[2-10]$  ou équivalents (d-e) est essentielle si l'on souhaite accéder à des informations telles que la présence de micro-maclage.

L'analyse de ces clichés pour la détermination du groupe d'espace de ces phases est alors la suivante :

Les taches de diffraction sont toujours ponctuelles pour les compositions  $PbBi_4Ti_4O_{15}$  ( $m=4$ ) et  $PbBi_8Ti_7O_{27}$  ( $m=3+4$ ). Elles témoignent de structures ordonnées. Les conditions d'existence des réflexions sont compatibles avec les groupes d'espace  $A2_1am$  pour  $PbBi_4Ti_4O_{15}$  ( $m$  pair) et  $I2cm$  pour  $PbBi_8Ti_7O_{27}$  (intercroissance).



**Figure 64** : Sélection de clichés de diffraction des électrons sur les composés a)  $PbBi_8Ti_7O_{27}$ , b)  $PbBi_4Ti_4O_{15}$ , c)  $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$  et d)  $Pb_3Bi_4Ti_6O_{21}$ . Les clichés d'axes de zone  $[100]$  et  $[120]$  (ou  $[2-10]$ ) donnent des informations sur les groupes d'espace.

Pour  $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$ , des traînées diffuses sont fréquemment rencontrées le long de la rangée  $12l$ . Les conditions d'existence des réflexions sont néanmoins compatibles avec le groupe d'espace  $B2cb$ . En comparaison de  $PbBi_4Ti_4O_{15}$ , les taches ponctuelles de la rangée  $12l$  deviennent diffuses et s'allongent suivant la direction  $c$  d'empilement des couches. La périodicité de l'empilement n'est pas perturbée car les taches sur les rangées  $00l$  apparaissent toujours ponctuelles. Ce phénomène semble caractéristique de l'apparition d'un système de micro-maillage (domaines à  $90^\circ$  avec permutation  $a \leftrightarrow b$ ) le long de la direction d'empilement  $c$  associé à une diminution progressive de l'épaisseur des domaines maclés avec  $m$  croissant.

Ainsi, pour  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ , ce phénomène est encore accentué et l'absence de taches sur les rangées 011 et 121 caractérise un mode de réseau F. Cependant, comme pour la phase  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , la présence de traînées de diffusion très faibles sur la rangée 121 suggère la présence de domaines micro-maclés résiduels possédant un mode de réseau A.

### **3.3 - Modélisation 3+1D – Utilisation du formalisme des groupes de super-espace**

Les structures cristallines des phases de type Aurivillius peuvent se décrire sous la forme de perovskites déficitaires en cations B (cf Partie I) en utilisant le formalisme des groupes de super-espace [119]. Les bases théoriques concernant ce formalisme et son utilisation dans le cadre de résolutions de structures aperiodiques (phases modulées, composites ou quasi-cristallines) ne sont pas abordées dans ce mémoire. De nombreux articles concernent cet aspect de la cristallographie qui a pris son essor au début des années 1980 notamment avec les travaux de A. Janner, T. Janssen et P.M. de Wolff [120-122]. Seuls les éléments nécessaires pour comprendre l'utilisation particulière qui est faite du formalisme des groupes de super-espace dans le cas de composés à longue période (surstructures, polytypoides, intercroissances, etc...) sont présentés ici. Généralement ces composés sont commensurables et peuvent donc être étudiés à l'aide d'une approche 3D classique. Cependant, pour des mailles cristallines de grande dimension telles que certaines phases du système  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ , le nombre de paramètres cristallographiques à affiner est très important alors qu'en première approximation la structure est relativement peu différente de celle d'une simple perovskite périodiquement perturbée par un défaut plan. Cette vision globale correspond assez bien à la façon dont l'approche cristallographique de ces phases est effectuée à l'aide du formalisme des groupes de super-espace.

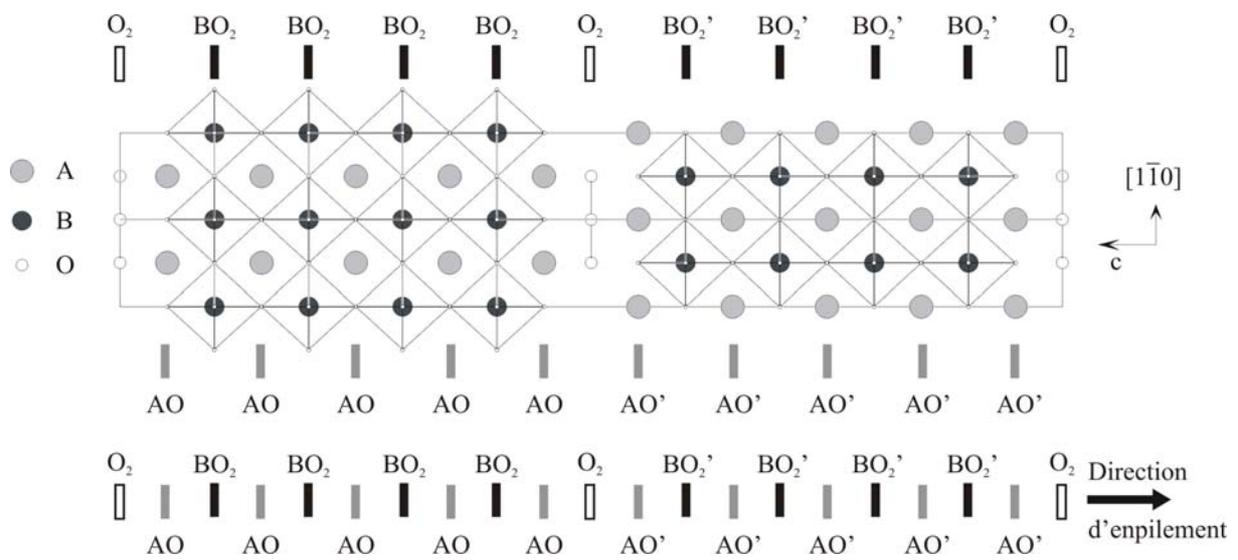
#### **3.3.1 - Le modèle 3D en couches**

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

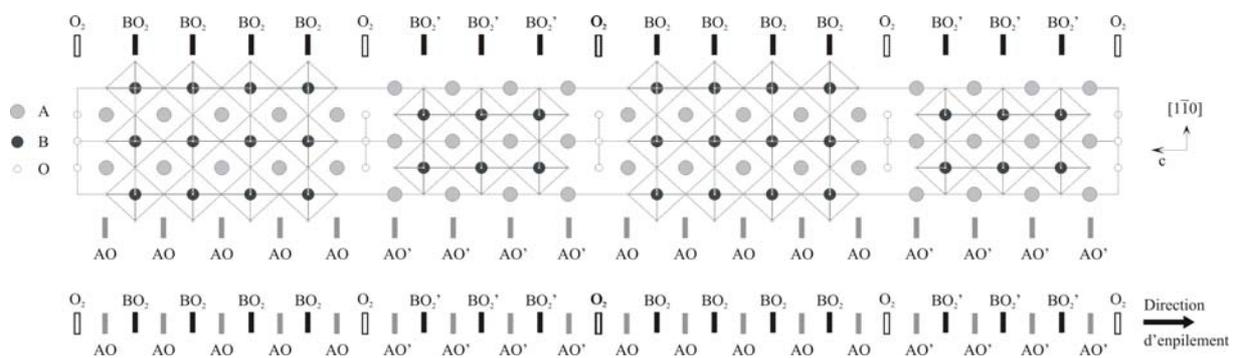
cette unité élémentaire est de décrire la structure en terme d'empilement de couches atomiques. Pour cela la description des structures des phases d'Aurivillius en tant que « perovskites déficitaires en cation B » de formule générale  $(\text{Bi,A})_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$  ou  $\text{AB}_{1-x}\text{O}_3$  (avec  $x=1/n$ ) est fort appropriée.

La structure perovskite cubique  $\text{ABO}_3$  peut se décrire à l'aide d'un empilement régulier de plans atomiques de compositions  $\text{AO}$  et  $\text{BO}_2$ . Dans les phases d'Aurivillius, cette modélisation en couches se fait selon la direction  $[001]$  (**Figure 65**). Pour une composition quelconque  $(\text{Bi,A})_n\text{B}_{n-1}\text{O}_{3n}$ , le déficit en cation B de la structure perovskite revient à introduire une couche lacunaire  $\square\text{O}_2$  toutes les  $n$  couches  $\text{BO}_2$ . Le cisaillement du réseau perovskite toutes les  $n$  couches d'octaèdres introduit un décalage  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]_p$  des plans atomiques  $\text{AO}$  et  $\text{BO}_2$  situés de part et d'autre des couches lacunaires. Les plans de même nature décalés de  $[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]_p$  sont différenciés dans le schéma par  $\text{BO}_2$  et  $\text{BO}_2'$  et  $\text{AO}$  et  $\text{AO}'$ . Ce modèle appliqué à  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ( $m=4$  et  $n=5$ ) est représenté à la **Figure 65**. La couche lacunaire  $\square\text{O}_2$  se répète régulièrement tous les  $n=5$  plans  $\text{BO}_2$ . La fréquence d'apparition de ce défaut est directement reliée à la formule générale  $\text{AB}_{1-x}\text{O}_3$  par la relation ( $x=1/n=1/5$ ).

Si on considère une « modulation » de la structure perovskite cubique idéale, cela sous-entend que, d'une part, l'apparition du défaut doit se faire de manière périodique et que, d'autre part, les défauts doivent être les plus espacés possibles les uns des autres (condition d'ordre à longue période). La répartition des fautes dans la séquence d'empilement des couches est alors dite uniforme [123] et il existe une seule et unique façon d'obtenir une séquence uniforme pour une valeur de  $x$  donnée. Par exemple pour l'intercroissance  $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  ( $x=2/9$ ) où deux plans lacunaires en cations B existent pour neuf plans  $\text{O}_2$  (**Figure 66**), la séquence uniforme consiste à former deux blocs perovskite de taille  $m_1=3$  et  $m_2=4$ .



**Figure 65 :** Modèle 3D en couches du terme simple  $m=4$   $PbBi_4Ti_4O_{15}$  ( $a \approx b \approx a_p \sqrt{2}$ ).



**Figure 66 :** Modèle 3D en couches appliqué à une intercroissance de type  $m=3+4$  ( $PbBi_8Ti_7O_{27}$ ).

D'une manière générale, considérant la formulation  $\text{Bi}_{2p}\text{A}_{m-p}\text{B}_m\text{O}_{3m+p}$  des phases d'Aurivillius où  $m$  représente le nombre total de couche d'octaèdres  $\text{BO}_6$  et  $p$  le nombre de blocs perovskite de taille différente, la valeur  $x$  du vecteur de modulation vaut  $x=p/(m+p)$ . La composition chimique de chacune des phases du pseudo binaire  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$  mise sous la forme  $\text{AB}_{1-x}\text{O}_3$  est donc caractérisée par une valeur de  $x$  unique :

- $x=1/4$  pour  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ( $m=3$ ,  $p=1$ )
- $x=2/9$  pour  $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ , ( $m_1=3$   $m_2=4$ ,  $p=2$ )
- $x=1/5$  pour  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , ( $m=4$ ,  $p=1$ )
- $x=1/6$  pour  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  ( $m=5$ ,  $p=1$ )
- $x=1/7$  pour  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  ( $m=6$ ,  $p=1$ )

Notons que ce modèle simplifié en couches ne prend pas en compte les déformations structurales présentes dans l'état ferroélectrique. Pour tenir compte de la rotation en anti-phase des octaèdres  $[\text{BO}_6]$  d'un bloc de type perovskite à l'autre, il faut prendre un paramètre double  $c=2a_p$  pour la maille moyenne.

### 3.3.2 - Le modèle 3+1D

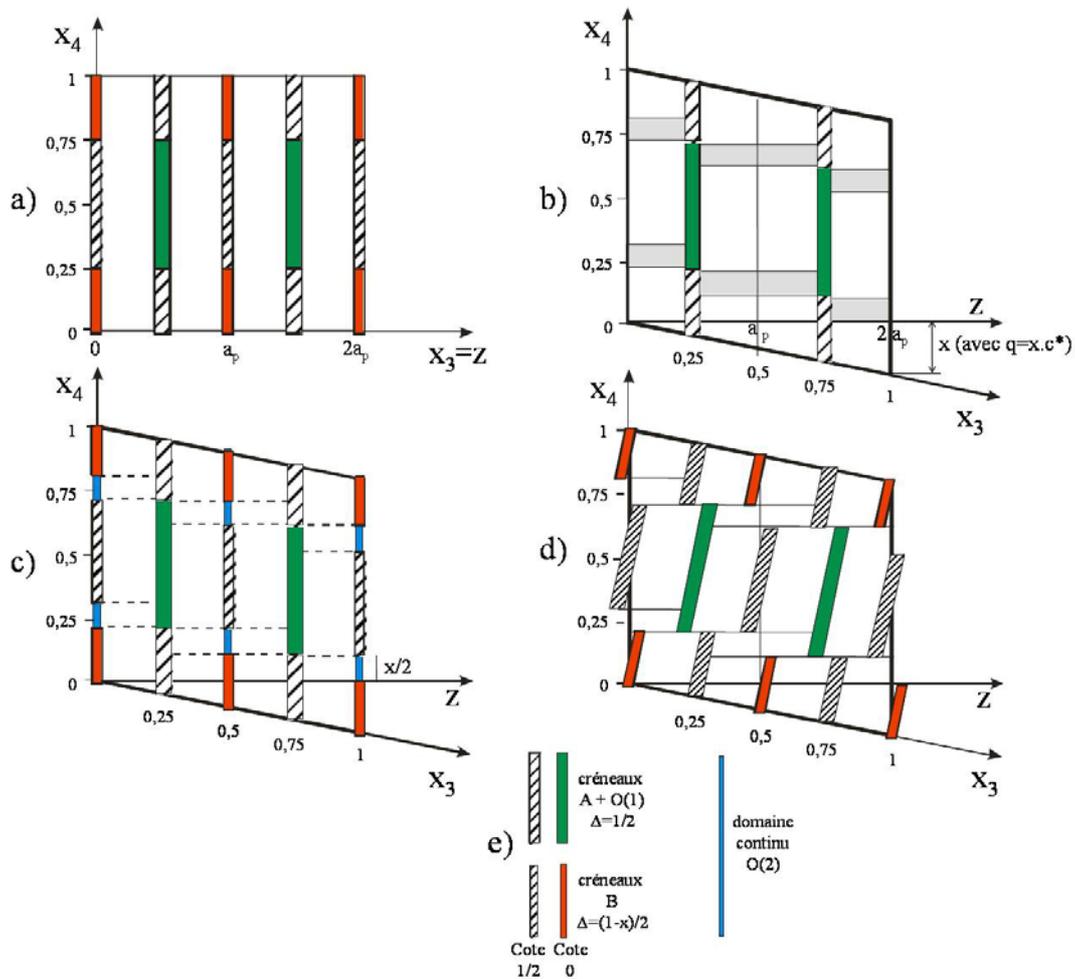
Le modèle en couches 3D est transcrit en modèle 3+1D (**Figure 67**). Cela nécessite de trouver une maille « moyenne » pseudo perovskite de composition  $\text{BiTi}_{1-x}\text{O}_3$  dans laquelle les variations de  $x$  sont traitées comme des perturbations périodiques (des modulations) de la structure perovskite idéale. La première étape consiste donc à trouver une modélisation de la structure perovskite ( $x=0$ ) qui permette, en introduisant une perturbation périodique, de retrouver les séquences de couches atomiques du modèle 3D (**Figure 67a**). La projection de cette la maille « moyenne » 3+1D se fait sur le plan  $(x_3, x_4)$ . L'axe horizontal  $x_3$  correspond à la direction d'empilement des plans atomiques et l'axe vertical  $x_4$  constitue la 4ème dimension (espace interne du cristal, sans réalité physique). La périodicité suivant cette direction est fixée arbitrairement. Pour la structure perovskite idéale l'axe  $x_3$  est confondu avec l'axe  $z$  et les deux axes  $x_3$  et  $x_4$  sont orthogonaux. La **Figure 67a** montre l'alternance des

plans AO et BO<sub>2</sub> toutes les demi périodes  $a_p$  le long de la direction z. Chaque plan est représenté par des domaines atomiques s'étendant sur tout l'espace  $x_4$ . Pour tenir compte du cisaillement du réseau perovskite :

- les domaines atomiques (créneaux) sont divisés en deux et centrés sur  $x_4=0$  et  $x_4=1/2$  (domaines pleins pour AO et BO<sub>2</sub> et hachurés pour AO' et BO<sub>2</sub>' sur la **Figure 67a**),
- la périodicité le long de l'axe z est  $2a_p$  (périodicité de la maille moyenne dans cette direction).

Dans cette représentation, les deux autres directions physiques x et y ne sont pas représentées ; elles correspondent à celles du modèle 3D. Tous les atomes d'une même couche atomique ont la même coordonnée z mais des coordonnées (x, y) différentes. La séquence d'empilement des plans atomiques dans la direction z s'obtient en considérant des coupes horizontales, perpendiculaires à  $x_4$ , des domaines atomiques. Le schéma de la **Figure 67a**, qui représente la structure perovskite idéale, donne une séquence des couches identique quelle que soit la valeur de  $x_4$  choisie (séquences AO BO<sub>2</sub> si  $-1/4 \leq x_4 \leq 1/4$  ou AO' BO<sub>2</sub>' si  $1/4 \leq x_4 \leq 3/4$ ). La périodicité  $a_p$  suffit pour décrire la structure perovskite et l'ajout de la 4<sup>ème</sup> dimension est ici inutile.

Le passage du modèle stoechiométrique à celui d'une perovskite déficitaire de composition AB<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> se fait en introduisant un vecteur  $\vec{q}$  dont le module correspond à la valeur de x déduite de la composition générale. La direction  $x_3$  n'est plus confondue avec la direction physique z et les domaines atomiques se trouvent alors progressivement déplacés le long de l'axe  $x_4$ . Les séquences de plans atomiques qui caractérisent chacune des phases d'Aurivillius sont obtenues comme précédemment (**Figure 67b**). Les coupes horizontales (parallèles à z) fournissent maintenant des zones pour lesquelles des plans AO et AO' se succèdent dans la séquence d'empilement. Elles sont visualisées par des rectangles gris sur la **Figure 67b**. A l'intérieur de ces domaines de faible épaisseur  $x_4$ , le plan intermédiaire BO<sub>2</sub> est obligatoirement lacunaire en titane (voir modèle 3D). La continuité des plans atomiques BO<sub>2</sub> est interrompue pour ces domaines, laissant apparaître sur le schéma uniquement le domaine atomique relatif à □O<sub>2</sub>. (**Figure 67c**). Les créneaux de Ti sont réduits à une largeur  $\Delta=(1-x)/2$ .



**Figure 67** : Schéma explicitant le principe de construction du modèle 4D.

- a)** représentation d'une perovskite cubique hypothétique  $ABO_3$  dans le super-espace où aucun vecteur de modulation n'est introduit. Cette perovskite est représentée avec une périodicité de  $2a_p$  le long de la direction  $z$ . Une coupe horizontale quelconque de  $x_4$  peut fournir deux séquences d'empilement strictement identiques mais décalées l'une par rapport à l'autre de  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0$ .
- b)** Après introduction du vecteur de modulation  $\vec{q} = \gamma\vec{c}^*$ , pour une coupe horizontale à  $x_4$  donné, les couches  $AO$  et  $AO'$  apparaissent proches voisines dans les zones grisées.
- c)** Au sein de ces zones il n'existe pas de cations ; une perovskite déficitaire est créée.
- d)** L'introduction de domaines atomiques inclinés permet de tenir compte de l'étirement du réseau cationique dans la direction  $z$ .
- e)** Légende des domaines atomiques. Les domaines de  $A$ ,  $B$ , et  $O1$  sont interrompus dans la direction  $x_4$  alors que ceux des atomes  $O2$  sont continus. Les domaines pleins et hachurés correspondent à des coordonnées différentes dans les directions  $x_1=x$  et  $x_2=y$ .

Ce modèle 4D établit ainsi clairement une relation entre la composition chimique  $x$ , la composante  $\gamma$  du vecteur de modulation  $\bar{q}$  et l'apparition des couches lacunaires. De plus, d'après le principe de construction du modèle, la séquence obtenue est unique pour une valeur de  $x$  donnée et correspond à la répartition uniforme des couches lacunaires au sein de la perovskite (séquence uniforme).

Cette représentation ne se limite pas seulement à la possibilité d'obtenir la séquence d'empilement des couches atomiques mais elle permet également de prendre en compte les écarts au modèle en couches qui a été utilisé jusqu'à présent. De façon évidente, la structure réelle pourra s'écarter notablement de ce modèle idéal : les atomes A, O et B, O ne seront pas situés dans le même plan (**a**, **b**). Ces écarts au modèle simplifié sont pris en compte en distinguant les domaines atomiques des cations et des anions d'une même couche et par l'utilisation de modulations de déplacement en plus des modulations d'occupation (créneaux) (**Figure 67d**). L'étirement du réseau cationique peut être représenté, en première approximation, par des domaines atomiques inclinés.

L'étape suivante (non abordée dans ce manuscrit) de la construction du modèle cristallographique 3+1D est l'obtention des éléments de symétrie qui permettent de trouver le groupe de super-espace. Ce dernier point se fait par l'analyse des informations provenant de données de diffraction des rayons X, neutrons et/ou des électrons ainsi qu'en vérifiant la cohérence des résultats avec ceux obtenus par l'approche conventionnelle 3D. Ainsi, il est apparu [106] que l'ensemble des phases ferroélectriques d'Aurivillius peuvent être décrites en utilisant un seul modèle structural 3+1D en considérant une maille moyenne ayant pour paramètres  $a \sim b \sim a_p \sqrt{2}$  et  $c = 2a_p$  et le groupe de super-espace  $X2cm(00\gamma)0s0^5$  où X correspond au centrage indiqué **Tableau 10**.

---

<sup>5</sup> Dans le programme Jana2000, il est recommandé d'utiliser le super groupe  $X2mm(00x)0s0$  équivalent à un décalage d'origine  $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  près.

**Tableau 10** : Opérations de symétrie du groupe de super-espace  $X2cm(00\gamma)0s0$  et les conditions d'extinction résultantes. Les paramètres de la maille moyenne sont  $a \sim b \sim 5,4 \text{ \AA}$ ,  $c = c_p \sim 8,3 \text{ \AA}$ . Le vecteur de modulation  $\bar{q} = \gamma \bar{c}^*$  est lié à la composition chimique  $AB_{1-x}O_3$  par la relation  $\gamma = x$ .

Opérations de symétrie	
$\{E, 1   000, 0\}$	$(x_1, x_2, x_3, x_4)$
$\{2_x, -1   000, 2\phi\}$	$(x_1, -x_2, -x_3, -x_4 + 2\phi)$
$\{m_y, 1   0 \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2}\}$	$(x_1, \frac{1}{2} - x_2, x_3, \frac{1}{2} + x_4)$
$\{m_z, -1   00 \frac{1}{2}, 2\phi\}$	$(x_1, x_2, \frac{1}{2} - x_3, -x_4 + 2\phi)$
$\{E, 1   \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}, 0\}$	$(\frac{1}{2} + x_1, \frac{1}{2} + x_2, \frac{1}{2} + x_3, x_4)$
$\{E, 1   \frac{1}{2} 00, \frac{1}{2}\}$	$(\frac{1}{2} + x_1, x_2, x_3, \frac{1}{2} + x_4)$
$\{E, 1   0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$	$(x_1, \frac{1}{2} + x_2, \frac{1}{2} + x_3, \frac{1}{2} + x_4)$
Conditions d'extinction	
$(hk\ell m) \ h + m = 2n + 1$	
$(hk\ell m) \ h + k + \ell = 2n + 1$	
$(hk\ell m) \ k + \ell + m = 2n + 1$	
$(h0\ell m) \ m = 2n + 1$	

Certaines opérations de symétrie possèdent un élément de phase  $\phi$  qui joue un rôle primordial lorsque les modulations sont commensurables, comme c'est le cas pour les phases d'Aurivillius. Pour chaque valeur de  $x$  le groupe d'espace 3D associé dépend directement de la valeur de cette phase. Les éléments de symétrie du modèle 3+1D ne sont compatibles qu'avec un nombre restreint de groupes d'espace 3D. Ils dépendent du vecteur de modulation  $\bar{q} = \gamma \bar{c}^* = \frac{r}{s} \bar{c}^*$  où  $r$  et  $s$  sont deux entiers ( $x = r/s$ ) et sont donnés dans le **Tableau 11**. On retrouve sur ce tableau tous les groupes utilisés jusqu'à présent pour les affinements 3D (en gras sur le tableau). Lorsqu'une phase  $\phi$  est présente, sa valeur détermine la position de l'origine sur  $x_4$  pour décrire la séquence d'empilement des couches.

**Tableau 11** : Groupes d'espace 3D des phases d'Aurivillius compatibles avec les éléments de symétrie du groupe de super-espace  $X2cm(00\gamma)0s0$  en fonction de  $x=r/s$  et de la phase  $\phi$ .  $p=1$  pour les termes simples et  $p=2$  pour les intercroissances.  $n$  est donné par la formule générale  $(Bi,Pb)_nTi_{n-1}O_{3n}$ .

$x = r / s$	$\phi = \text{arbitraire}$	$\phi = 0$ (mod. $1/2q$ )	$\phi = 1/4q$ (mod. $1/2q$ )
$r = \text{impair}$ $s = \text{impair}$	A1a1 SG no, 9	A2aa SG no, 37	<b>A2<sub>1</sub>am</b> SG no, 36
$r = \text{impair}$ $s = \text{pair}$	<b>B1a1</b> SG no, 7	<b>B2cb</b> SG no, 41	B2am SG no, 39
$r = \text{pair}$ $s = \text{impair}$	I1c1 SG no, 9	<b>I2cm</b> SG no, 46	I2cb SG no, 45

Les paramètres et les positions atomiques de la maille moyenne déduits du modèle 3+1D sont donnés au **Tableau 12**

**Tableau 12** : Positions atomiques de la maille moyenne dans le modèle 4D.  $x_4$  représente la position du centre du créneau (domaine atomique) et  $\Delta$  sa largeur. \* : position non contrainte par symétrie.

Site atomique	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$\Delta$
Bi/Pb	0*	0*	1/4	1/2	1/2
Ti	0*	0	0	0	(1-x)/2
O(1)	0*	0*	1/4	0	1/2
O(2)	1/4*	1/4	0*	-	-

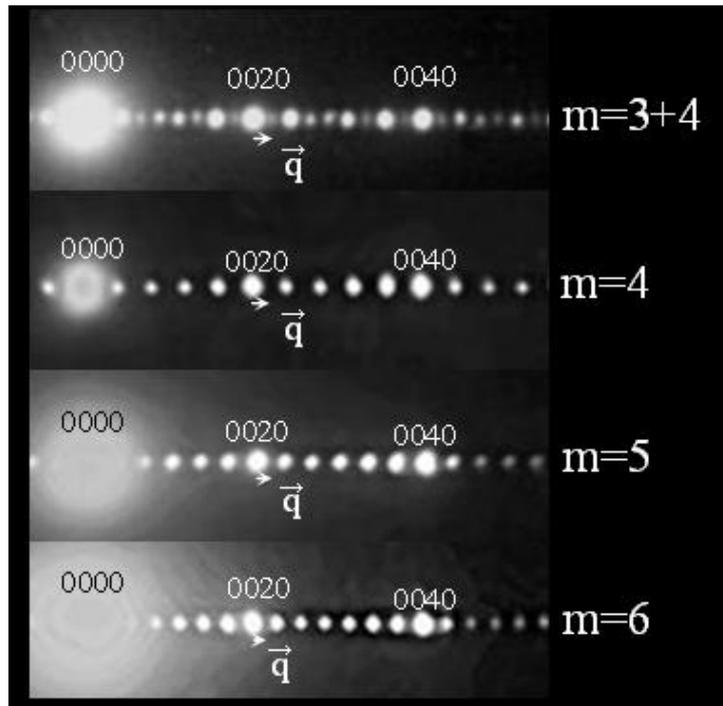
### 3.3.3 - Indexation des réflexions dans l'espace 3+1D

Le formalisme des groupes de super-espace nécessite d'indexer les réflexions dans l'espace 3+1D en distinguant deux types de réflexions : les fondamentales et les satellites.

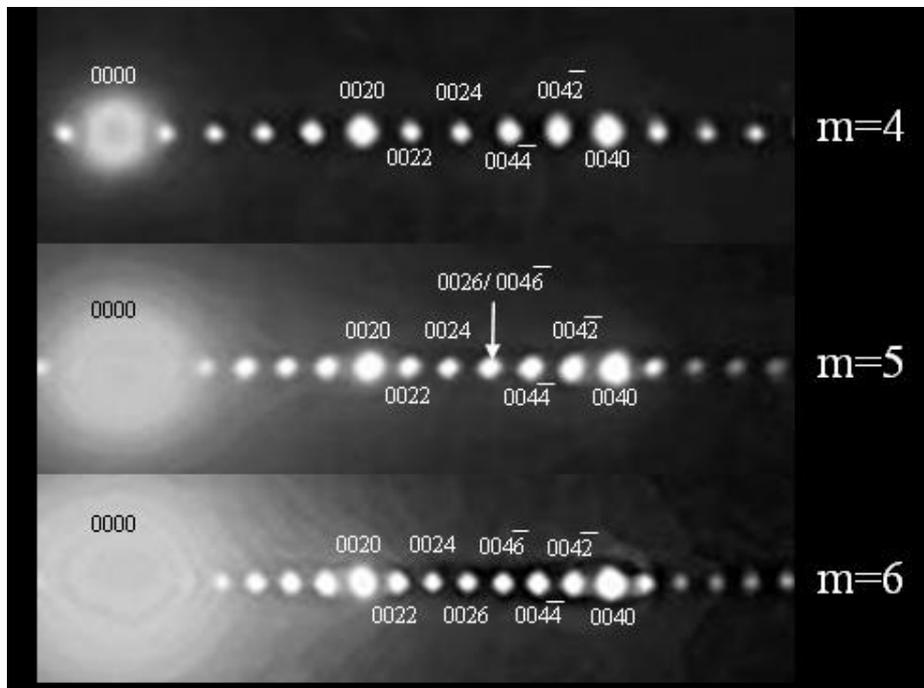
Dans cet espace la position d'une réflexion est définie par le vecteur  $\vec{r}^* = \sum_{i=1}^n h_i \vec{a}_i^*$  et  $n = 4$ . Les 4 indices  $h_i$  indices sont  $h, k, l$  et  $m$  et les vecteurs  $\vec{a}_i^*$  sont  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  et  $\vec{q}$ . Le quatrième vecteur est une combinaison linéaire des 3 premiers :  $\vec{q} = \alpha \vec{a}^* + \beta \vec{b}^* + \gamma \vec{c}^*$  où  $\alpha, \beta$  et  $\gamma$  sont des nombres fractionnaires rationnels ou irrationnels. Il vient d'être vu que dans le cas des phases d'Aurivillius, le vecteur de modulation  $\vec{q}$  est colinéaire au vecteur  $\vec{c}^*$  et vaut  $\vec{q} = x \cdot \vec{c}^*$ .

Sur les rangées principales  $c^*$  des clichés de diffraction des phases du pseudo binaire  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$  ( $m=3,5, 4, 5$  et  $6$ ) se distinguent (**Figure 68**) :

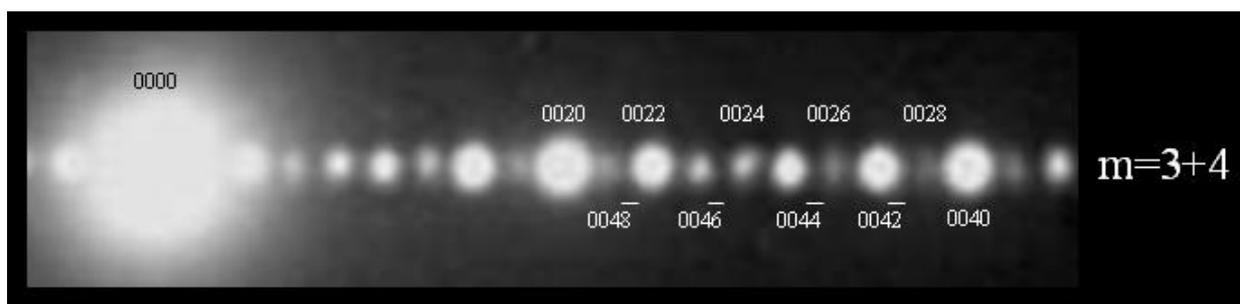
- les réflexions fortes, dites fondamentales, dont les positions restent pratiquement inchangées quelle que soit la composition. Elles sont associées à la structure moyenne perovskite non déficitaire. Compte tenu du centrage elles sont indexées  $00l0$  avec  $l=0, 2$  et  $4$  pour les termes simples comme pour les intercroissances (**Figure 68, Figure 69** et **Figure 70**),
- les réflexions satellites situées entre ces dernières. Leurs positions changent avec la composition. Elles sont indexées  $hklm$  avec  $m=\pm 2$  (première réflexion après la fondamentale  $hkl0$ ),  $m=\pm 4$  (deuxième réflexion), etc... sur les **Figure 69** et **Figure 70**.



**Figure 68** : Indexation des réflexions fondamentales des termes simples et de l'intercroissance du système  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ .



**Figure 69** : Indexation des clichés de diffraction des termes simples dans un espace à 4 dimensions.



*Figure 70 : Indexation des réflexions de l'intercroissance  $PbBi_8Ti_7O_{27}$ .*

### 3.4 - Affinement 4D des phases du pseudo binaire $Bi_4Ti_3O_{12} - PbTiO_3$

#### 3.4.1 - Stratégie d'affinement

Les paramètres structuraux issus du modèle et base de l'affinement 3+1D sont donnés dans le **Tableau 13** pour les différentes valeurs de x (O(1) et O(2) distinguent les atomes d'oxygène issus des plans atomiques AO et  $BO_2$  du modèle). Ils ont été affinés à l'aide des diagrammes de diffraction X obtenus sur échantillons polycristallins avec le logiciel Jana2000 [101] ; ce dernier possède en effet des outils spécifiques pour des affinements 3+1D par la méthode de Rietveld. Les diagrammes de diffraction sont indexés avec 4 indices et affinés avec le groupe de super espace  $X2cm(00\gamma)0s0$ . Dans tous les cas, le nombre de réflexions satellites a été défini de manière à indexer la totalité des pics de diffraction mesurés (**Tableau 14**). Les cations  $Bi^{3+}$  et  $Pb^{2+}$  sont isoélectroniques et donc confondus dans les calculs. Tout comme dans la partie précédente, des contraintes de distance O-O (de l'ordre de  $2,8\text{\AA}$ ) ont été appliquées pour imposer une conformation « semi-rigide » aux octaèdres  $TiO_6$ .

Les paramètres d'agitation thermique de tous les atomes d'oxygène sont fixés, dans toutes les étapes de l'affinement, à une valeur unique  $U_{iso}=0,02\text{\AA}^2$ . Ceux des cations sont fixés arbitrairement, en tout début de calcul, à  $U_{iso}=0,03\text{\AA}^2$  pour le bismuth et le plomb et à  $U_{iso}=0,01\text{\AA}^2$  pour le titane ; ils sont ensuite affinés à une valeur unique pour chacun des créneaux cationiques.

Les coordonnées atomiques des sites A, B et O sont fixées ou affinées selon les informations fournies dans le **Tableau 13**. Pour les occupations, seul le domaine atomique de

O(2) est continu, les autres sont affinés en utilisant une fonction créneau de largeur  $\Delta$ . Les modulations de déplacement des atomes sont ajoutées sous la forme de termes de Fourier (O(2)) ou de séries orthogonales (Bi, Ti et O(1)).

**Tableau 13** : Modèles de départ des compositions choisies, de formule générale  $ATi_{1-x}O_3$  dans le groupe de super espace  $X2cm(00\gamma)0s0$  avec  $a \sim \sqrt{2}.a_p$ ,  $b \sim \sqrt{2}.a_p$ ,  $c = 2.a_p$  et  $q = x.c$ .  $x_4$  et  $\Delta$  représentent respectivement le centre et la largeur de la fonction créneau décrivant le domaine atomique. \* paramètre non contraint par symétrie.

	Bi/Pb		Ti			O(1)	O(2)
x	-	1/5	1/6	1/7	2/9	-	-
$x_1$	0*	0*	0*	0*	0*	0*	0,25*
$x_2$	0*	0	0	0	0	0*	0,25
$x_3$	0,25	0	0	0	0	0,25	0*
$x_4$	1/2	0	0	0	0	0	-
$\Delta$	1/2	0,4	0,4167	0,4286	0,3889	1/2	-

### 3.4.2 - Résultats obtenus

Les résultats des affinements sont présentés ci après. Les diagrammes de diffraction (**Figure 71**, **Figure 72**, **Figure 73**, **Figure 74**) mesurés et calculés sont en bon accord. Les paramètres des affinements ainsi que les facteurs de confiance se trouvent **Tableau 14** et **Tableau 15**. Les paramètres de maille affinés (**Tableau 16**), les positions atomiques (**Tableau 17**) ainsi que les paramètres de modulation (**Tableaux 18**) sont indiqués.

**Tableau 14 :** Nombre de réflexions utilisées pour chaque affinement. Les réflexions principales sont distinguées des réflexions satellites. L'ordre indiqué correspond à la valeur de  $m$  dans l'indexation des diagrammes de diffraction.

Formule	Réflexions principales	Sat. ordre 1	Sat. ordre 2	Sat. ordre 3	Sat. ordre 4
$(\text{Pb}_{1/9}\text{Bi}_{8/9})\text{Ti}_{7/9}\text{O}_3$	196	366	362	363	357
$(\text{Pb}_{1/5}\text{Bi}_{4/5})\text{Ti}_{4/5}\text{O}_3$	198	362	362	-	-
$(\text{Pb}_{1/3}\text{Bi}_{2/3})\text{Ti}_{5/6}\text{O}_3$	174	272	343	130	-
$(\text{Pb}_{3/7}\text{Bi}_{4/7})\text{Ti}_{6/7}\text{O}_3$	205	363	369	368	-

**Tableau 15 :** Facteurs de confiance des affinements en fonction du type et du nombre de réflexions considérées.

Formule	Indices R	Total	Réflexions principales	Sat. ordre 1	Sat. ordre 2	Sat. ordre 3	Sat. ordre 4
$(\text{Pb}_{1/9}\text{Bi}_{8/9})\text{Ti}_{7/9}\text{O}_3$	$R_{\text{wall}}$	0,0360	0,0284	0,0275	0,0401	0,0367	0,0508
	$R_{\text{p}}/R_{\text{wp}}$	0,0704/0,0993	-	-	-	-	-
$(\text{Pb}_{1/5}\text{Bi}_{4/5})\text{Ti}_{4/5}\text{O}_3$	$R_{\text{wall}}$	0,0230	0,0240	0,0197	0,0264	-	-
	$R_{\text{p}}/R_{\text{wp}}$	0,0729/0,0987	-	-	-	-	-
$(\text{Pb}_{1/3}\text{Bi}_{2/3})\text{Ti}_{5/6}\text{O}_3$	$R_{\text{wall}}$	0,0240	0,0194	0,0241	0,0245	0,0326	-
	$R_{\text{p}}/R_{\text{wp}}$	0,0638/0,0864	-	-	-	-	-
$(\text{Pb}_{3/7}\text{Bi}_{4/7})\text{Ti}_{6/7}\text{O}_3$	$R_{\text{wall}}$	0,0310	0,0297	0,0298	0,0296	0,0354	-
	$R_{\text{p}}/R_{\text{wp}}$	0,0664/0,0848	-	-	-	-	-

**Tableau 16 :** Paramètres de maille affinés pour chaque composé dans le groupe de super espace  $X2cm(00\gamma)0s0$ .

Formule	Z	q	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å <sup>3</sup> )
(Pb <sub>1/9</sub> Bi <sub>8/9</sub> )Ti <sub>7/9</sub> O <sub>3</sub>	36	2/9c*	5,4460(2)	5,4242(2)	8,2546(3)	243,84(2)
(Pb <sub>1/5</sub> Bi <sub>4/5</sub> )Ti <sub>4/5</sub> O <sub>3</sub>	20	1/5c*	5,4558(2)	5,4329(2)	8,2794(3)	245,41(2)
(Pb <sub>1/3</sub> Bi <sub>2/3</sub> )Ti <sub>5/6</sub> O <sub>3</sub>	24	1/6c*	5,4719(2)	5,4591(2)	8,2780(2)	247,28(2)
(Pb <sub>3/7</sub> Bi <sub>4/7</sub> )Ti <sub>6/7</sub> O <sub>3</sub>	28	1/7c*	5,4799(2)	5,4799(2)	8,2899(3)	248,94(2)

**Tableau 17 :** Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique (Å<sup>2</sup>) affinés. Les symboles correspondent aux cas suivants : <sup>(a)</sup> Paramètre fixé par la symétrie du composé <sup>(b)</sup> Paramètre dont la variation n'est pas significative et donc fixé pendant l'affinement <sup>(c)</sup> Paramètre fixé arbitrairement dans le cas de composés décrits à partir d'un groupe d'espace polaire.

	Bi/Pb				Ti			
	2/9	1/5	1/6	1/7	2/9	1/5	1/6	1/7
x	0 <sup>(c)</sup>	0 <sup>(c)</sup>	0 <sup>(c)</sup>	0 <sup>(c)</sup>	-0,022(3)	-0,020(4)	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
y	-0,0095(4)	-0,0068(6)	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>
z	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>
x <sub>4</sub>	1/2 <sup>(a)</sup>	1/2 <sup>(a)</sup>	1/2 <sup>(a)</sup>	1/2 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>
Δ	1/2	1/2	1/2	1/2	0,3889	0,4	0,4167	0,4286
U <sub>iso</sub>	0,0237(4)	0,0167(4)	0,0198(4)	0,0290(4)	0,007(2)	0,008(2)	0,0038(9)	0,0054(9)

**Tableau 17 (suite et fin)**

	O(1)				O(2)			
	2/9	1/5	1/6	1/7	2/9	1/5	1/6	1/7
x	-0,029(4)	-0,021(5)	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0,227(4)	0,228(4)	0,25 <sup>(b)</sup>	0,25 <sup>(b)</sup>
y	-0,037(4)	-0,037(4)	-0,030(4)	-0,024(6)	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(a)</sup>
z	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(a)</sup>	0,25 <sup>(a)</sup>	0,021(2)	0,018(2)	0,017(2)	0,012(3)
x <sub>4</sub>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-	-	-	-
Δ	1/2	1/2	1/2	1/2	-	-	-	-
U <sub>iso</sub>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

**Tableaux 18 : Termes de Fourier (O(2)) et orthogonaux (Bi,Ti, O(1)) pour la modulation des domaines atomiques. Les symboles correspondent aux cas suivants : <sup>(a)</sup> Paramètre fixé par la symétrie du composé <sup>(b)</sup> Paramètre dont la variation n'est pas significative et donc fixé pendant l'affinement. Dans ce tableau, x<sub>1</sub>=xort1, y<sub>1</sub>=yort1...**

		Bi/Pb							
		2/9	1/5	1/6	1/7	2/9	1/5	1/6	1/7
x 1	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	x 2	0 <sup>(b)</sup>	-0,005(2)	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
y 1	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	y 2	-0,0035(9)	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
z 1	-0,0642(2)	-0,0631(2)	-0,0568(1)	-0,0525(2)	z 2	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>
x 3	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	x 4	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
y 3	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	y 4	-0,004(1)	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
z 3	-0,0145(2)	-0,0218(2)	-0,0230(2)	-0,0228(2)	z 4	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>
x 5	0 <sup>(a)</sup>	-	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	x 6	-	-	-	-
y 5	0 <sup>(a)</sup>	-	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	y 6	-	-	-	-
z 5	-0,0029(3)	-	0,0029(2)	0,0042(3)	z 6	-	-	-	-

*Tableaux 18 (2e partie). Dans ce tableau, x1=xort1, y1=yort1...*

		Ti								
		2/9	1/5	1/6	1/7					
						2/9	1/5	1/6	1/7	
x 1		0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	x 2	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>
y 1		0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	y 2	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
z 1		0,0182(5)	0,0129(6)	0,0159(5)	0,0135(5)	z 2	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-0,009(6)	-0,0042(7)
x 3		0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	x 4	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
y 3		0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	y 4	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>
z 3		-0,0052(6)	-0,0056(7)	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	z 4	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>
x 5		-	-	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	x 6	-	-	-	-
y 5		-	-	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	y 6	-	-	-	-
z 5		-	-	0 <sup>(b)</sup>	-0,0075(7)	z 6	-	-	-	-

		O(1)								
		2/9	1/5	1/6	1/7					
						2/9	1/5	1/6	1/7	
x 1		0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	x 2	-0,006(4)	-0,010(4)	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
y 1		0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	y 2	-0,024(4)	-0,016(4)	-0,022(4)	-0,015(6)
z 1		-0,0035(9)	-0,007(1)	-0,0131(8)	-0,010(1)	z 2	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>
x 3		0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	x 4	0 <sup>(b)</sup>	-0,005(3)	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
y 3		0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	y 4	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>
z 3		0 <sup>(b)</sup>	-0,004(1)	-0,0039(8)	-0,0022(9)	z 4	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>

**Tableaux 18 (fin).** Dans ce tableau,  $x1=xsin1$  ou  $xcos1$ ,  $y1=ysin1$  ou  $ycos1$ ...

	O(2)							
	sin				cos			
	2/9	1/5	1/6	1/7	2/9	1/5	1/6	1/7
x 1	0 <sup>(a)</sup>							
y 1	0,015(5)	0,013(6)	0 <sup>(b)</sup>					
z 1	0 <sup>(a)</sup>							
x 2	-0,030(5)	-0,024(6)	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	-0,011(5)	0,006(3)	0 <sup>(b)</sup>
y 2	0 <sup>(a)</sup>							
z 2	-0,020(2)	-0,021(2)	-0,027(2)	-0,021(2)	0,017(2)	0,010(3)	0,013(2)	0,010(4)
x 3	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-
y 3	0,019(4)	0,027(4)	0,006(3)	-	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	-
z 3	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-
x 4	-0,020(5)	-0,030(4)	0 <sup>(b)</sup>	-	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	-
y 4	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-
z 4	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	-	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	-
x 5	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-
y 5	0,011(4)	0,015(4)	0 <sup>(b)</sup>	-	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	0 <sup>(b)</sup>	-
z 5	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	0 <sup>(a)</sup>	-

Dans les tableaux des termes de Fourier qui interviennent dans la fonction de modulation, certains facteurs dont la valeur était inférieure à l'incertitude ont été fixés à la valeur 0.

Les structures affiniées, représentées en projection sur le plan  $x_3 - x_4$  sont données aux **Figure 71, Figure 72, Figure 73 et Figure 74.**

Les domaines atomiques ne sont ni parallèles à la direction  $x_4$  ni rectilignes comme dans le modèle théorique (*Figure 67d*) mais représentés par des cordes dont l'ondulation change légèrement d'une composition à l'autre. Les domaines atomiques des cations et des anions sont inclinés de façon opposée. Cela traduit le fait que ces atomes ne se trouvent pas dans le même plan dans la structure réelle. D'autre part cette évolution en sens inverse des domaines atomiques indique celle des deux sous réseaux : extension du sous réseau cationique et compression du sous réseau anionique le long de la direction  $z$ . Cette évolution est en accord avec le modèle de perovskites déficitaires en cations B. L'inclinaison des domaines atomiques Bi et Ti traduit ainsi un déplacement progressif le long de la direction  $z$  des cations du centre de leur cavité cuboctaédrique vers les couches lacunaires ; plus le cation est proche de la couche lacunaire, plus il est déplacé de sa position idéale. Sur chacune des cordes représentant les domaines atomiques des différents sites les points correspondent aux positions atomiques dans l'espace 3D.

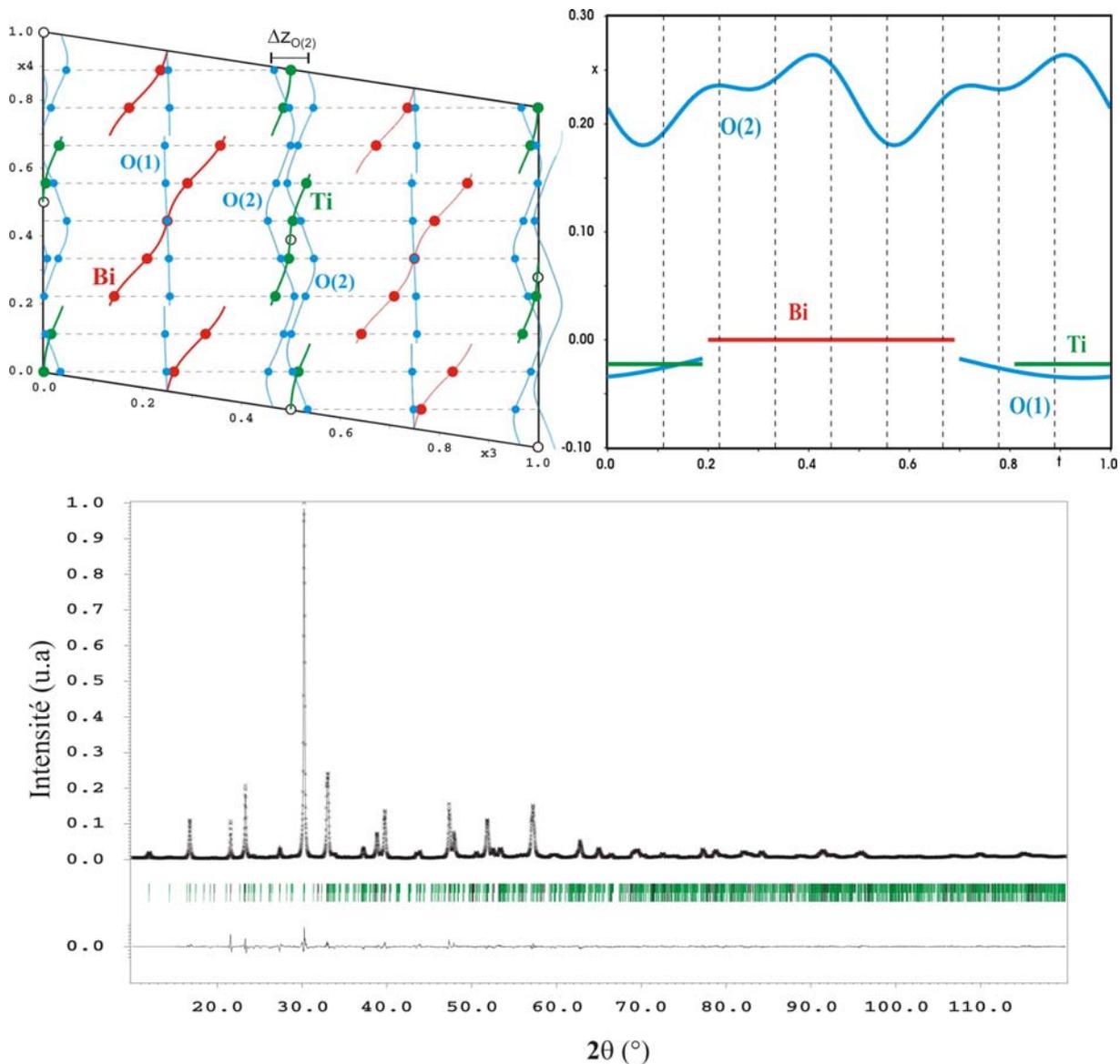
### 3.4.3 - Description des structures

Les sections  $x_3 - x_4$  des structures affinées représentent les différents domaines atomiques et leur modulation le long de la direction d'empilement  $z$ . L'observation de ces sections permet de remonter à la coordonnée  $z$  des différents atomes et ainsi retrouver l'empilement dans la maille conventionnelle 3D.

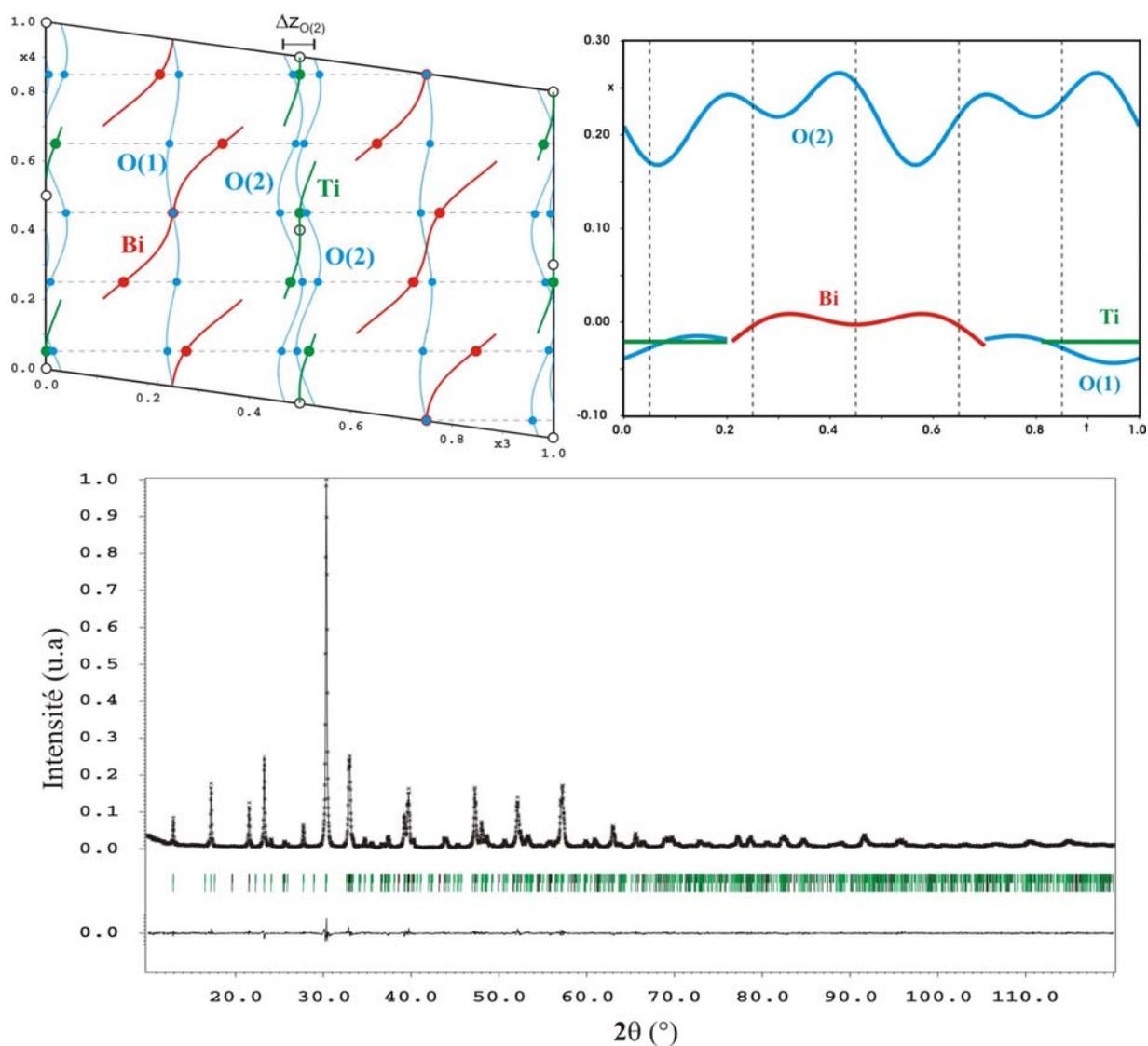
A titre d'exemple, sur la projection du plan  $x_3 - x_4$ , les coordonnées  $z$  des atomes se retrouvent sur les coupes horizontales de l'espace  $x_4$  séparées les unes des autres de la valeur  $\gamma=x$ . L'intersection d'un domaine atomique avec l'une de ces lignes représente une valeur  $\Delta z$  à partir de l'atome précédent dans l'espace 3D. Sur le dessin de la structure 3D correspondante, la ligne rouge permet de suivre cette progression. A la fin de la section  $x_4=0+\phi$  (ligne numéro 1), la section suivante à  $x_4+\gamma$  soit  $x_4=1/5+\phi$  (ligne 2) donne la suite de l'empilement, et ce jusqu'au retour à la section initiale (*Figure 75*).

Les positions atomiques, transcrites dans le système conventionnel 3D ainsi que les paramètres d'affinement et distances interatomiques (*Tableau 35* à *Tableau 42*) se trouvent

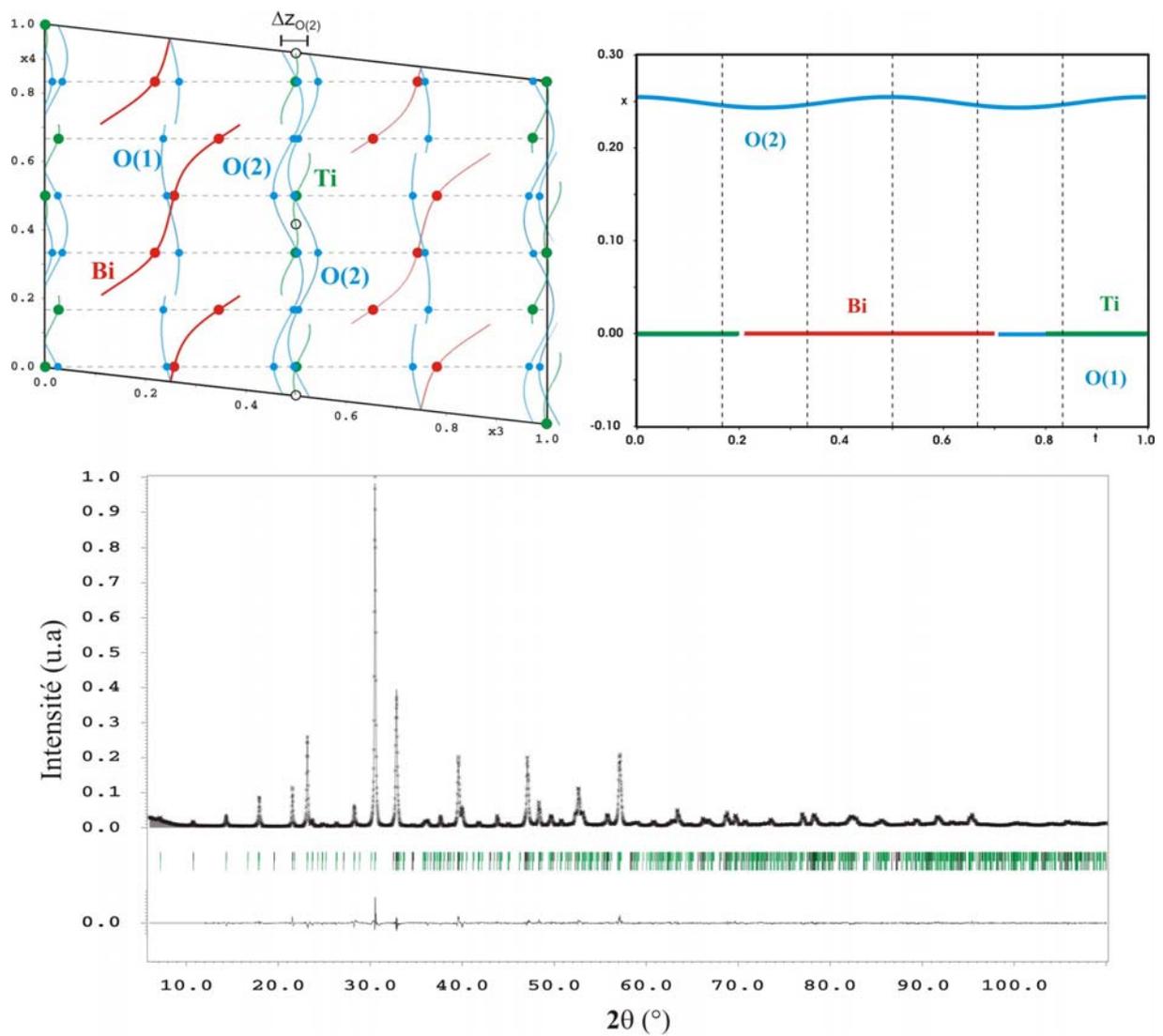
pour information en annexe. La **Figure 76** représente les projections des structures sur les plans  $yOz$  et  $xOy$ .



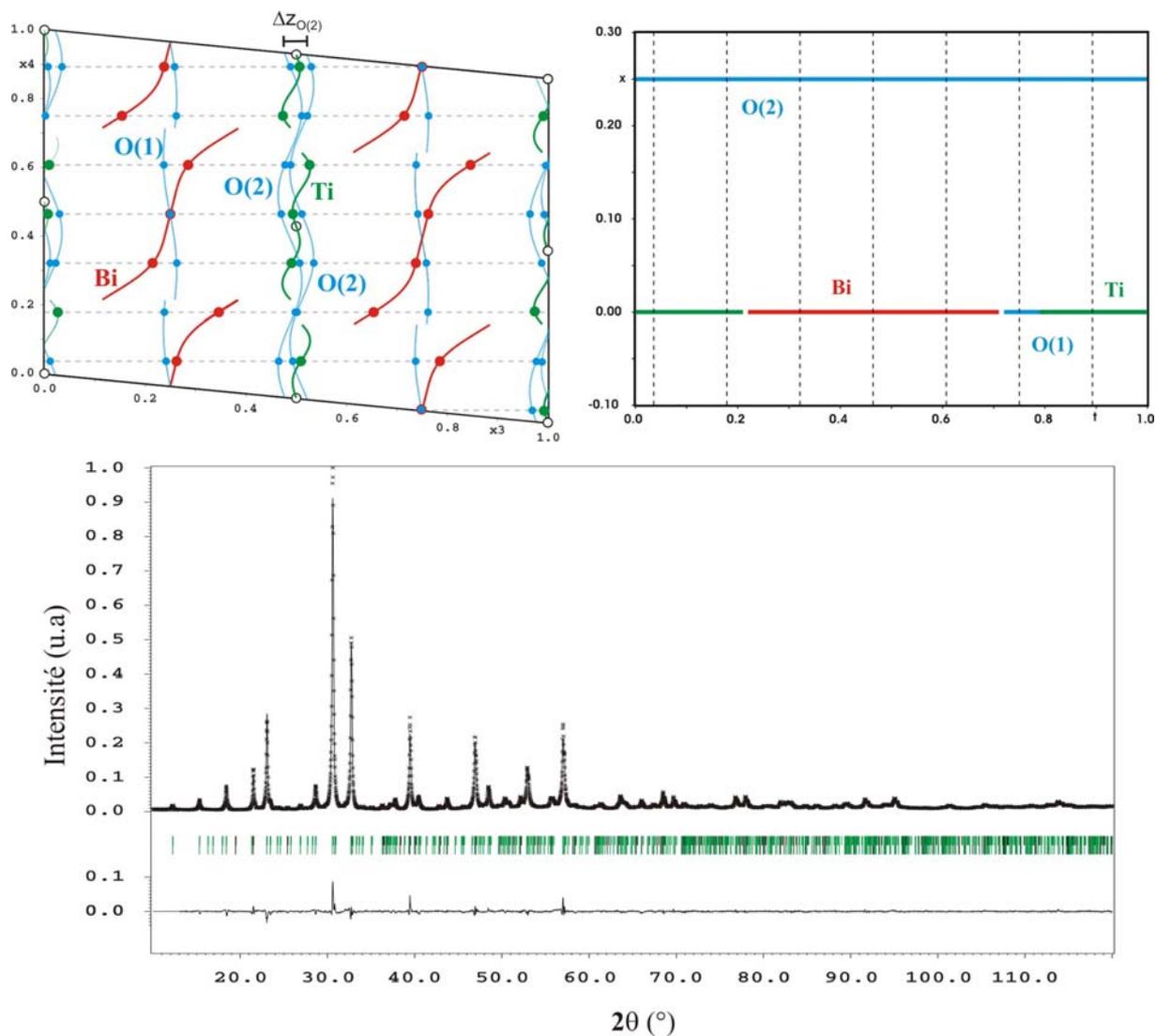
**Figure 71** : Résultats de l'affinement du cas  $x=2/9$ . a) section  $x_3 - x_4$  de la structure 3+1D. Les points associés à une position atomique dans l'espace 3D sont indiqués sur les domaines atomiques. b) section  $x - t$  de la structure 3+1D indiquant les déplacements atomiques suivant la direction  $x$ . c) diagramme de diffraction des rayons X expérimental, calculé et différence. Les réflexions fondamentales sont indiquées en noir.



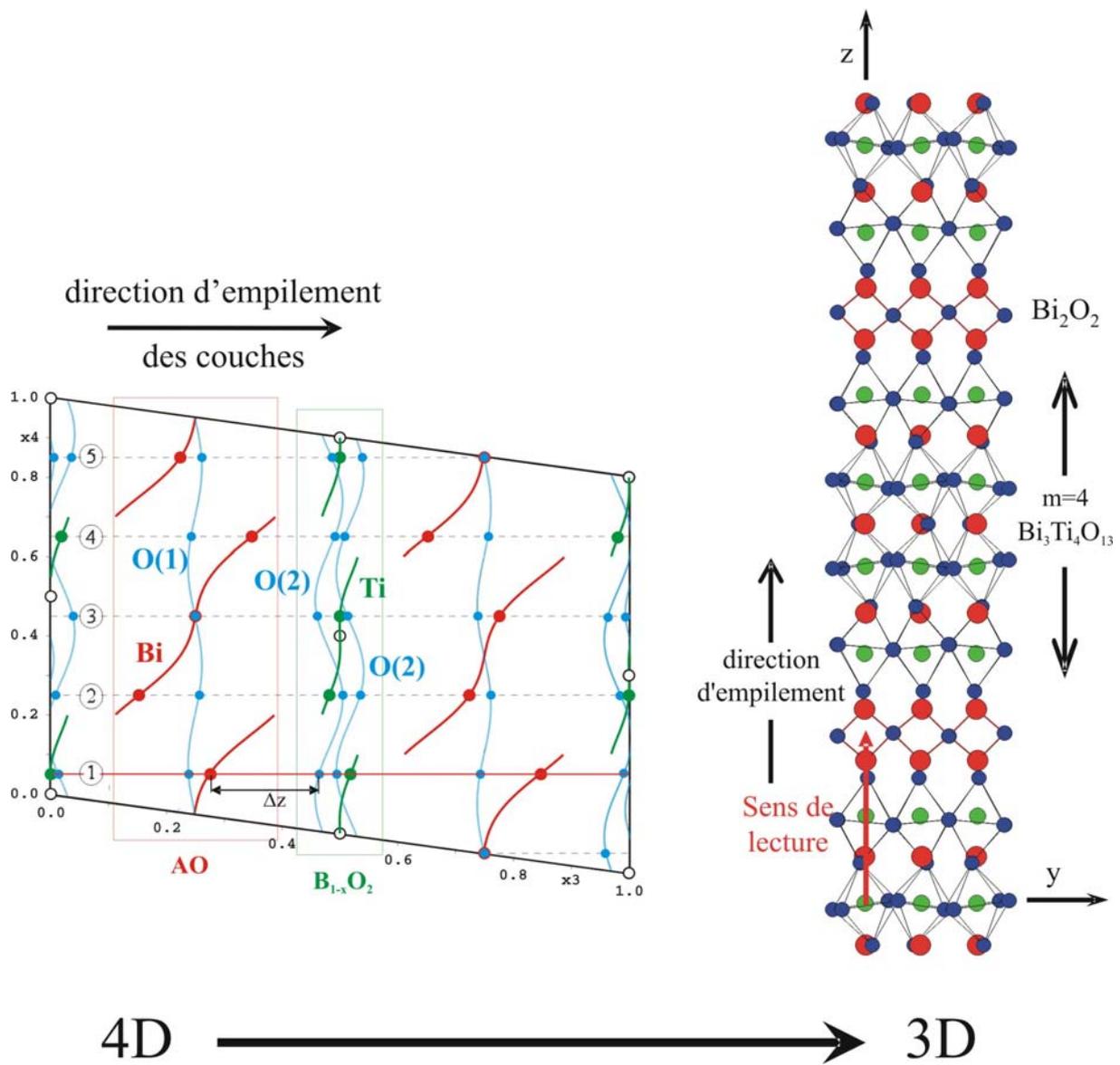
**Figure 72** : Résultats de l'affinement du cas  $x=1/5$ . a) section  $x_3 - x_4$  de la structure  $3+1D$ . Les points associés à une position atomique dans l'espace 3D sont indiqués sur les domaines atomiques. b) section  $x - t$  de la structure  $3+1D$  indiquant les déplacements atomiques suivant la direction  $x$ . c) diagramme de diffraction des rayons X expérimental, calculé et différence. Les réflexions fondamentales sont indiquées en noir.



**Figure 73** : Résultats de l'affinement du cas  $x=1/6$ . a) section  $x_3 - x_4$  de la structure  $3+1D$ . Les points associés à une position atomique dans l'espace  $3D$  sont indiqués sur les domaines atomiques. b) section  $x - t$  de la structure  $3+1D$  indiquant les déplacements atomiques suivant la direction  $x$ . c) diagramme de diffraction des rayons  $X$  expérimental, calculé et différence. Les réflexions fondamentales sont indiquées en noir.



**Figure 74** : Résultats de l'affinement du cas  $x=1/7$ . a) section  $x_3 - x_4$  de la structure  $3+1D$ . Les points associés à une position atomique dans l'espace  $3D$  sont indiqués sur les domaines atomiques. b) section  $x - t$  de la structure  $3+1D$  indiquant les déplacements atomiques suivant la direction  $x$ . c) diagramme de diffraction des rayons  $X$  expérimental, calculé et différence. Les réflexions fondamentales sont indiquées en noir.



**Figure 75** : Transcription de la représentation des domaines atomiques en 3D. Exemple de lecture d'une figure  $x_3 - x_4$  et représentation de la projection de la maille du composé  $PbBi_4Ti_4O_{15}$  ( $m=4$ ). Ici  $\phi=0,05$ .

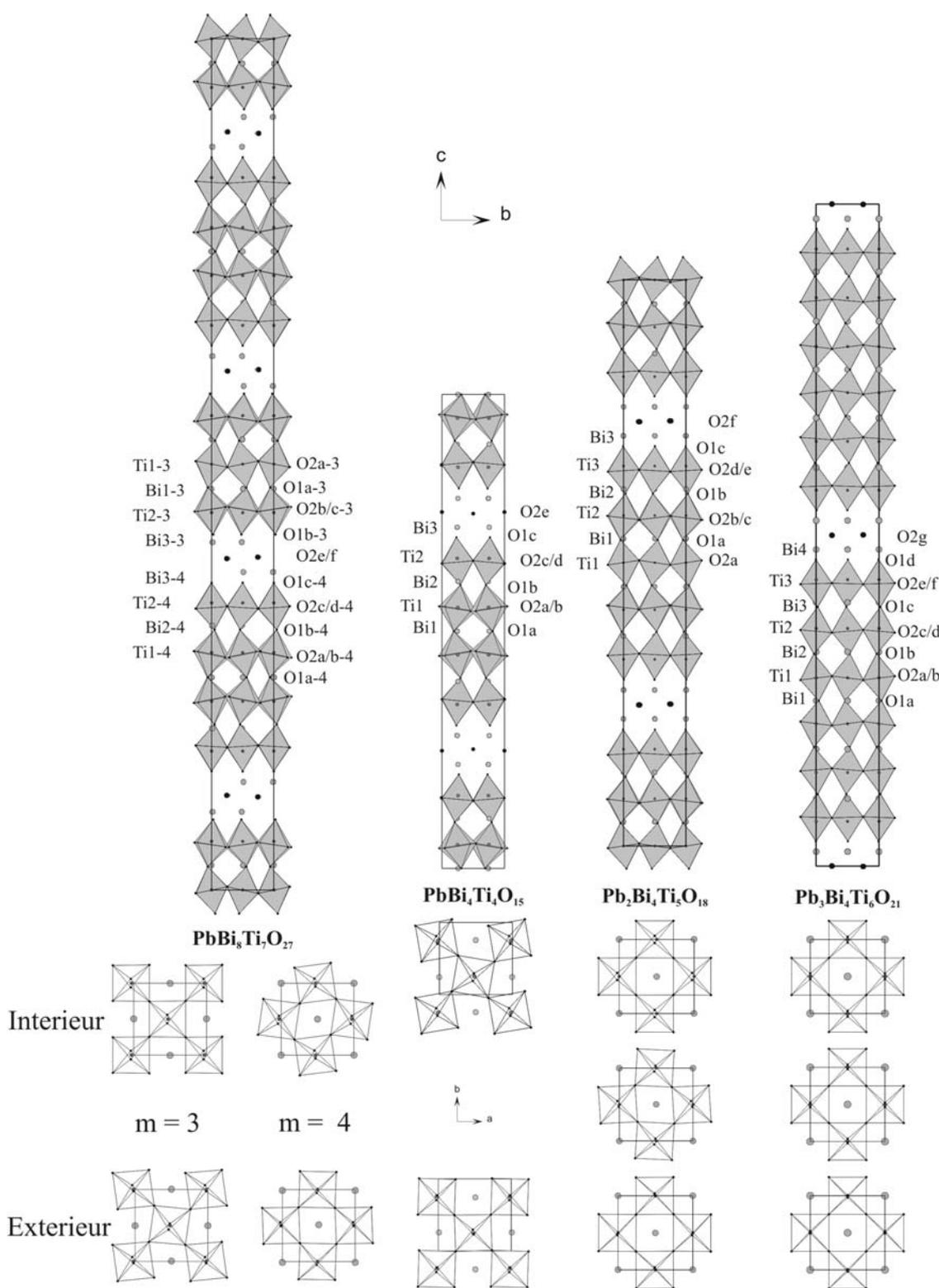


Figure 76 : Projections dans les plans  $yOz$  et  $xOy$  des structures des composés des phases d'Aurivillius contenant du plomb.

Une analyse comparative des structures des phases d'Aurivillius du système  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-PbTiO}_3$  obtenues par affinement 3+1D permet de dégager les points suivants en fonction du taux en plomb croissant (x décroissant) :

De manière assez logique le volume de la maille moyenne augmente linéairement avec le taux croissant en plomb ( $r_{\text{Pb}^{2+}}=1,49\text{\AA}$  et  $r_{\text{Bi}^{2+}}=1,36\text{\AA}$  en coordinence [12] [107]). Cette augmentation résulte de celle des trois paramètres cristallins de la maille moyenne avec des disparités ; alors que le paramètre a augmente quasi linéairement, les augmentations de b et c se compensent (**Figure 77**). Les paramètres a et b tendent vers la même valeur, montrant une évolution progressive de la métrique de la maille orthorhombique vers tétragonale (pour le composé  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  notamment).

L'examen de la **Figure 76** montre une diminution de la déformation des blocs perovskite avec la teneur croissante en plomb (ou diminution de x). En effet, les caractéristiques structurales des phases d'Aurivillius à température ambiante (rotation des octaèdres autour des axes **a** et **c** et déplacements atomiques le long de l'axe **a**) sont très visibles pour  $x=1/5$  et inexistantes pour  $x=1/7$ . De plus le « redressement » du réseau perovskite ne se fait pas de manière uniforme au sein des blocs, les déformations étant toujours plus faibles à proximité des couches fluorine qu'au milieu des blocs perovskite (**Figure 76**).

Les écarts à la structure haute symétrie de la phase prototype sont encore plus visibles sur les représentations dans l'espace 3+1D. Sur les projections  $x_3 - x_4$  des **Figure 71a**, **Figure 72a**, **Figure 73a** et **Figure 74a**, les domaines atomiques se redressent et leurs modulations diminuent (ils se rapprochent de ceux du modèle idéal de la **Figure 67d**). En particulier,  $\Delta z(\text{O}_2)$  diminue progressivement, indiquant que dans la géométrie 3D les atomes de ces plans tendent à avoir des coordonnées z identiques. Cela conduit à une quasi disparition de la rotation autour de l'axe **a**. Sur les **Figure 71b**, **Figure 72b**, **Figure 73b** et **Figure 74b**, les sections  $x - t$  de la structure 3+1D indiquent les déplacements atomiques selon la direction **a**. Comme sur les projections  $x_3 - x_4$ , les modulations des domaines atomiques tendent à disparaître. Ainsi la rotation des octaèdres autour de l'axe **c** a totalement disparu dans le composé  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ .

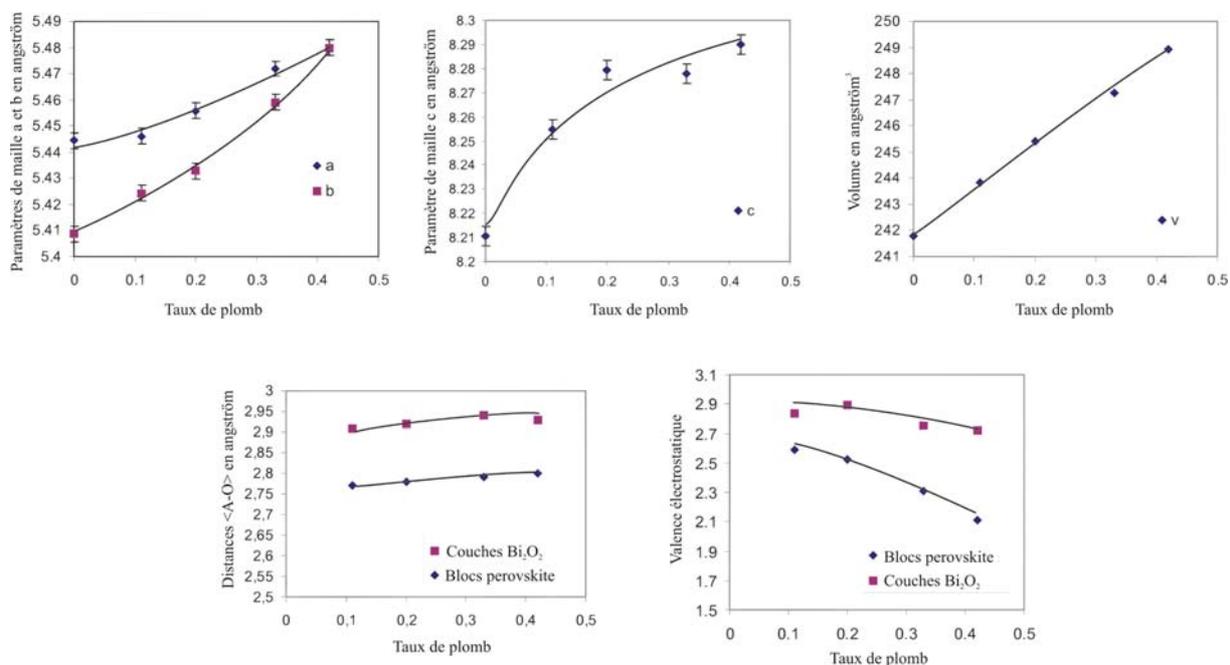
Les déplacements des cations le long de l'axe **a** sont très faibles dans  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  et indétectables dans la phase  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ . Dans ce dernier, l'absence de différence au cours de l'affinement entre les paramètres de maille **a** et **b** provient précisément de la disparition de la rotation des octaèdres autour de l'axe **c** et du déplacement polaire, responsables du caractère orthorhombique de la maille.

La substitution croissante Bi/Pb se traduit aussi par une légère augmentation des distances  $\langle \text{AO} \rangle$  moyennes au sein des cavités cuboctaédriques aussi bien des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  que des blocs perovskite (coordination [12]). Ces évolutions sont représentées **Figure 77**.

La substitution Bi/Pb affecte les sites A des blocs perovskite mais également (à un degré moindre toutefois) le site Bi des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  (au moins pour les phases  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  et  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ ). Ce résultat est déduit du calcul des valences électrostatiques des cations A d'après la méthode de Brown [63] (**Figure 77**) puisque les taux d'occupation  $\text{Bi}^{3+} / \text{Pb}^{2+}$  des sites A n'ont pu être affinés. Ainsi la décroissance des valences électrostatiques calculées pour ces mêmes sites (**Figure 77**) indique une substitution du  $\text{Bi}^{3+}$  par  $\text{Pb}^{2+}$  de valence plus faible. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu lors de l'affinement de la structure de  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  sur monocristal qui montrait la présence baryum dans les couches fluorine ainsi que des affinements structuraux des termes des solutions solides  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  et  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  conduisant à la même conclusion.

En revanche l'évolution de l'agitation thermique des sites A (augmentation de l'ensemble des agitations thermiques lorsque le taux de substitution  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{2+}$  augmente dans les solutions solides  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  et  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) se comporte de manière différente. Ici le facteur d'agitation affiné pour le site A n'implique pas la présence d'un désordre de position même pour les termes ayant un comportement diélectrique de type relaxeur. Le désordre de position Bi/Ba est à mettre en relation avec la différence de taille des cations ( $r_{\text{Ba}^{2+}}=1,61\text{\AA}$  et  $r_{\text{Bi}^{3+}}= 1,36\text{\AA}$  en coordination [12]) mais semble surtout lié à la stéréoactivité du doublet  $6s^2$  du bismuth qui impose des environnements spécifiques pour ces deux cations. En effet, lorsque  $\text{Pb}^{2+}$  - qui présence également une paire  $6s^2$  stéréochimiquement active - se substitue à  $\text{Bi}^{3+}$  la différence de taille entre ces deux cations (1,49 et 1,36Å) n'est pas suffisante pour que l'on puisse toujours séparer leurs positions lors

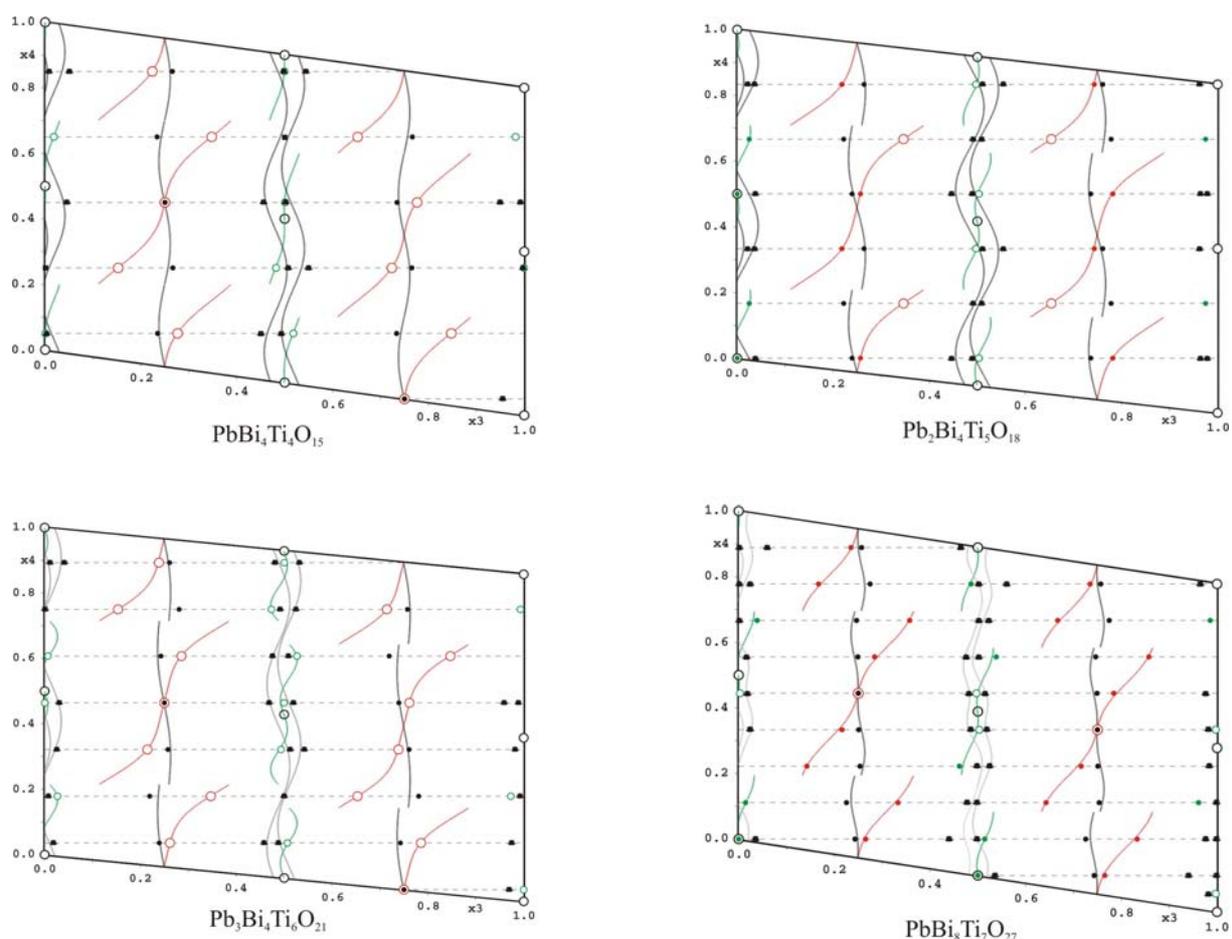
des affinements. Le désordre de position dans les sites A n'est donc pas un critère déterminant dans l'apparition du comportement relaxeur.



**Figure 77 :** Evolutions des paramètres de maille, du volume, des distances cation - -oxygène et des valences électrostatiques exprimées en fonction du taux de plomb de la structure,

### 3.5 - Apport de la représentation 3+1D

Un affinement conventionnel dans l'espace réel a été mené en parallèle sur les diagrammes de diffraction enregistrés. La similitude des résultats obtenus par les deux méthodes est réconfortante. La **Figure 78** donne, représentés ensemble, les cordes provenant de l'affinement 3+1D et les points résultant des positions atomiques de l'affinement conventionnel. Les positions atomiques 3D des cations sont proches des valeurs affinées en 3+1D alors que celles des anions sont très légèrement différentes (positions hors de la corde 3+1D).



**Figure 78** : Sections  $x_3 - x_4$  obtenues à partir des affinements 3+1D sur lesquelles ont été ajoutés les points provenant d'affinements en 3D indépendants. La dispersion des positions des atomes d'oxygène est clairement visible.

L'affinement 3+1D, à l'inverse de l'affinement traditionnel 3D, fait intervenir le même nombre de variables quelque soit la valeur de  $n$ . En revanche, l'affinement en 3D - qui nécessite en fonction de  $m$  un nombre croissant de paramètres à affiner - s'avère d'autant plus fastidieux que  $n$  est élevé. En particulier, pour les composés  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$  et  $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ , il n'a pas été possible d'obtenir un affinement 3D stable et pertinent pour les positions des anions. Contrairement à ce traitement individuel propre aux différentes phases du système, l'approche 3+1D permet d'affiner les structures des différentes phases en utilisant un groupe de super espace unique, les mêmes paramètres initiaux et un protocole commun. Elle permet

des comparaisons fiables entre les structures des différents termes (valeurs de  $n$ ). Cela montre clairement les avantages que présente l'utilisation du formalisme 3+1D dans le cadre de l'étude structurale de composés à longue période dépendant de la composition chimique, qu'il s'agisse de termes simples ou d'intercroissances.

### **3.6 - Conclusion**

L'affinement 3+1D des structures des phases du système  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$  a permis de les comparer de manière systématique. Celui-ci donne une occasion de vérifier l'utilité de l'approche cristallographique utilisant le formalisme des groupes de super espace pour les structures à longue période. L'utilisation d'un modèle unique simplifie l'affinement et la comparaison des structures entre elles en s'affranchissant du nombre d'atomes contenus dans la maille élémentaire et du groupe d'espace.

Les résultats obtenus permettent de pouvoir relier l'apparition du phénomène de relaxation à l'évolution de la structure de ces composés en fonction du taux croissant en plomb (régularisation de la structure, cations étrangers dans les feuillets fluorine...). Il ne faut néanmoins pas oublier les limitations de cette analyse sur des structures affinées moyennes qui ne rendent pas totalement compte des phénomènes locaux à l'origine du comportement ferroélectrique particulier de ces composés.

## 4 - Discussion générale

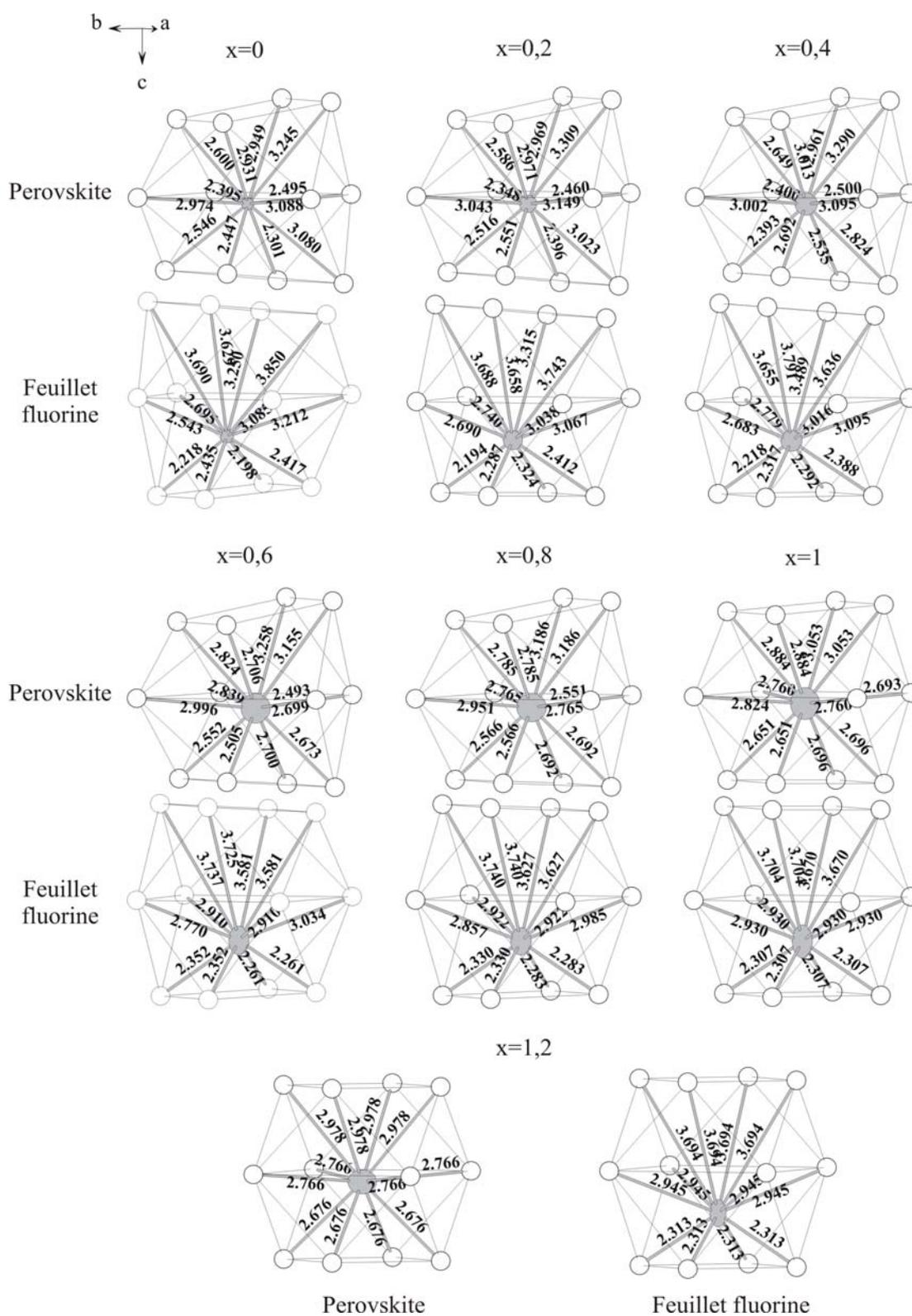
### 4.1 - Aspects structuraux

Les affinements réalisés au cours de cette étude mettent en évidence un certain nombre de caractéristiques structurales communes aux phases d'Aurivillius à comportement relaxeur.

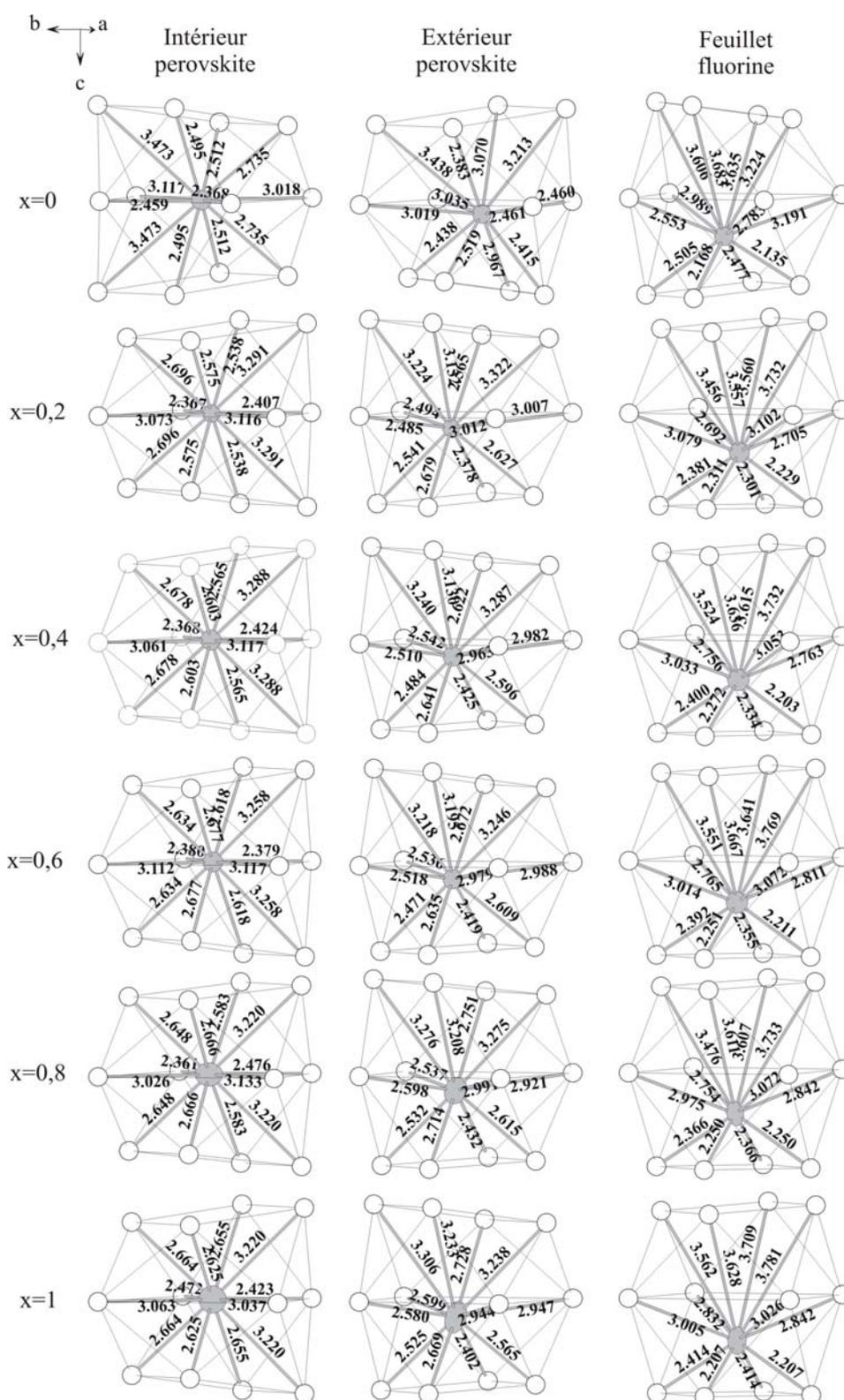
Leurs structures cristallines sont systématiquement moins déformées que celles des phases ferroélectriques correspondantes. Elles peuvent être considérées comme intermédiaires entre celles des phases ferroélectriques et celles des phases prototypes tétraogonales. En particulier les paramètres  $a$  et  $b$  tendent vers la même valeur, évoluant vers une métrique pseudo tétraogonale bien que cette condition ne soit pas nécessaire pour que la phase soit relaxeur.

Cette régularisation de la structure se fait progressivement avec l'augmentation du rayon moyen du cation A. Elle est due au remplacement progressif du bismuth par un cation plus volumineux (Ba ou Pb) dans toutes les cavités cuboctaédriques. Celui-ci est à l'origine du « redressement » du réseau d'octaèdres  $[BO_6]$ . La substitution se fait de manière préférentielle mais non exclusive au sein des blocs perovskite : en effet, les phases à comportement relaxeur semblent être toujours caractérisées par la présence de cations étrangers dans les couches de type fluorine.

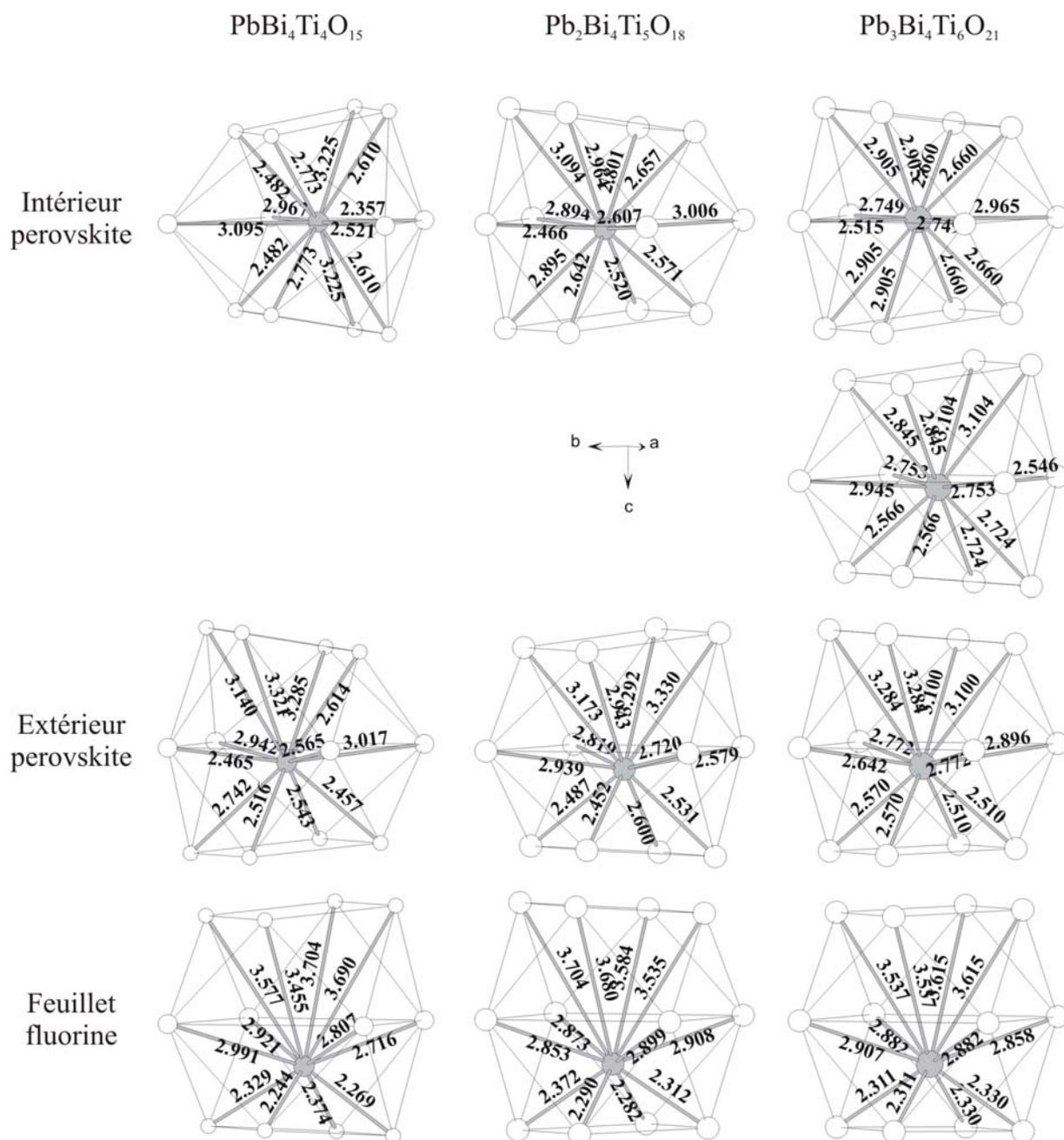
La régularisation des blocs perovskite n'est cependant pas uniforme ; les couches perovskite proches des feuillets fluorine sont plus régulières que celles situées à l'intérieur des blocs (*Figure 76*). En outre, comme le montrent les *Figure 79*, *Figure 80* et *Figure 81* la géométrie des cavités cuboctaédriques change de manière drastique.



**Figure 79** : Evolution de la géométrie des cavités cuboctaédriques et de la coordinence du bismuth des couches fluorine pour les phases de la solution solide  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$ .



**Figure 80 :** Evolution de la géométrie des cavités cuboctaédriques et de la coordinence du bismuth des couches fluorine pour les phases de la solution solide  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .



**Figure 81** : Evolution de la géométrie des cavités cuboctaédriques et de la coordinence du bismuth des couches fluorine pour les phases du pseudo binaire  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ .

Dans les phases à comportement relaxeur les positions des cations A sont plus symétriques que ne l'impose le groupe d'espace :

- coordonnées x bloquées pour m impair (groupe spatial B2cb),
- coordonnées y bloquées pour m pair (groupe spatial A21am).

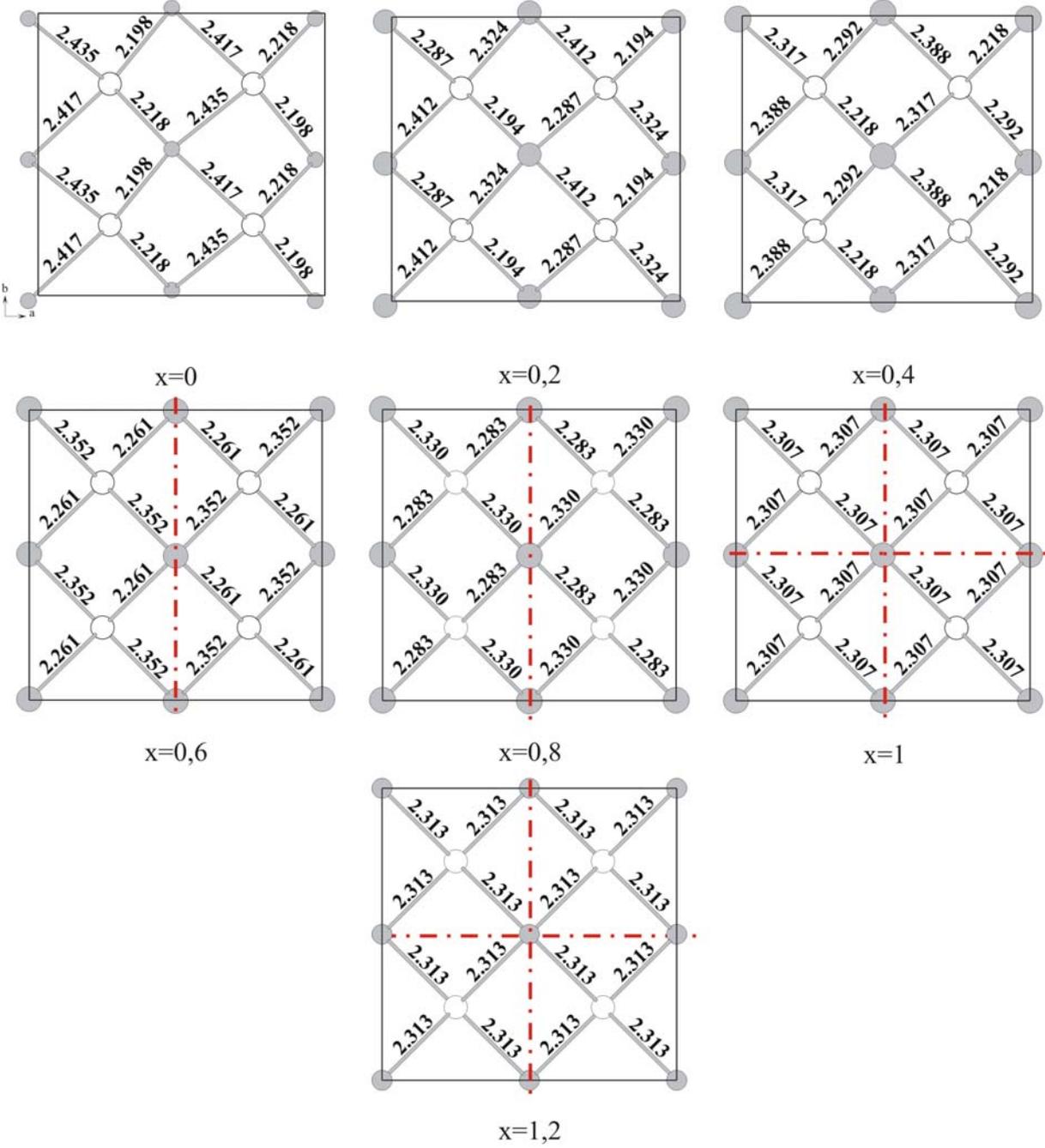
Ce blocage des coordonnées fait apparaître dans les couches fluorine un pseudo miroir perpendiculaire soit à Oy (m impair) soit à Ox (m pair) (**Figure 82** à **Figure 84**) à l'exception notable de  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  pour lequel les distances deviennent voisines sans toutefois s'égaliser de part et d'autre du pseudo miroir. Ce pseudo miroir ne s'étend ni à l'ensemble de la structure ni au réseau cationique.

La coordinence du bismuth dans les feuillets fluorine passe progressivement d'une valeur [4+2], coordinence fréquente dans les phases d'Aurivillius ferroélectriques, à une valeur [4] avec quatre distance très courtes proches et quatre distances nettement plus longues (voir **Figure 57** du chapitre dans les cas des solutions solides). Avec la valeur croissante de x, elles convergent pour les deux solutions solides vers des valeurs moyennes respectivement de l'ordre de 2,3 et 2,9 Å qui correspondent aux distances observées dans la phase prototype de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [2].

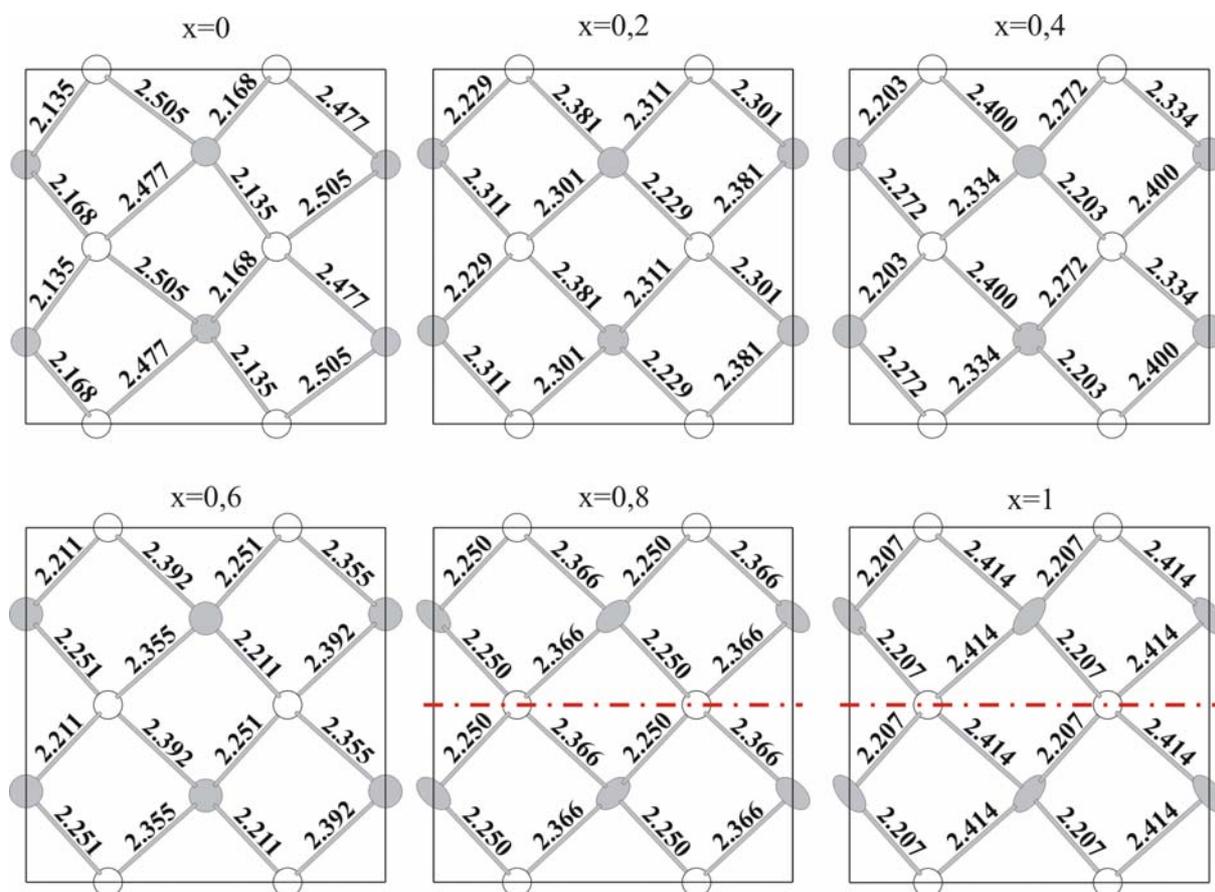
L'évolution de la coordinence dans les feuillets de type fluorine n'est pas uniquement due à l'apparition du pseudo miroir mis en évidence dans les différentes séries. En effet, cette coordinence se retrouve dans la série  $\text{A}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  affinée à partir de données neutrons [124] pour lequel aucun pseudo miroir n'apparaît dans les composés relaxeurs A=Ba et A=Pb (les distances cation – oxygène qui impliqueraient l'existence d'un plan de symétrie sont néanmoins très proches).

Si le rôle de la taille du rayon moyen du cation A est incontestable dans l'évolution de la structure, celui de la nature particulière du cation Bi ne peut pas être écarté pour expliquer le changement de comportement diélectrique. La paire  $6s^2$  du bismuth se trouve parallèle à la direction c dans les phases relaxeur lorsque la coordinence est [4]. Son rôle stéréochimique affaiblit considérablement les liaisons avec les atomes d'oxygène des blocs perovskite ; les

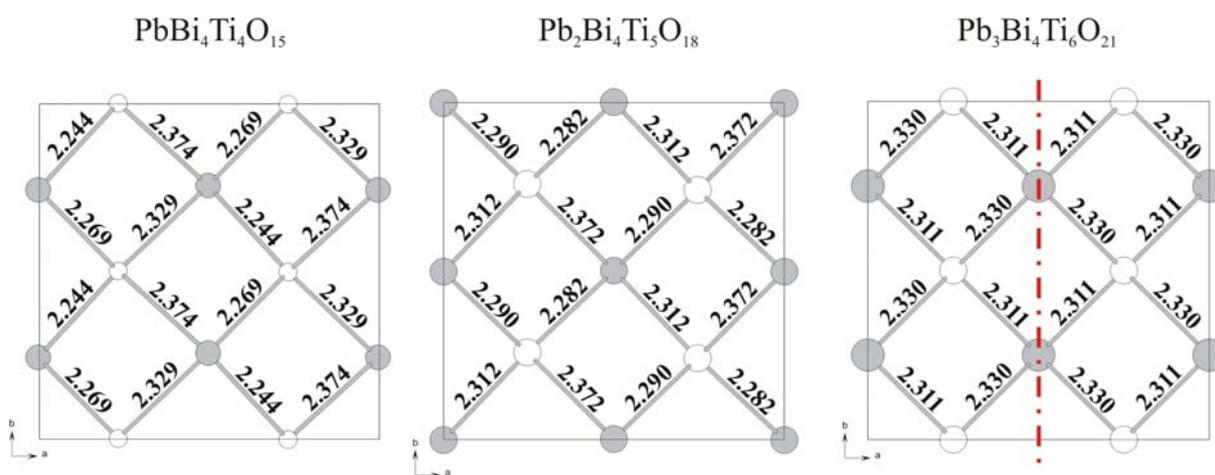
couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  ne sont plus directement liées aux blocs perovskite et peuvent se comporter de manière autonome.



**Figure 82 :** Apparition d'un pseudo miroir dans les feuillet de type fluorine de la solution solide  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$ .



**Figure 83 :** Apparition d'un pseudo miroir dans les feuillets de type fluorine de la solution solide  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ .



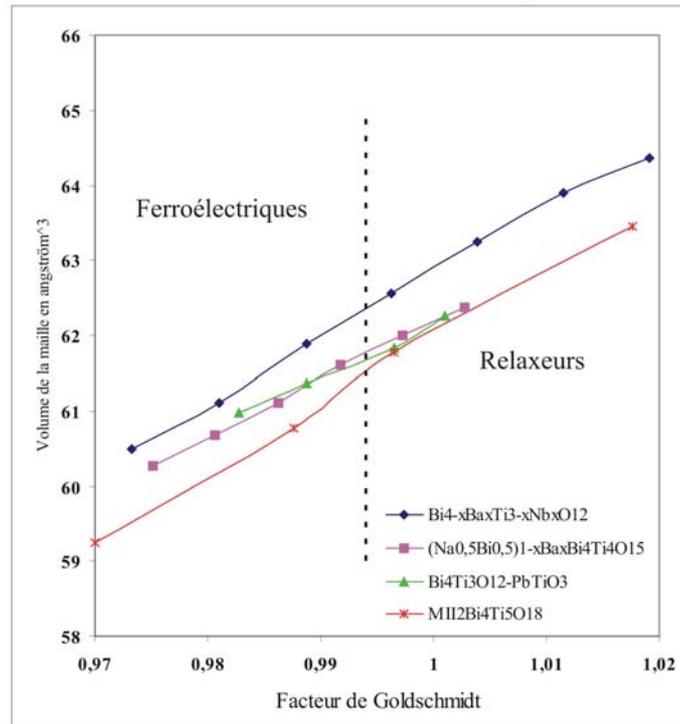
**Figure 84 :** Apparition d'un pseudo miroir dans les feuillets de type fluorine du pseudo binaire  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ .

Des études antérieures [113] ont montré que, dans les phases ferroélectriques de structure perovskite (ou dérivée de celle-ci), il existe une relation étroite entre la température de Curie et le facteur de Goldschmidt  $t$ . Les phases d'Aurivillius à comportement relaxeur semblant être beaucoup moins déformées que les phases ferroélectriques, un calcul systématique de  $t$  permet de vérifier s'il existe une relation entre ce facteur et la nature du comportement diélectrique. Le **Tableau 19** rassemble les valeurs de  $t$  calculées pour un certain nombre de phases d'Aurivillius (non substituées) dont le comportement diélectrique est connu. Il apparaît que les phases à comportement relaxeur sont caractérisées par les facteurs de tolérance les plus élevés. Les résultats d'un calcul similaire effectué pour les diverses séries étudiées dans ce travail sont présentés à la **Figure 85** sous la forme d'un graphique  $V_{\text{maille moyenne}} = f(t)$ . Pour comparaison les données de la série  $M^{II}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$ ) [124] ont été ajoutées à cette représentation. La figure met clairement en évidence que les composés relaxeurs ont tous un facteur  $t$  supérieur à  $\approx 0,996$ . En outre, le volume de la maille moyenne (calculé à partir des valeurs des paramètres de la maille dans le modèle 3+1D  $a \sim b \sim 5,4$  et  $c \sim 8,2$  Å), qui est sensible à la taille du cation B, ne semble pas avoir d'influence majeure.

Ces résultats peuvent donc s'intégrer parfaitement dans le **Tableau 19**, supportant ainsi le fait que le comportement relaxeur dans les phases d'Aurivillius pures (simples ou mixtes) et substituées est toujours associé à de très faibles déformations structurales voire à leur absence. Une autre différence réside dans la modification des interactions entre les feuillets  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  et le bloc perovskite notamment par un affaiblissement le long de la direction  $c$  des liaisons entre le bismuth et les oxygènes de la couche d'octaèdre « extérieure ». Voici donc deux caractéristiques structurales fortes des phases à comportement relaxeur telles que nous pouvons les décrire à la vue de cette étude.

**Tableau 19** : Calcul du facteur de Goldschmidt pour les phases d'Aurivillius. Les valeurs de  $t$  sont calculées pour les seuls blocs de type perovskite.

Composition	Comportement diélectrique	$t(\text{blocs})$
$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$		0,9498849
$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$		0,98455224
$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	Relaxeur	1,0018859
$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	Relaxeur	1,0434867
$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$		0,97352094
$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		0,97116944
$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		0,98292694
$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$		0,98880568
$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	Relaxeur	1,00291468
$\text{Ca}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$		0,96999369
$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$		0,98762994
$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	Relaxeur	0,99644806
$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	Relaxeur	1,01761156
$\text{CaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$		0,97211004
$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$		0,97916454
$\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$		0,98269179
$\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$		0,99115718
$\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$		0,96868957



**Figure 85** : Evolution du facteur de Goldschmidt des différentes séries de phases d'Aurivillius considérées en fonction du volume de la maille moyenne perovskite. Sont représentés les termes :  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$  ( $0 \leq x \leq 1,2$ ),  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$  ( $0 \leq x \leq 1,0$ ),  $M^{II}_2Bi_4Ti_5O_{18}$  ( $M=Ca, Sr, Pb, Ba$ ) [124] et les composés appartenant au système  $Bi_4Ti_3O_{12}$ - $PbTiO_3$  :  $Bi_4Ti_3O_{12}$  ( $m=3$ ),  $PbBi_8Ti_7O_{27}$  ( $m=3+4$ ),  $PbBi_4Ti_4O_{15}$  ( $m=4$ ),  $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$  ( $m=5$ ) et  $Pb_3Bi_4Ti_6O_{21}$  ( $m=6$ ).

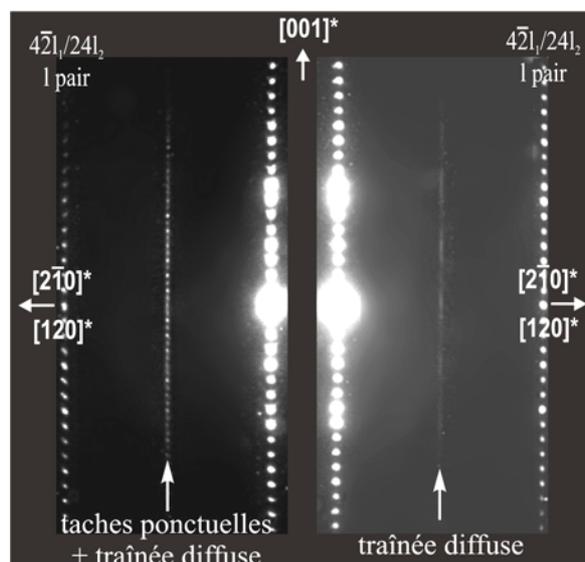
## 4.2 - Aspects microstructuraux

D'après les études les plus récentes concernant le phénomène de relaxation diélectrique observé dans les perovskites  $ABO_3$  [125], celui-ci semble associé à l'existence d'un désordre à l'échelle nanométrique engendré notamment par des fluctuations locales de composition. D'un point de vue macroscopique, ces composés ne présentent généralement pas de transition de phases associée à un changement de symétrie cristalline. D'un point de vue microscopique, au contraire, il semble établi que des brisures de symétrie existent et contribuent à la formation de nano-régions (« clusters ») polaires qui affectent fortement les propriétés diélectriques.

Comme vu précédemment, du point de vue macroscopique et des aspects structuraux, les « relaxeurs » de type Aurivillius possèdent des points communs avec leurs homologues de type perovskite. Il apparaît donc légitime d'envisager l'existence de nano-régions polaires dans ces composés. Les caractéristiques nanostructurales de ces clusters restent, à ce jour, largement méconnues dans le cas des perovskites et, sauf omission, jamais étudiées dans le cas des phases d'Aurivillius.

#### 4.2.1 - Inhomogénéité et fluctuation de composition

Comme indiqué sur les schémas *Figure 40* et *Figure 63*, seule l'observation de plans  $(hk0)^*$  avec  $h \neq 0$  et  $k \neq 0$  permet d'obtenir une information sur l'existence de macles. Ces plans se sont révélés également être d'excellent indicateurs de l'inhomogénéité des échantillons ou, notamment pour les composés relaxeurs, les taches de surstructure caractéristiques du centrage A ou B sont, selon les cristallites, soient ponctuelles, soient associées ou même remplacées par des traînées de diffusion diffuse (*Figure 41* et *Figure 64*). Ce phénomène est aussi observé dans le cas de la solution solide  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  comme l'indiquent *Figure 86* les deux clichés obtenus pour la composition  $x=0,6$

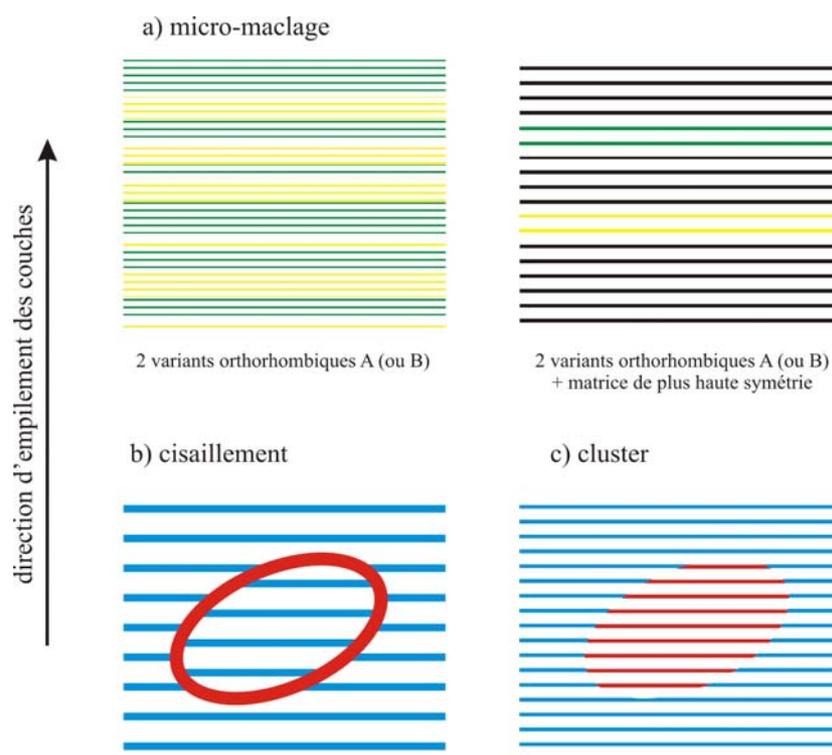


**Figure 86** : Inhomogénéité des échantillons perçue par diffraction électronique pour deux cristallites issues d'un même échantillon  $\text{Bi}_{3,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Ti}_{2,4}\text{Nb}_{0,6}\text{O}_{12}$ .

La possibilité d'un changement de groupe d'espace, de symétrie supérieure, s'est posée de manière récurrente lors des affinements de structure des composés relaxeurs. Les règles d'extinction déduites soit des enregistrements sur monocristaux soit des études par microscopie électronique en transmission sont compatibles avec un mode F pour les structures les moins déformées ( $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ ) très proches de la structure des phases prototypes correspondantes. L'inhomogénéité des cristallites, attestée par la diffraction électronique, indique des fluctuations de composition. Compte tenu de la différence de taille des cations  $\text{Ba}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Bi}^{3+}$ , elles peuvent impliquer des différences locales du facteur de tolérance qui, au vu du **Tableau 19** et des faibles déformations existant dans les relaxeurs, sont susceptibles de mener à la coexistence de domaines polaires et non-polaires. Les zones riches en baryum (ou plomb) sont localement plus symétriques que les zones riches en bismuth créant un « gradient » de zones plus ou moins déformées (et donc plus ou moins polaires) susceptible de donner naissance à un phénomène de relaxation diélectrique. Une hypothèse similaire a été faite pour la phase  $\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  [25].

#### 4.2.2 - Défauts microstructuraux dans les relaxeurs

Si l'existence de nano-régions polaires, pré-existantes dans la phase paraélectrique, est supposée jouer un rôle fondamental dans le phénomène de relaxation diélectrique, les formes ou les contours susceptibles d'être adoptés par ces régions restent encore une énigme dans la mesure où aucune observation directe n'a pu être effectuée. Dans le cadre de cette étude, seul l'aspect « désordre à l'échelle nanométrique » au sens large a été modestement abordé. Les observations par microscopie électronique en transmission (mode diffraction ou image) ont ainsi permis de distinguer trois types de nano-régions très différents (**Figure 87**) et rendant compte d'un « certain désordre ».



**Figure 87** : Représentation schématique des trois types de défauts rencontrés au cours de nos observations : a) des défauts 2D de type micro-maclage, b) des défauts de type cisaillement et c) des défauts 3D de type cluster.

#### a - Le micro-maclage

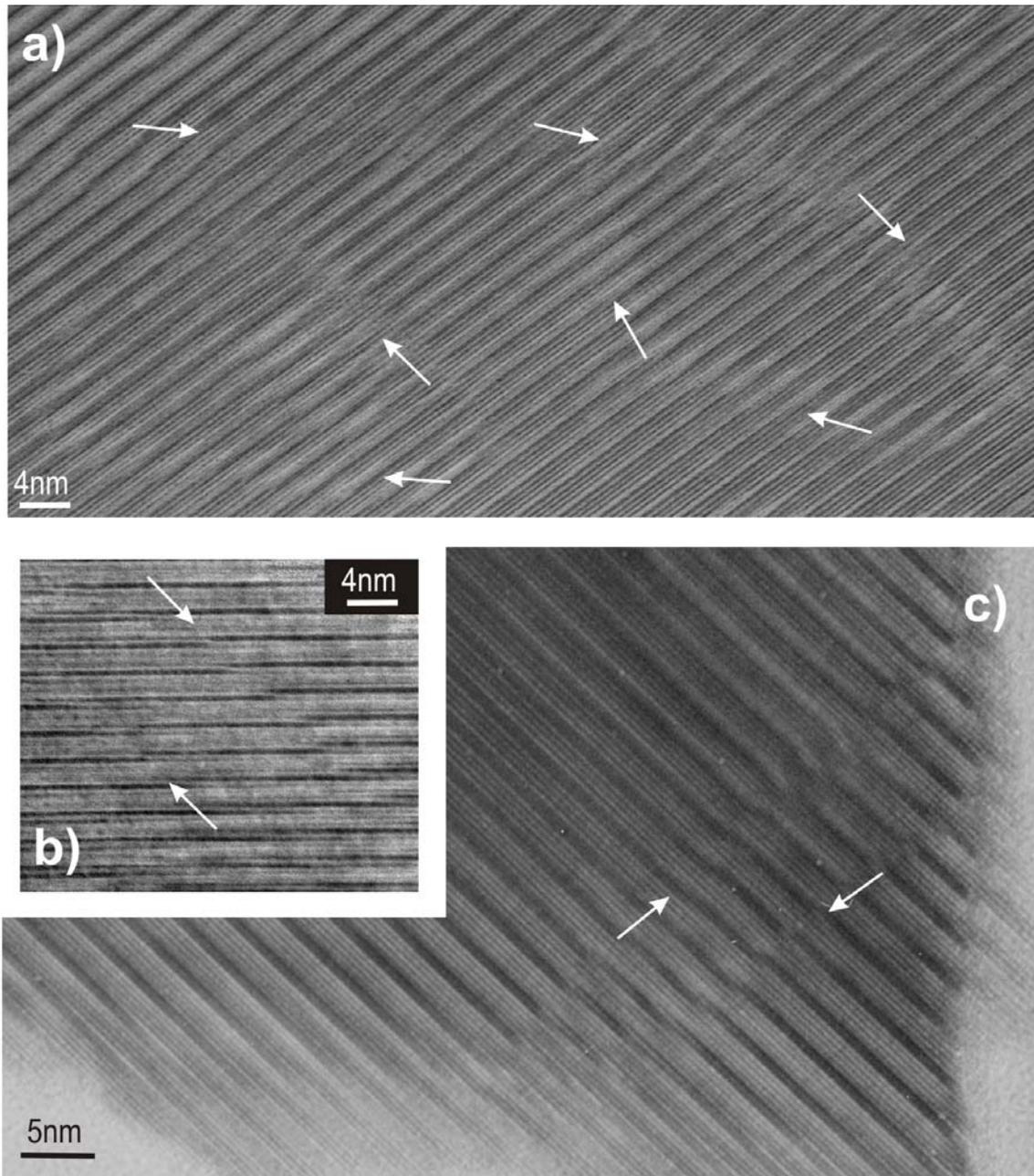
La présence de domaines de macles est récurrente dans les phases d'Aurivillius à l'échelle macroscopique (voir les images de microscopie optique dans le chapitre suivant) et est associée à la faible déformation orthorhombique de la maille ( $a \sim b$ ). Cela se traduit notamment par l'existence d'un maillage impliquant deux variants à  $90^\circ$  ( $a \leftrightarrow b$ ) alternant le long de la direction  $c$ . De telles macles ont également pu être observées par diffraction électronique dans le composé  $\text{Bi}_3\text{LaTi}_3\text{O}_{12}$  [126]. Ce phénomène est, plus généralement, rencontré dans les composés en couches (empilement selon  $c$ ) de symétrie orthorhombique et présentant une maille pseudo-tétraogonale telles que les manganites  $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$  de type Ruddlesden-Popper [127]. Lorsque le maillage devient de plus en plus fin (domaines de moins en moins épais) on observe l'apparition de traînées de diffusion diffuse selon la direction  $[001]^*$  uniquement pour les rangées  $l$  impaires sur les plans  $(hk0)^*$  avec  $h \neq 0$ ,  $k \neq 0$  (voir, par

exemple, le cas de l'oxycarbonate  $\text{Sr}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{CO}_3$  [128]). L'apparition de la diffusion diffuse peut ici s'expliquer, soit par une alternance de deux domaines maclés A (ou B) de plus en plus fins, soit par la présence résiduelle de très petits domaines (équivalents à quelques couches d'octaèdres au plus) caractérisés par un centrage A (ou B) s'organisant sur des plans perpendiculaires à l'axe **c** au sein d'une matrice plus symétrique (orthorhombique F ou quadratique I dans le cas présent).

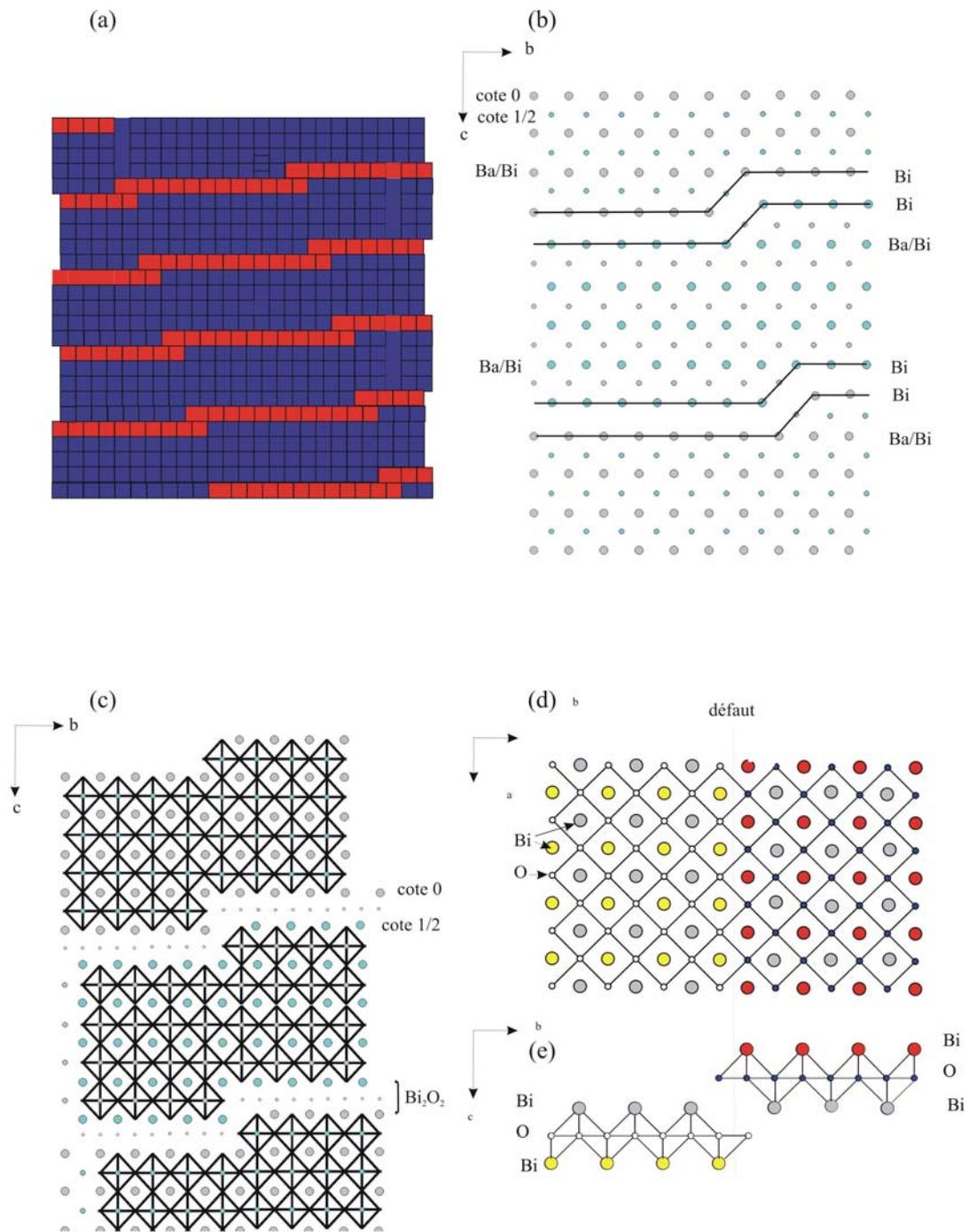
### *b - Les cisaillements*

Les cations  $\text{Ba}^{2+}$  sont incompatibles avec l'environnement imposé par les feuillets de type fluorine et pourtant les affinements structuraux indiquent, dans certains cas, la présence de baryum à hauteur de 10% dans ces feuillets. Localement, il est possible d'imaginer la présence de cisaillements perturbant la continuité du feuillet sans nécessairement modifier la périodicité suivant **c**. De tels défauts ont été observés dans la phase  $\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ , également relaxeur [129]. L'imagerie haute résolution sur divers composés ayant un comportement relaxeur conduit au même type d'observations comme l'illustre la **Figure 88**.

Un modèle (**Figure 89**) a été réalisé afin de mieux visualiser le défaut de cisaillement observé sur les images haute résolution présentées à la **Figure 88**. Il représente l'apparition de défauts d'empilement dans un composé de type  $m=4$  ( $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  par exemple). Les zones de cisaillement de la couche fluorine, **Figure 89a**, ne sont pas parfaitement alignés mais en décalage régulier dans l'empilement. Les blocs de type perovskite restent toujours composés de quatre couches d'octaèdres, qui sont visualisés sur la **Figure 89c**. Au sein de la maille, la composition moyenne  $m=4$  est donc conservée malgré les discontinuités du feuillet fluorine. Le réseau cationique de type CsCl (cf. partie I) (cations A et B) est préservé par ce cisaillement (**Figure 89b**). Le cisaillement n'est pas tant « physique » au sens où il n'y a pas de rupture de la continuité des plans atomiques que « chimique » au sens où seule la répartition des cations A est modifiée.



**Figure 88** : Images haute résolution de composés relaxeurs , a) et b)  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  et c)  $Pb_2Bi_4Ti_3O_{18}$ . Les cisaillements sont repérés par des flèches.



**Figure 89** : Apparition de discontinuités des feuillets fluorine dans une phase d'Aurivillius avec  $m=4$ . a) représentation schématique des escaliers visibles sur les images MEHR où les octaèdres sont représentés par des carrés. b) visualisation du réseau cationique avec la couche lacunaire cisillée. c) maille complète de la phase d'Aurivillius. d) Projection dans le plan  $xOy$  des deux niveaux d'un feuillet cisillé (représenté en e)).

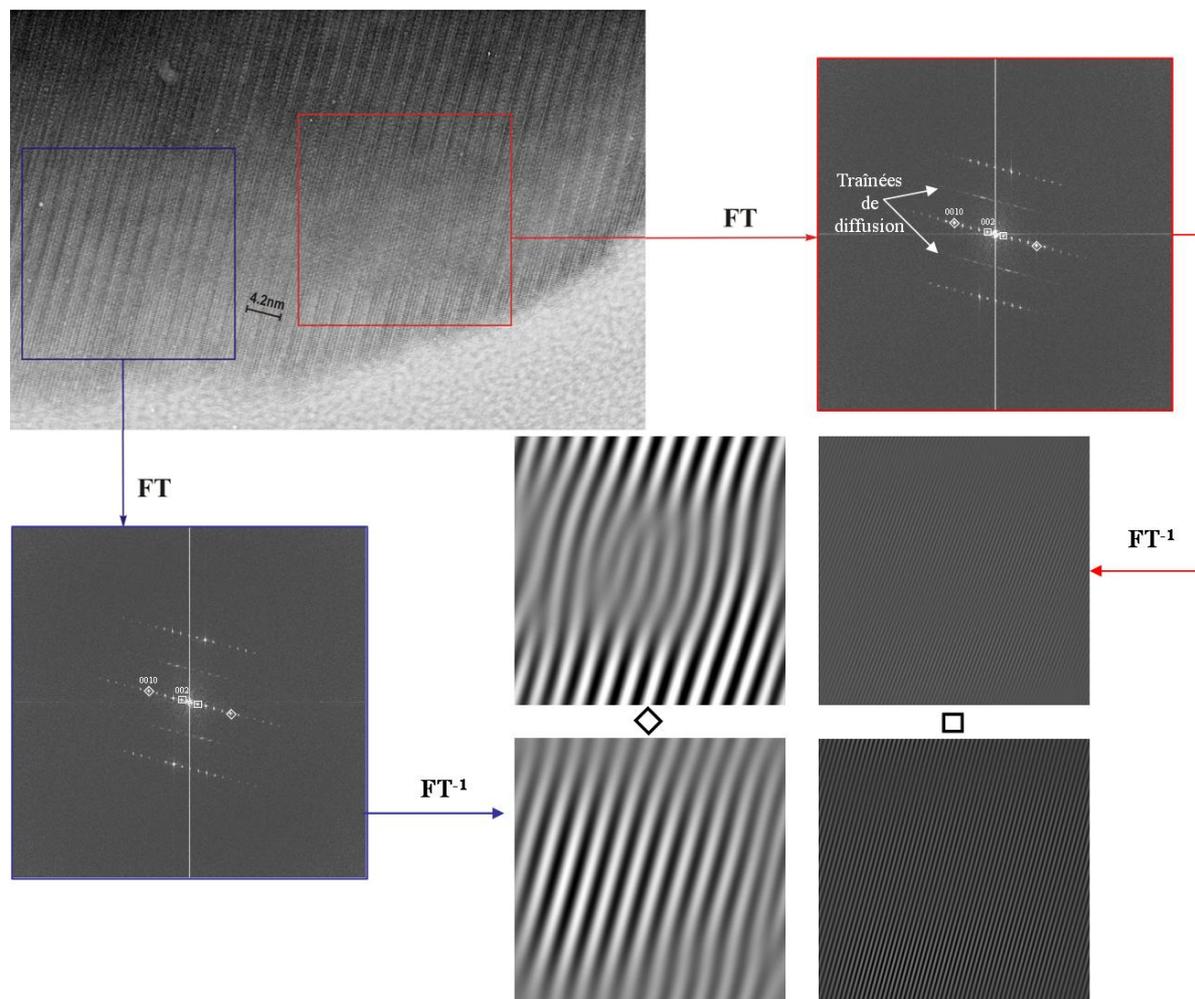
Les feuillets de type perovskite sont cisailés le long de l'axe  $c$ , ce qui ne modifie pas leur structure dans les autres directions, comme le montrent les projections dans les plans  $xOy$  et  $yOz$  (**Figure 89d-e**). Dans les différentes représentations, les rangées de cations A appartenant au feuillet sont occupées exclusivement par du bismuth et celles des blocs perovskite par du baryum et du bismuth (**Figure 89b**). Ces défauts peuvent expliquer pourquoi, lors des affinements (maille moyenne), un taux non négligeable de cations étrangers est mis en évidence dans les feuillets  $Bi_2O_2$ . Ceci expliquerait la présence de cations dans des sites cristallographiques ne convenant pas a priori à leur environnement (cas de  $Ba^{2+}$ ). Ce type de défauts implique localement une forte perturbation de l'ordre à courte distance dans les feuillets  $Bi_2O_2$  (cas général) sans affecter notablement la séquence d'empilement. Enfin ces cisaillements sont susceptibles d'apparaître en réponse à une modification locale de composition chimique.

#### *c - Des clusters ?*

L'analyse et la reconstruction d'image par filtrage de Fourier ont permis de mettre en évidence un autre type de défauts dans les composés relaxeurs. L'exemple qui suit concerne la phase  $Na_{0,1}Ba_{0,8}Bi_{4,1}Ti_4O_{15}$ . Une image haute résolution de cette phase a été prise, dans laquelle il est très difficile de voir des défauts a priori (**Figure 90**).

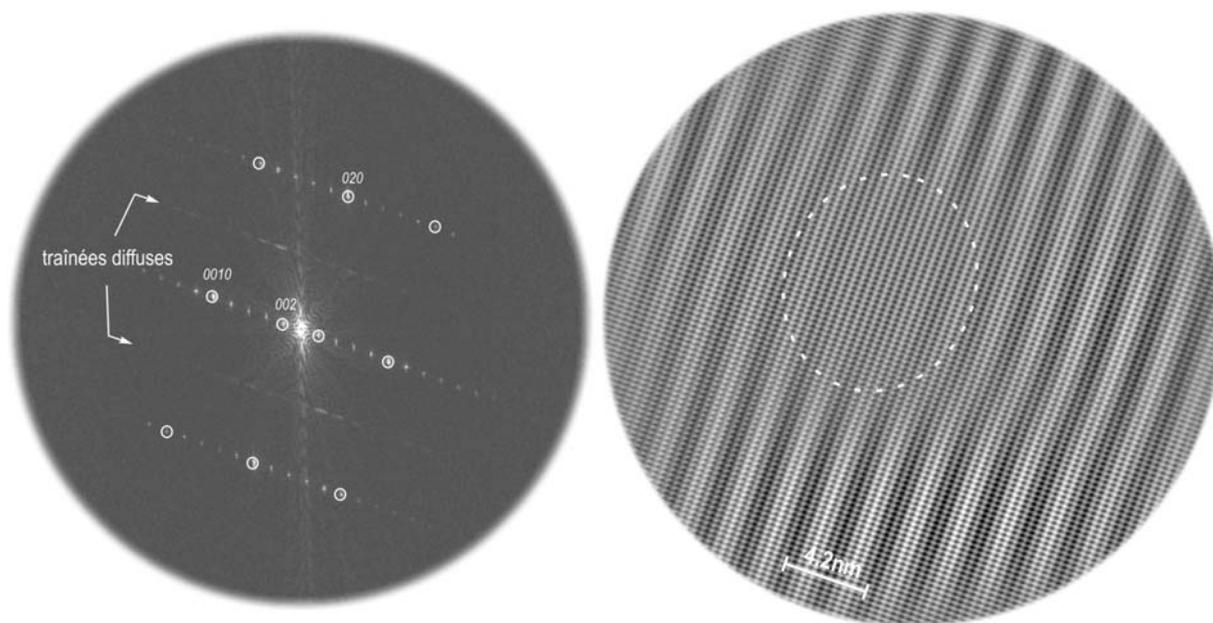
Après numérisation les images sont analysées au moyen du logiciel CRISP [130]. Le spectre de puissance, obtenu par transformée de Fourier numérique sur deux zones différentes du cristal, présente des diagrammes de diffraction différents. Il s'agit en effet d'un réseau de taches ponctuelles pour la zone encadrée bleue, et de traînées de diffusion pour la zone rouge. Afin de mettre en exergue les défauts d'empilement imputables à ces traînées de diffusion, une image filtrée a été construite par sélection annulaire symétrique des taches de Bragg 002 puis 0010. Dans chaque cas, la transformée de Fourier inverse est calculée. L'image de frange construite uniquement avec les réflexions de Bragg 0010 est parfaitement uniforme (lignes continues et parallèles), montrant que la périodicité du sous réseau perovskite ( $4,18\text{\AA}$ ) n'est pas affectée. En revanche, l'image de franges représentant la périodicité des feuillets fluorine qui résulte de la sélection 002 est différente ; elle montre une parfaite continuité structurale pour l'image n'ayant pas généré de diffusion alors que la zone rouge présente des

perturbations (de type dislocation coin) dans les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ . Les calculs de transformées de Fourier semblent ainsi confirmer que l'apparition des traînées de diffusion dans les clichés de microscopie électronique en transmission est caractéristique d'une perturbation dans la continuité bidimensionnelle des feuillets  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ .



**Figure 90** : Calculs de transformée de Fourier directe et inverse sur une image haute résolution (direction d'observation  $[100]$ ) du composé de phase d'Aurivillius





**Figure 91** : Image reconstruite par filtrage de Fourier d'un agrandissement de la zone d'intérêt observée **Figure 90**.

Sur la **Figure 91**, on peut observer ce qui ressemble à l'inclusion cohérente d'un domaine de taille nanométrique dans une matrice de type Aurivillius où la périodicité des couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  ( $c/2$ ) s'exprime sous la forme de lignes noires. Dans ce « cluster » la périodicité  $c$  de la matrice n'est pas exprimée alors que celle du sous réseau perovskite est maintenue. Autour de ce cluster, on note une zone de déformation où la présence de cisaillements permet d'accommoder le défaut.

## Partie IV : Etude de transitions de phases

Les phases d'Aurivillius présentent généralement, à température ambiante, une symétrie orthorhombique et bon nombre d'entre elles sont ferroélectriques. Le groupe d'espace dépend de la valeur de  $m$  (Partie III) :  $A2_1am$  si  $m$  est pair et  $B2cb$  si  $m$  est impair<sup>6</sup>. Il est également admis qu'à haute température la phase dite prototype est tétragonale (groupe d'espace  $I4/mmm$ ). La transition de phase s'effectue avec un changement de structure et le groupe de la phase la moins symétrique est un sous-groupe de la phase prototype. La transition FE-PE dans les phases d'Aurivillius est donc une transition avec paramètre d'ordre (cf. Partie I, Chapitre 3) mais il est difficile de savoir, a priori, si cette transition est continue (de second ordre) ou discontinue (de premier ordre). L'évolution de la structure cristalline de ces phases en fonction de la température, particulièrement au cours de la transition FE-PE, est assez mal connue et, de fait, peu de travaux y ont été consacrés avant 2000. Le cas du composé  $SrBi_2Ta_2O_9$  est à ce titre significatif. En 2001, si l'existence d'une phase intermédiaire entre la phase basse température ( $A2_1am$ ) et haute température ( $I4/mmm$ ) semblait acquise, trois études contradictoires assignaient à cette phase un groupe d'espace  $Fmmm$  [131],  $Amam$  [132] ou encore  $Aba2$  [133]. En l'occurrence, c'est une étude théorique réalisée par Perez-Mato *et al.* en 2004 [134] qui a permis d'identifier clairement cette phase intermédiaire comme étant de symétrie  $Amam$  en s'appuyant sur des calculs énergétiques *ab-initio* basés sur l'influence et l'interaction des différents degrés de liberté de la structure (appelés instabilités de la phase prototype).

Les relations de symétrie liant les différentes phases au cours de la transition FE-PE seront indiquées dans le paragraphe suivant et apparaissent comme un point clef dans la compréhension du mécanisme de cette transition (cf. chapitre I). Le caractère a priori

---

<sup>6</sup> Cette tendance généralement observée ne tolère, à notre connaissance, qu'une exception notable celle de  $Bi_4Ti_3O_{12}$  de symétrie monoclinique ( $B1a1$ ). Les composés relaxeurs sont aussi en dehors de ce schéma comme nous venons de le voir.

prévisible de ces relations de symétrie n'empêche cependant pas certaines interrogations auxquelles il n'est pas toujours simple de répondre d'un point de vue expérimental. Typiquement, l'étude effectuée en 2002 sur deux composés isostructuraux  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  et  $\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  [41], illustre, une nouvelle fois, les difficultés d'appréhender les changements de symétrie éventuels et donc de mettre en évidence une transition de phases par des affinements de structure à partir de données de diffraction des rayons X ou de neutrons sur échantillons pulvérulents. Néanmoins, différents groupes se sont intéressés récemment à cette problématique et certains résultats ont pu être obtenus :

- une transition directe  $A2_1am \rightarrow I4/mmm$  [135] a été observée pour les composés  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  [136, 137],  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [110] et  $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$  [104, 105],

- $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [104, 105],  $\text{Sr}_{0,85}\text{Bi}_{2,1}\text{Ta}_2\text{O}_9$  [132] et  $(\text{Sr},\text{Ba})\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  [44, 138] présentent, avec la température croissante, des transitions de phases successives avec la séquence suivante de groupes spatiaux  $A2_1am \rightarrow Amam \rightarrow I4/mmm$ ,

- pour le composé  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  les résultats fournis par la littérature sont contradictoires : Hervoches *et al.* [30] donnent une transition directe  $B2cb \rightarrow I4/mmm$  tandis que Zhou *et al.* [139] signalent l'existence d'une phase intermédiaire de groupe spatial  $Cmca$ . De plus, aucune de ces études ne prend en considération le fait que ce composé a été décrit, sur la base d'une étude par diffraction de rayons sur échantillon monocristallin, comme possédant une symétrie monoclinique à température ambiante (groupe d'espace  $B1a1$ ) [38]. Cet abaissement de symétrie a également été observé par diffraction des électrons en faisceau convergent sur la phase  $\text{Bi}_3\text{LaTi}_3\text{O}_{12}$  [126].

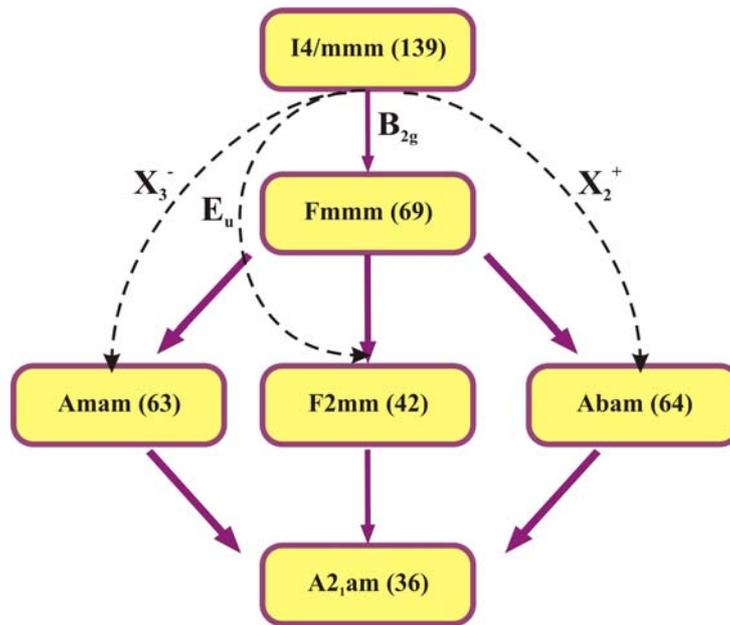
Dans cette partie les résultats d'une investigation structurale approfondie des phases d'Aurivillius en fonction de la température sont présentés. Il s'agit de tenter de mieux comprendre les mécanismes qui régissent les transitions de phases dans ces composés mais également de comparer le comportement en température des ferroélectriques et des relaxeurs. Outre les techniques connues et couramment utilisées pour caractériser les transitions de phases, une méthode originale a été testée en collaboration avec les professeurs Perez-Mato et Zúñiga (Université du Pays Basque, Bilbao, Espagne). Elle permet, à partir de données collectées par un système de thermodiffraction sur échantillon monocristallin, de suivre les

changements de symétrie de la structure cristalline en s'affranchissant des affinements structuraux.

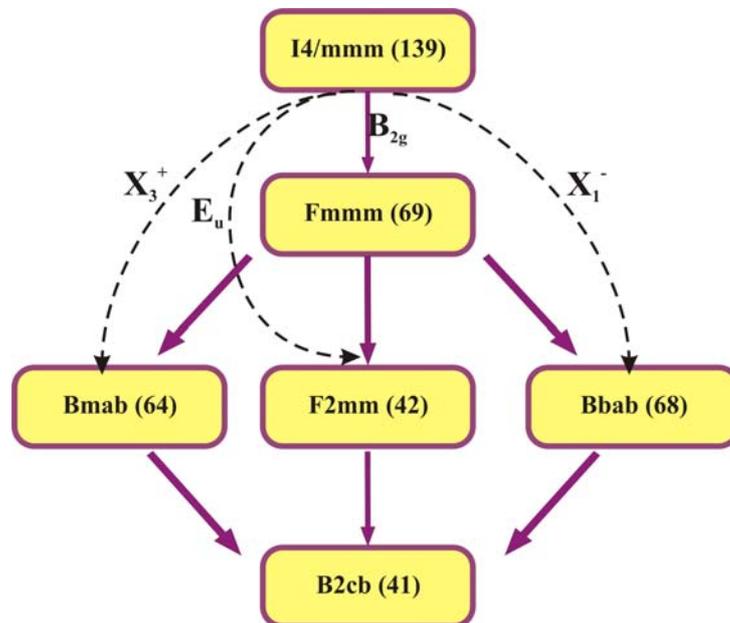
## 1 - Structure cristalline et symétrie dans les transitions de phases

En cristallographie les groupes d'espace renseignent sur la symétrie et les degrés de liberté dont bénéficie la structure cristalline. Une modification du nombre de degrés de liberté entraîne un changement de groupe spatial. Il est donc possible de les relier les uns aux autres par ordre de restrictions dans la symétrie (groupes et sous-groupes). Appliquer ce principe aux phases d'Aurivillius revient à tracer les schémas des *Figure 92* et *Figure 93* qui représentent respectivement les relations groupes / sous-groupes  $I4/mmm \rightarrow A2_1am$  pour  $m$  pair et  $I4/mmm \rightarrow B2cb$  pour  $m$  impair établies grâce au programme SYMMODES du Bilbao Crystallographic Server [140]. Chaque flèche des deux diagrammes correspond à la libération d'un seul degré de liberté (une seule opération de symétrie supplémentaire). Les groupes d'espace indiqués sont les seuls compatibles avec les déformations structurales observées à une température donnée par rapport à la structure prototype idéale tétragonale ( $I4/mmm$ ).

Notons que sur ces diagrammes le groupe  $Fmmm$  (associé au mode  $B_{2g}$ ) apparaît. Il correspond à la description de la maille paraélectrique dans une symétrie de type orthorhombique mais n'implique pas de déformation (rotations, translations) de la structure prototype. La symétrie de la phase paraélectrique peut donc être orthorhombique ou tétragonale sans que le raisonnement change.



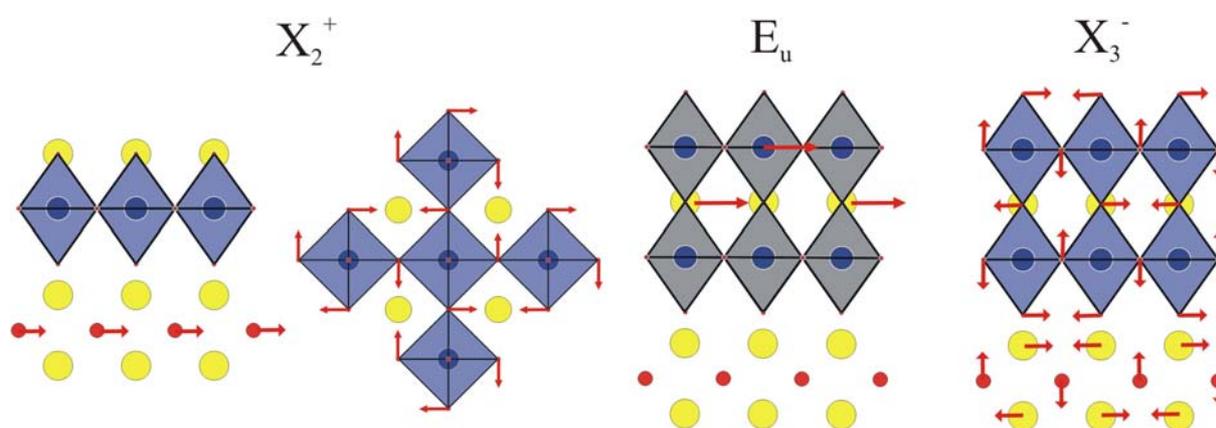
**Figure 92** : Evolution des groupes d'espace en fonction des distorsions qui apparaissent dans la phase prototype des phases d'Aurivillius à nombre de couches d'octaèdres pair et modes de phonons associés dans le calcul ab-initio.



**Figure 93** : Evolution des groupes d'espace en fonction des distorsions qui apparaissent dans la phase prototype des phases d'Aurivillius à nombre de couches d'octaèdres impair et modes de phonons associés dans le calcul ab-initio.

En simplifiant, chacune des distorsions structurales observées dans les phases d'Aurivillius à température ambiante (Partie III) peut être reliée à une instabilité structurale (mode) (**Figure 94**). Pour  $m$  pair, par exemple :

- la rotation seule des octaèdres  $[BO_6]$  autour de l'axe  $c$  est associée au mode  $X_3^-$ ,
- la rotation des octaèdres  $[BO_6]$  autour de l'axe  $a$  est en relation avec le mode  $X_2^+$ ,
- le déplacement des cations le long de l'axe polaire  $a$  est corrélé au mode  $E_u$ .



**Figure 94** : Distorsions structurales des phases d'Aurivillius et modes associés pour le cas  $m$  pair (d'après [134]). Les déplacements principaux sont représentés par des flèches rouges.

Ces déformations qui correspondent à des opérations de symétrie irréductibles peuvent être directement associées à l'un des trois sous-groupes possibles de  $I4/mmm$  :

- $m$  pair :  $Amam$ ,  $F2mm$  ou  $Abam$  (**Figure 92**)
- $m$  impair :  $Bmab$ ,  $F2mm$  ou  $Bbab$  (**Figure 93**).

La présence simultanée de ces trois distorsions est observée dans la structure basse température des composés ferroélectriques normaux, avec des amplitudes plus ou moins importantes. Lors de la transition FE-PE, il est attendu que l'un des trois modes associés à ces

déformations, plus instable que les autres (mode mou), disparaisse et conduise à l'obtention d'une phase intermédiaire. Bien que théoriquement possible, il convient d'ores et déjà de noter que la disparition simultanée de ces trois modes constituerait un cas de figure très remarquable dans le domaine des transitions de phases. Si ces déformations disparaissaient simultanément avec la température croissante, la transition FE-PE correspondrait alors au passage direct du groupe  $I4/mmm$  au groupe  $A2_1am$  (ou  $B2cb$ ) ; elle est alors obligatoirement du premier ordre (plusieurs degrés de liberté). En revanche si elles se résorbent les unes après les autres (si la stabilité des modes correspondants est différente), la déformation liée au mode le plus instable apparaît la première (libération d'un seul degré de liberté) et la structure intermédiaire présente l'un des sous-groupes spatiaux liés à ce mode (**Figure 92** et **Figure 93**) ; la transition est alors du second ordre.

Dans le cas de  $SrBi_2Ta_2O_9$  (m pair) les calculs *ab-initio* [134] ont montré que le mode  $X_3^-$  était le moins stable et donc le premier à apparaître lorsque la température diminue. Ce résultat implique donc pour cette phase une transition du deuxième ordre et une phase intermédiaire de groupe spatial  $A_{21}am$  (**Figure 92**).

L'étude des transitions de phases qui fait l'objet de ce chapitre a donc consisté, pour chaque phase d'Aurivillius étudiée :

-d'une part à déterminer la nature de la transition de phase FE-PE (premier ou second ordre) par calorimétrie différentielle à balayage et spectroscopie d'impédance à température et fréquence variables,

-d'autre part à identifier, à l'aide de la thermodiffraction sur échantillon monocristallin, la nature des changements de symétrie afin d'en déduire la séquence des groupes spatiaux intervenant dans la transition FE-PE. Il s'est agi non pas d'affiner des structures cristallines mais de suivre l'évolution, avec la température croissante, de l'intensité des réflexions particulièrement sensibles aux modifications de symétrie.

Des techniques complémentaires, la spectroscopie Raman, la microscopie optique en lumière polarisée et la thermodiffraction sur échantillon pulvérulent qui peuvent renseigner à la fois sur l'ordre de la transition et la symétrie ont également été utilisées.

## 2 - Nature et ordre des transitions de phases

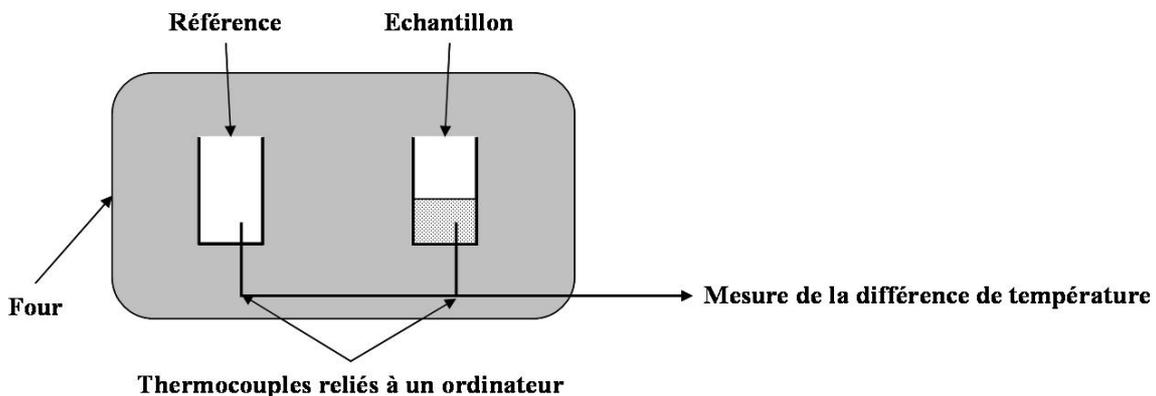
### 2.1 - Calorimétrie différentielle à balayage et spectroscopie d'impédance

En raison de la relative simplicité de leur mise en œuvre ces deux techniques sont souvent utilisées pour mettre en évidence de manière qualitative l'apparition d'une transition de phases au sein d'un composé soumis à une variation de température. Elles sont donc parfaitement appropriées à l'étude des transitions qui caractérisent les matériaux ferroélectriques au cours de leur passage vers l'état paraélectrique et vice-versa.

#### 2.1.1 - La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de quantifier les phénomènes thermiques qui se produisent lors des changements de température d'un échantillon. L'appareillage DSC Q1000 de TA Instruments est utilisé dans le cadre de ce travail. Le montage (*Figure 95*) est constitué de deux creusets. Dans le premier se trouve l'échantillon à analyser, le second est la référence. Un four permet de chauffer les deux récipients jusqu'à 750°C. Leurs supports respectifs sont équipés d'un thermocouple qui relève précisément la température de chacun d'entre eux. L'expérience consiste à mesurer la différence de flux de chaleur qui existe entre l'échantillon et le témoin lors d'une chauffe ou d'un refroidissement linéaire. Ces différences sont les indices de phénomènes endothermiques et exothermiques subis par l'échantillon, en particulier lors des transitions de phases comme la cristallisation, la fusion et les modifications structurales.

Par rapport à l'analyse thermique différentielle, les appareillages de calorimétrie différentielle à balayage sont calibrés à l'aide d'échantillons standards (températures et chaleurs de fusion), ce qui permet le cas échéant de quantifier les phénomènes thermiques mis en évidence.



**Figure 95** : Schéma du montage de calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Les signatures thermiques des diverses transitions de phases sont différentes. Une transition de premier ordre va donner un pic endothermique à la montée en température et exothermique lors de la descente. Une transition de deuxième ordre donnera quant à elle, soit un accident de ligne de base, soit aucune réponse.

### 2.1.2 - Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance en fonction de la température, en donnant facilement accès à la permittivité et aux pertes diélectriques, est souvent utilisée pour appréhender les phénomènes associés aux divers comportements thermiques des matériaux diélectriques. C'est en particulier le cas de détermination des températures de transition et du type de comportement (normal ou relaxeur) des composés ferroélectriques. Elles permettent par ailleurs d'obtenir une information sur l'ordre de la transition (premier ou deuxième ordre). En effet, pour un composé ferroélectrique, la courbe de permittivité diélectrique n'a pas la même forme suivant l'ordre de la transition. Une représentation utile pour définir l'ordre est le tracé de la courbe  $1/\varepsilon=f(T)$ . Le rapport des pentes avant et après la transition, la présence d'une discontinuité, la valeur de la température de Curie Weiss  $T_0$  par rapport à  $T_C$ , sont caractéristiques du type de transition. Les deux schémas théoriques correspondant aux différents cas sont rappelés dans la première partie.

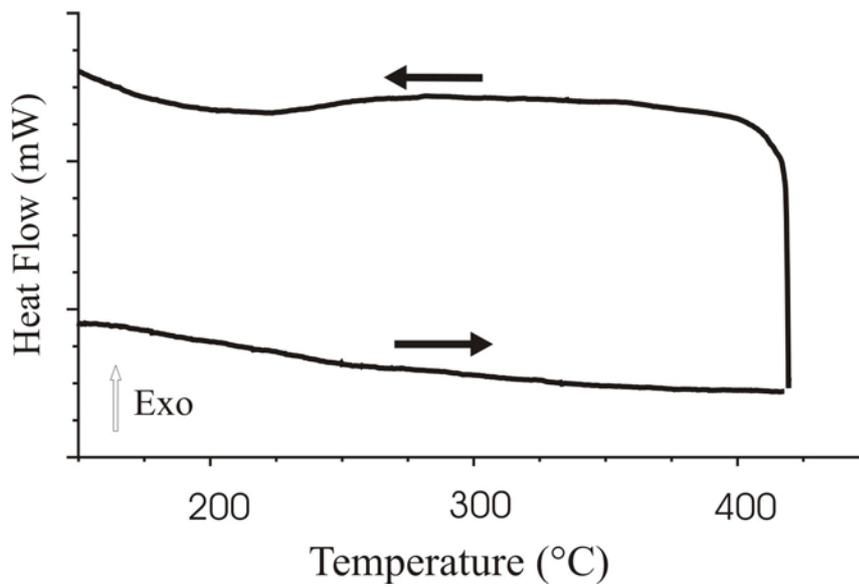
La spectroscopie d'impédance consiste à mesurer la réponse d'un matériau diélectrique à l'application d'un champ alternatif de fréquence variable. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance Hewlett-Packard HP 4194A. Celles-ci reviennent à appliquer à l'échantillon, qui se comporte comme un condensateur plan, une tension alternative de faible amplitude ( $\approx 20\text{mV}$ ). Le courant correspondant est mesuré, et l'impédance en est déduite à différentes fréquences. Un calculateur intégré à l'analyseur permet d'obtenir les valeurs de la capacité de l'échantillon et donc de la permittivité. Les mesures en fonction de la température sont faites pour des fréquences variant entre 100Hz et 1MHz.

Les échantillons pulvérulents sont compactés puis densifiés. Les pastilles sont ensuite polies et métallisées à l'aide de laque d'argent ou de platine. Un recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes fixe la métallisation.

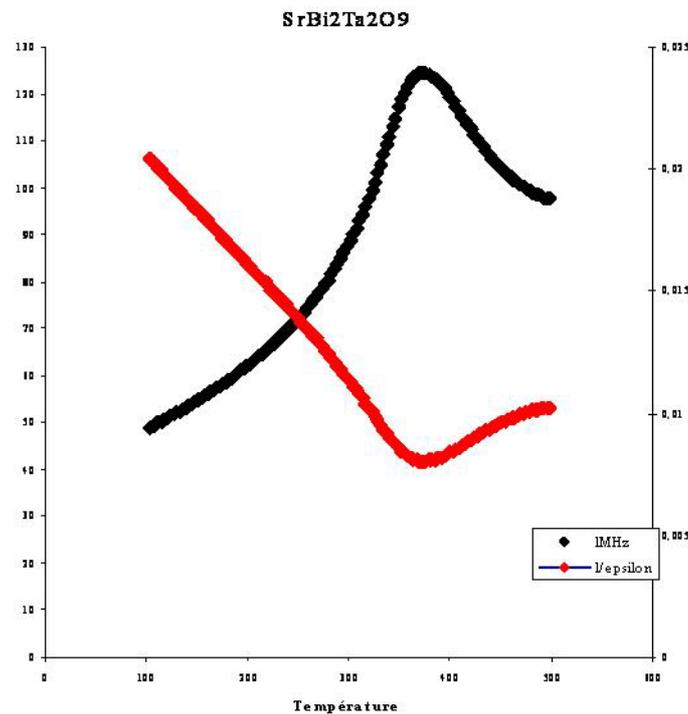
## 2.2 - Résultats

### 2.2.1 - $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , deux termes simples connus

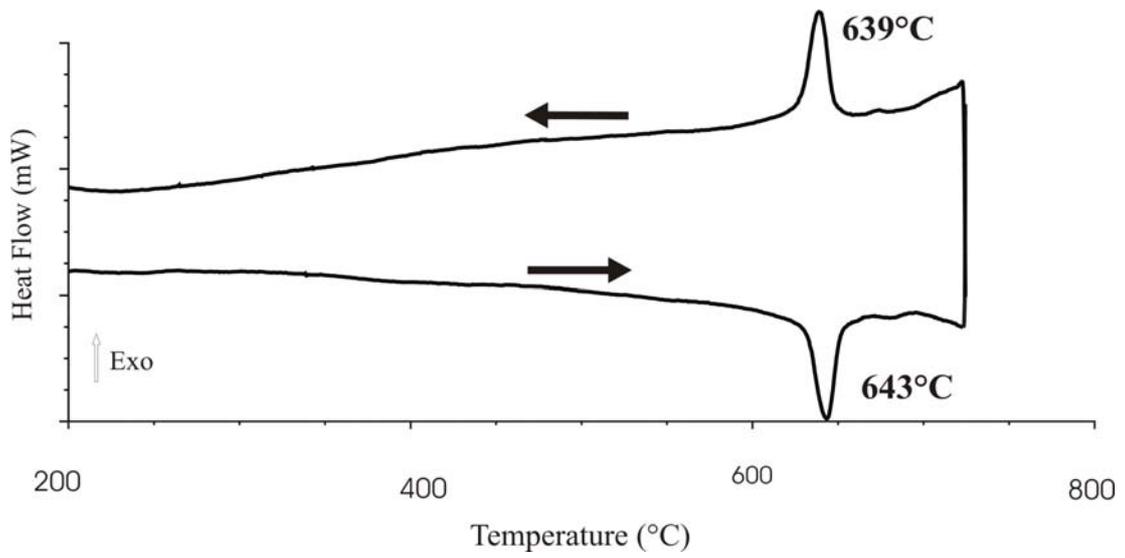
Deux composés "test",  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ont été utilisés comme référence. D'après la littérature,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  présente une transition de type second ordre [132] alors que  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  est caractérisé par une transition du premier ordre [30, 141]. Les résultats des mesures DSC et diélectriques effectuées sur des échantillons pulvérulents de ces deux phases sont donnés, **Figure 96**, **Figure 97** pour  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  et **Figure 98**, **Figure 99** pour  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Comme prévu, la courbe DSC du composé  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  ne comporte aucun pic, ce qui va bien dans le sens d'une transition continue, tandis que la courbe DSC de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  présente un pic fin et exothermique au voisinage de  $640^\circ\text{C}$ . Ce type de pic est bien caractéristique d'une transition du premier ordre.



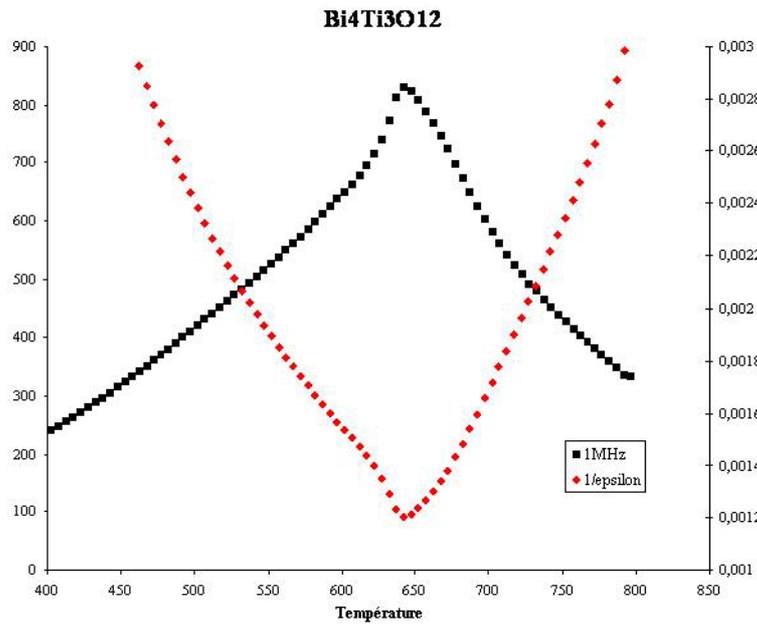
**Figure 96** : Mesure de DSC de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . La courbe ne présente aucun pic pouvant être attribué à une transition de premier ordre.



**Figure 97** :  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  : évolution thermique de la permittivité à 1MHz (noir) et de son inverse (rouge).



**Figure 98 :** *Mesure de DSC de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Le pic présent à 639-643°C caractérise une transition de phase du premier ordre.*



**Figure 99 :**  *$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  : évolution thermique de la permittivité à 1MHz (noir) et de son inverse (rouge).*

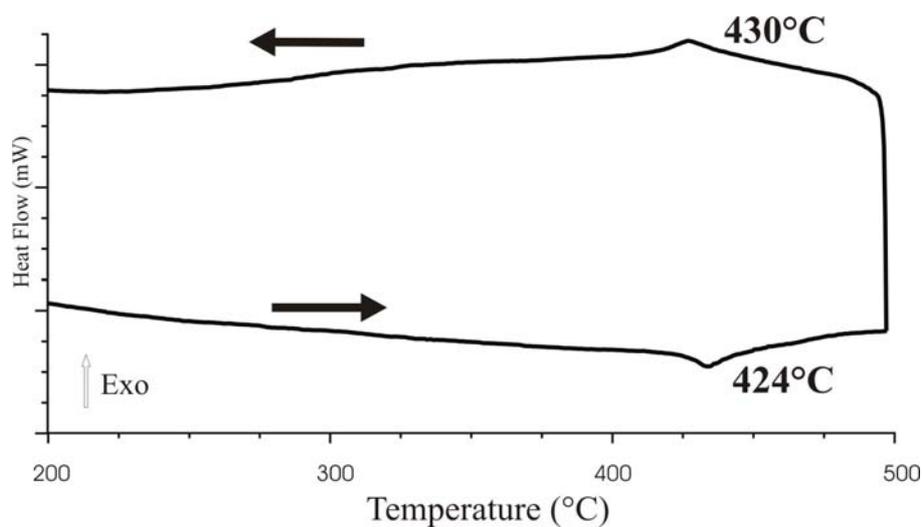
Comme cela a déjà été indiqué pour la plupart des phases d'Aurivillius, les mesures diélectriques pour ces deux phases mettent en évidence des phénomènes de conductivité à haute température et des anomalies aux basses fréquences. Aussi, la caractérisation de l'ordre des transitions a été faite à l'aide de données de bonne qualité mesurées à la fréquence de 1MHz. Les courbes  $\varepsilon=f(T)$  et  $1/\varepsilon=f(T)$  obtenues pour chacun des composés sont reportées sur le même graphique (**Figure 97** et **Figure 99**). L'allure ainsi que le rapport des pentes avant et après la transition sont proches des valeurs théoriques annoncées dans la Partie I. Pour  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  la valeur expérimentale (-2,3) est proche de la valeur théorique (-2) qui caractérise une transition du deuxième ordre. Le rapport des pentes dans le cas de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (-4) est égal à celui attendu pour une transition de premier ordre.

Cette investigation couplée de l'ordre des transitions a été poursuivie sur les phases suivantes :

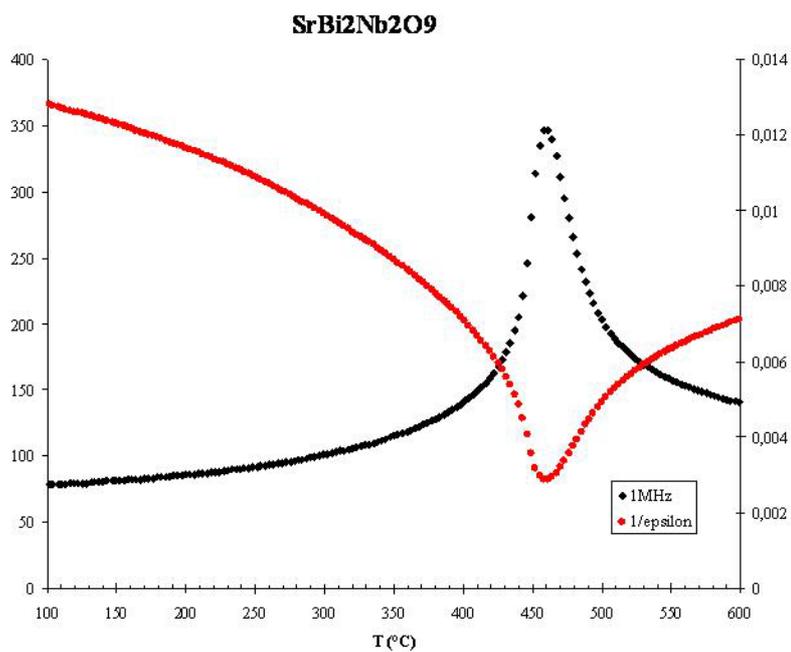
- $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  pour comparaison avec  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  (**Figure 100** et **Figure 101**),
- $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , composé au comportement relaxeur (**Figure 104**, **Figure 102** et **Figure 103**),
- Les termes de la série de composés à base de plomb dont les structures ont été affinées dans la partie précédente (**Figure 105**).

### 2.2.2 - $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , un composé ferroélectrique normal

A la différence de celle de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , la courbe DSC de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  présente un pic réversible à 424°C à température croissante et 430°C à température décroissante qui correspondrait à la température de transition en accord avec la littérature [142]. Ce pic, d'intensité faible, serait donc la signature d'une transition de phases du premier ordre. Les mesures de spectroscopie d'impédance (**Figure 101**) mettent également en évidence un comportement de type transition du premier ordre, avec un rapport des pentes avant et après transition de (-4,2), bien que les courbes obtenues soient moins proches du modèle théorique que celles du composé  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .



**Figure 100** : Mesure de DSC de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Un pic de faible intensité à 424-430°C, signe d'une transition de premier ordre, apparaît seul sur cette courbe.

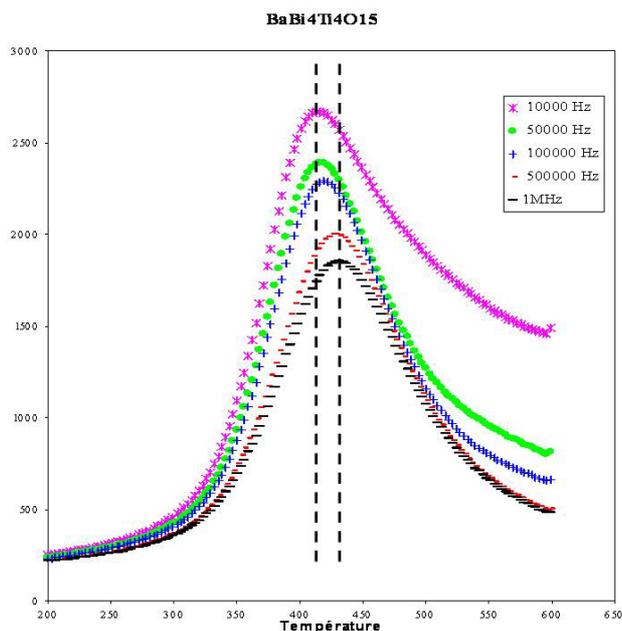


**Figure 101** :  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  : évolution thermique de la permittivité à 1MHz (noir) et de son inverse (rouge).

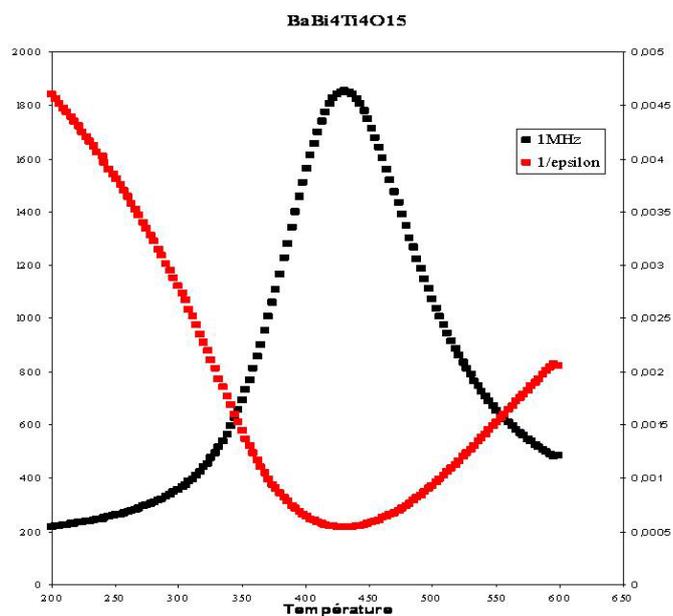
### 2.2.3 - BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>, un composé relaxeur

La permittivité de BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> présente un maximum dans la plage 410-420°C (**Figure 102**). La température de ce maximum qui augmente avec la fréquence de mesure, permet d'attribuer à ce composé un comportement de type « relaxeur ». Comme dans la plupart des relaxeurs connus, la transition de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique se manifeste par une transition diffuse. L'évolution de la permittivité (à 1 MHz) et de son inverse en fonction de la température (**Figure 103**) plaident en faveur d'une transition de type deuxième ordre (rapport des pentes avant et après la transition égal à (-2,1)).

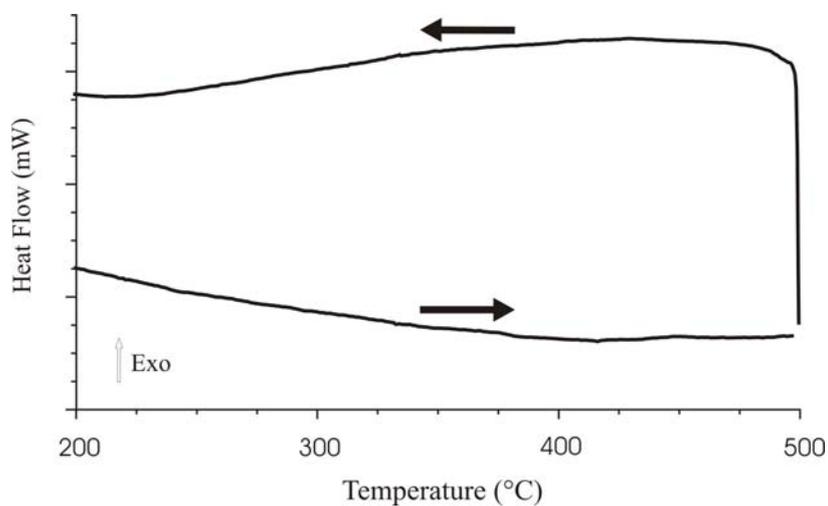
La courbe DSC, semblable à celle obtenue pour SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, ne présente aucun accident visible dans le domaine de température correspondant (**Figure 104**), ce qui corrobore l'hypothèse de la transition de phases du deuxième ordre pour ce composé.



**Figure 102** : BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> : évolution thermique de la permittivité à diverses fréquences.



**Figure 103 :** *BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> : évolution thermique de la permittivité à 1MHz (noir) et de son inverse (rouge).*



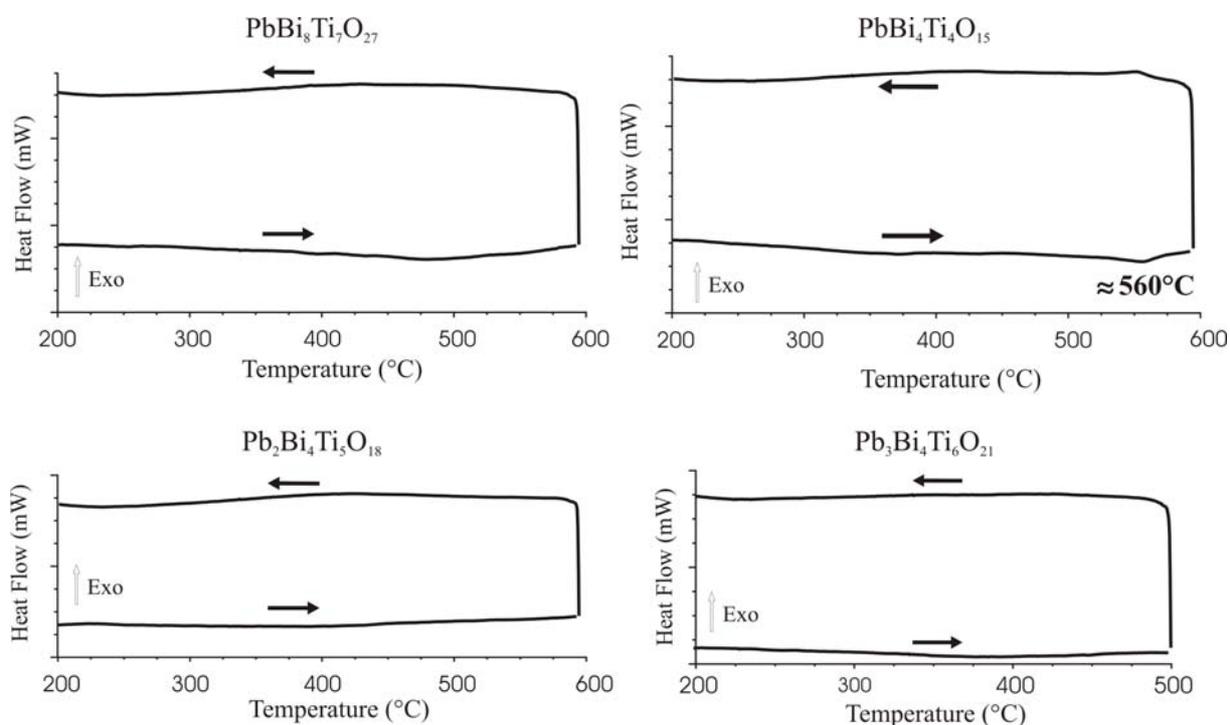
**Figure 104 :** *Mesure de DSC de BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>. Ce composé relaxeur ne présente pas de pic visible à la température de transition (vers 400°C).*

## 2.2.4 - Composés du pseudo binaire $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$

Les résultats obtenus pour ces composés sont présentés par valeur croissante du taux de plomb contenu dans les structures :  $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ ,  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  et  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ .

Les mesures de permittivité diélectrique (cf. Partie III, **Figure 62**) donnent les valeurs des températures de transition de ces phases. Elles décroissent de 600 à 250°C lorsque le taux en plomb augmente. L'allure des courbes relatives à  $\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$  et à  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  permet de leur attribuer un caractère ferroélectrique de type classique, avec des températures de Curie  $T_C$  élevées (600 et 550°C respectivement). Au contraire, dans le cas de  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  et  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ , elles sont plutôt de type relaxeur.

Les résultats des mesures calorimétriques réalisées sur ces composés sont donnés à la **Figure 105**.



**Figure 105** : Mesures de DSC des composés du pseudo binaire  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$ .

Après analyse des résultats, il ressort que seule la phase  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  présente un phénomène thermique réversible de faible intensité, au voisinage de la température de Curie, qui peut être imputable à une transition du premier ordre. Les courbes DSC obtenues pour les trois autres composés ne mettent en évidence aucun phénomène thermique significatif.

### 2.3 - Conclusion

Par association de deux techniques, DSC et spectroscopie d'impédance, il a été possible de proposer une distinction des composés étudiés en fonction de la nature des transitions de phase qu'ils présentent en fonction de la température : transition du deuxième ordre pour  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  et  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ , transition du premier ordre, franche pour  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , peu marquée pour  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  et  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ . Il apparaît ainsi clairement que la transition FE-PE dans les phases d'Aurivillius s'effectue de façon diverse selon les composés bien que tous présentent une très forte similitude structurale.

Les mesures diélectriques ont permis en outre de caractériser le comportement diélectrique des composés. Ceux-ci présentent tous un caractère ferroélectrique normal, à l'exception de  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$  et  $\text{Pb}_3\text{Bi}_4\text{Ti}_6\text{O}_{21}$ , dont la transition large et la dépendance en fréquence de la température du maximum de permittivité traduisent un comportement de type relaxeur.

Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

- La transition FE-PE des phases d'Aurivillius peut être du premier ordre ou du deuxième en fonction de la nature et de la « force » respective des déformations de la structure à température ambiante induites par leurs compositions chimiques.
- En revanche, les composés relaxeurs semblent toujours caractérisés par une transition de phases du deuxième ordre, ce qui devrait conduire à l'apparition d'une phase intermédiaire au cours de la transition. Rappelons toutefois que le cas des composés relaxeurs est particulier dans la mesure où, d'une part, leurs structures ne sont que très peu déformées par rapport à celles des phases

prototypes et que, d'autre part, le mécanisme de relaxation diélectrique procède de l'existence de fluctuations locales de composition et, vraisemblablement aussi, de symétrie. Il devient dès lors très difficile d'envisager de pouvoir mettre en évidence « une modification nette » de symétrie dans ces composés inhomogènes à l'échelle nanométrique et qui, du point de vue macroscopique, sont fortement pseudo symétriques.

Dans la suite de ce chapitre, les phases du pseudo binaire  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - \text{PbTiO}_3$  ne seront pas prises en considération, car les résultats obtenus avec celles-ci peuvent toujours se rapporter aux trois cas précédents (relaxeur, ferroélectrique normal avec transition du premier ou deuxième ordre).

### **3 - Etude complémentaire par spectrométrie Raman, microscopie optique et thermodiffraction**

Trois techniques complémentaires, la spectroscopie Raman, la microscopie optique et la thermodiffraction sur échantillon pulvérulent ont également été utilisées. Celles-ci peuvent donner des informations sur l'ordre de la transition et la symétrie, locale ou étendue.

#### **3.1 - Spectroscopie Raman à température variable**

La modification de l'environnement des cations  $\text{Bi}^{3+}$  dans les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , et leur déplacement, sont potentiellement des facteurs critiques dans l'apparition et la stabilisation de la phase ferroélectrique [134]. L'évolution de la longueur des liaisons Bi - O dans ces couches est donc un phénomène intéressant à observer en parallèle avec la transition FE-PE. La spectroscopie Raman, technique bien adaptée pour suivre les modifications de l'ordre local à chaque température, semble à cet égard prometteuse.

Par l'interaction d'une onde incidente fournie par un laser avec les liaisons interatomiques, celles-ci sont excitées selon certains modes, dits modes actifs, caractéristiques des mouvements des atomes les uns par rapport aux autres. Le détecteur capte alors l'intensité

de la réponse de la liaison en fonction de la fréquence. Le matériel utilisé ici est un spectromètre Jobin Yvon 64000 utilisant la raie 514,5 nm de l'argon. Sa résolution spectrale est de  $2 \text{ cm}^{-1}$  et la durée d'acquisition des spectres de 100 s, pour un domaine allant de 10 à  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Les composés étudiés nécessitent un examen attentif des domaines de nombre d'onde faible. Les travaux précédents [143, 144] ont en effet reporté le domaine  $0 - 50 \text{ cm}^{-1}$  comme étant le plus sensible aux transformations de structure qui ont lieu lors de la transition FE-PE.

### 3.1.1 - Résultats

Toutes les phases d'Aurivillius peuvent être modélisées sous la forme d'une structure de type perovskite déficitaire en cations B ; leurs spectres Raman sont donc globalement semblables en théorie [145].

#### *a - Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*

Le composé  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  a été étudié par spectroscopie Raman en température par Kojima *et al.* [143]. Dans cette étude, la disparition d'un mode mou situé aux basses fréquences au passage de la température de transition FE-PE a été reportée.

#### *b - SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> et SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*

Ces deux composés isostructuraux ( $m=2$ ) présentent des spectres Raman similaires et seront donc traités ensemble. Les spectres complets, ainsi que l'agrandissement de la zone à faible nombre d'onde (**Figure 106** et **Figure 107**), ont le même type de raies de vibration. Le calcul théorique à partir du groupe d'espace de ces composés,  $A2_1am$ , prévoit l'existence de 81 modes actifs en Raman ( $21 A_1 + 20 A_2 + 19 B_1 + 22 B_2$ ). En pratique le nombre de raies visibles est beaucoup plus faible, une douzaine tout au plus. Cela vient du recouvrement de modes qui donne naissance à des bandes de vibration larges et de la faible intensité de certains. Globalement, les modes de vibration dus aux anions se situent aux grandes fréquences et ceux des cations aux faibles fréquences. La masse réduite plus importante de ces derniers est responsable de cette disposition particulière.

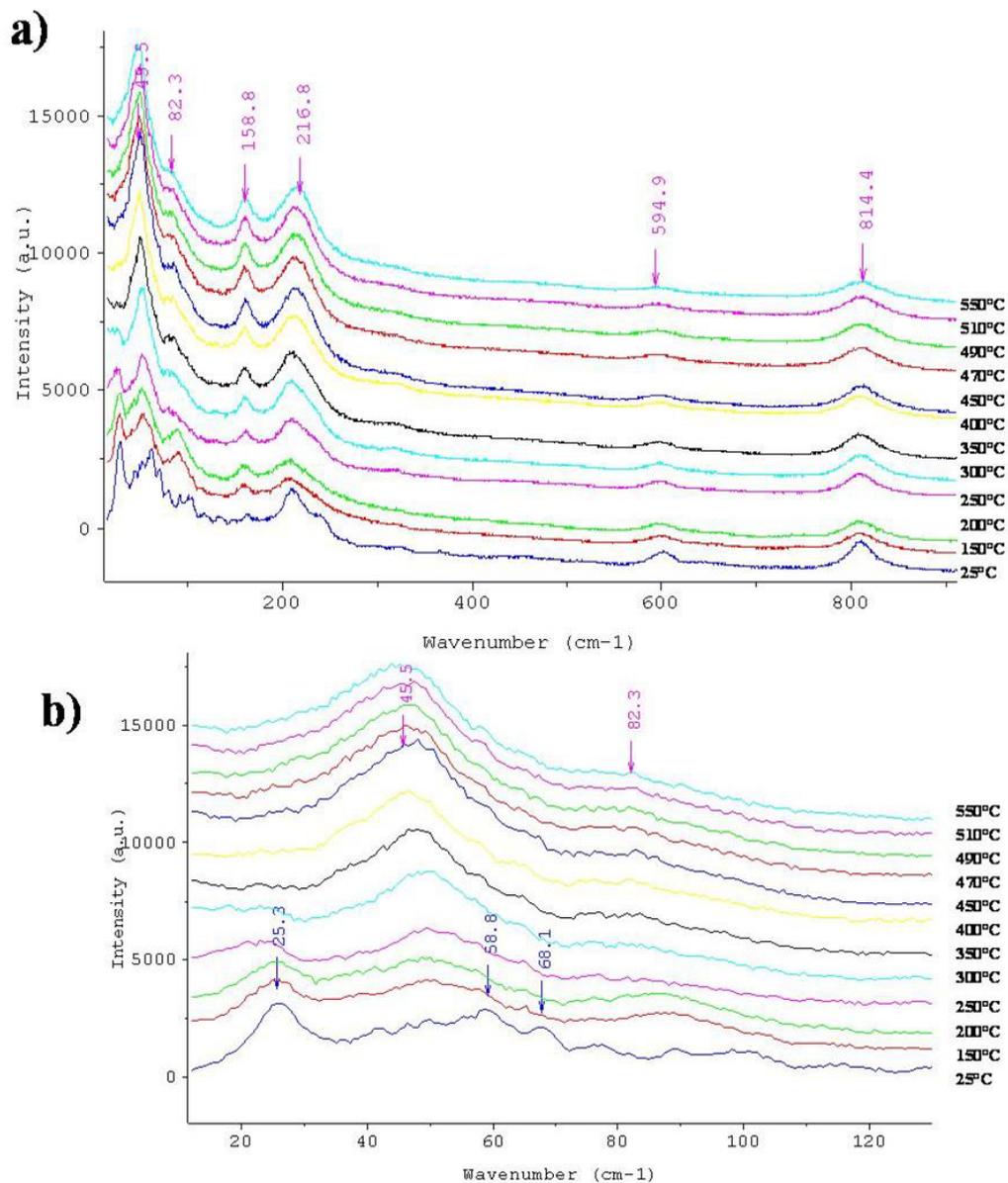
A température ambiante, les principaux modes de vibration visibles dont l'attribution a été faite par Graves *et al.* [146] sont (valeurs de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ) :

- Le mode  $A_{1g}$  à  $835\text{ cm}^{-1}$  produit par les vibrations des octaèdres  $\text{BO}_6$  le long de l'axe d'empilement (stretching),
- Le mode  $B_{2g}$  à  $560\text{ cm}^{-1}$  des vibrations des atomes dans le plan  $xOy$ . Les cations et les anions vibrent en sens opposé,
- Le mode  $A_{1g}$  à  $210\text{ cm}^{-1}$  vient du basculement de la liaison O-A-O des blocs perovskite (bending),
- Le mode  $A_{1g}$  à  $163\text{ cm}^{-1}$  provient du basculement de la liaison O-B-O (bending),
- Le mode  $A_{1g}$  à  $48\text{ cm}^{-1}$  lié aux vibrations parallèlement à l'axe  $c$  du bismuth des couches fluorine,
- Le mode mou  $A_1$  à  $22\text{ cm}^{-1}$ . Ce mode est associé à une liaison Bi – O.

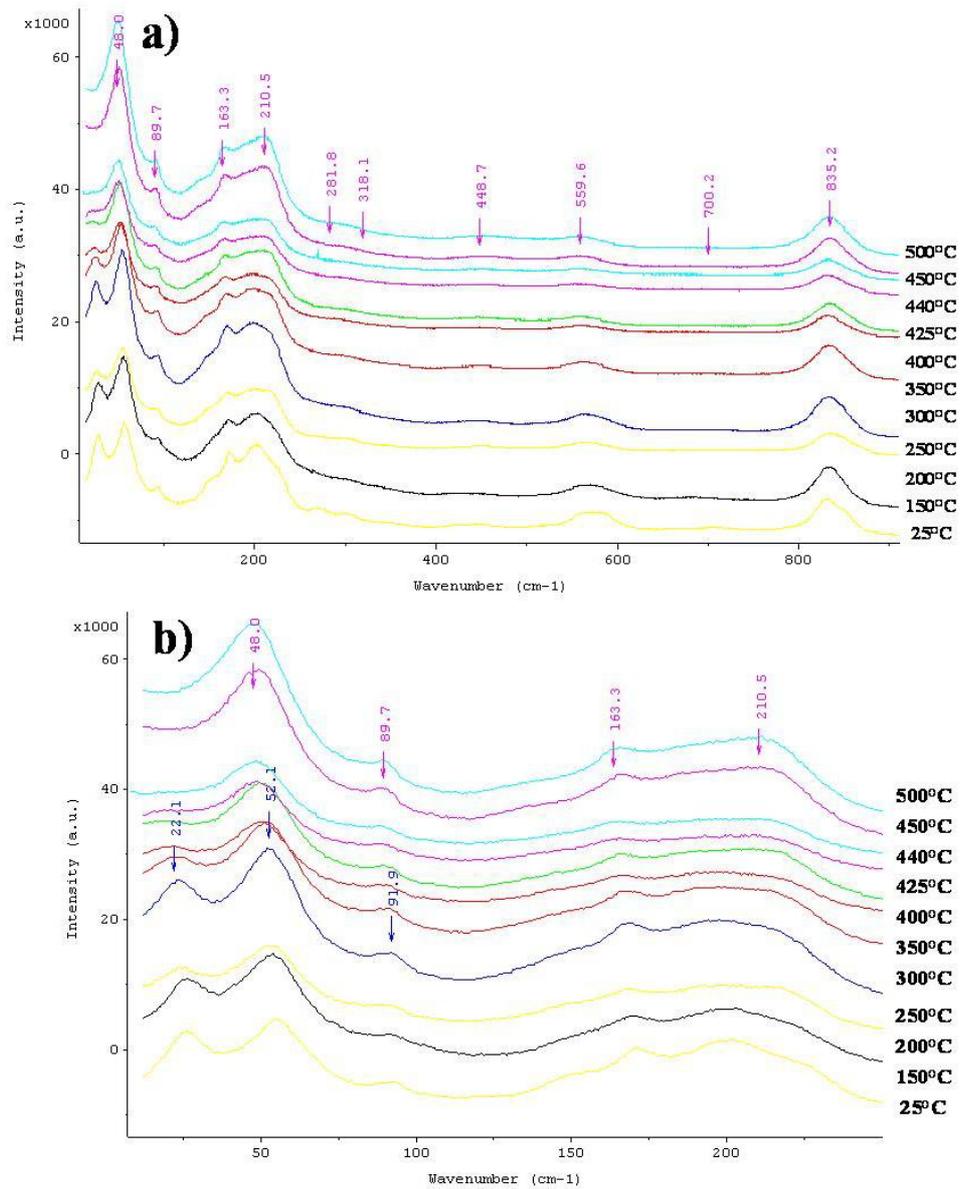
Les bandes de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  sont légèrement décalées par rapport à ces valeurs en raison notamment de la masse molaire plus élevée du tantale qui contribue largement à modifier la réponse des liaisons. Les modes de vibration restent néanmoins les mêmes.

La montée en température induit sur les deux spectres un élargissement des bandes lié à l'augmentation de l'agitation thermique et son rôle sur les constantes de force des liaisons. L'influence sur les bandes situées à basse fréquence est plus complexe. En particulier, le mode mou à  $22\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ( $25\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) voit son intensité diminuer avant de disparaître totalement. La température de la disparition, au-delà de  $425^\circ\text{C}$  pour  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  et au-delà de  $350^\circ\text{C}$  pour  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , correspond à la température de la transition FE-PE de ces deux composés. Rien dans ces spectres ne permet de différencier l'ordre de la transition ou l'existence d'une symétrie intermédiaire. Une modélisation des modes de vibration à partir de la structure a été tentée à l'aide du logiciel LADY (LAttice DYnamics) [147]. Malheureusement, la présence de nombreux modes enchevêtrés ainsi que le nombre important de paramètres non maîtrisés dans la zone des basses fréquences (absence de valeurs

précises pour les constantes de force notamment) a rendu impossible l'identification du mode  $A_1$  qui semble être la signature de la transition FE-PE de ces phases.



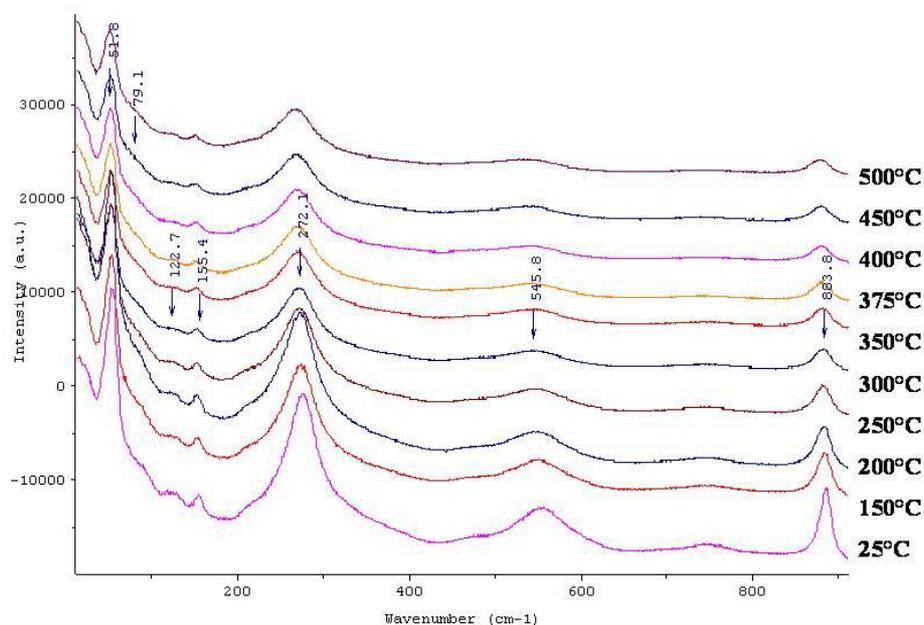
**Figure 106 :** Spectre Raman de  $SrBi_2Ta_2O_9$  en fonction de la température. a) spectre complet, b) balayage aux basses fréquences.



**Figure 107 :** Spectre Raman de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  en fonction de la température. a) spectre complet, b) balayage aux basses fréquences.

*c - BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>*

Le spectre Raman de BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (**Figure 108**) présente de grandes similitudes avec ceux de SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> et SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Cependant, son évolution en fonction de la température est sensiblement différente. En effet, mis à part un élargissement des bandes dû à l'agitation thermique, les spectres ne semblent absolument pas modifiés au cours de la montée en température. La différence essentielle avec les spectres précédents se situe dans le domaine de basse fréquence : le mode mou au voisinage de 20 cm<sup>-1</sup> soit n'existe pas, soit est trop amorti pour être significativement décelable. Dans SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> et SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, la disparition des modes mous au franchissement de la température de Curie avait été liée à la transition de l'état ferroélectrique vers l'état paraélectrique. Ici, l'absence d'un tel mode ou son excessif amortissement est compatible avec une transition de phase de type ordre - désordre. Ceci pourrait être lié à la symétrie pseudo tétragonale du composé et par voie de conséquence au comportement relaxeur du composé : en effet, il semble désormais acquis que dans les phases d'Aurivillius à comportement relaxeur, les couches Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tendent à être plus symétriques que dans les phases ferroélectriques.



**Figure 108** : Spectre Raman de BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> en fonction de la température.

### 3.1.2 - Conclusion

L'utilisation de la spectroscopie Raman en température a permis de relier la transition FE-PE de quelques phases d'Aurivillius avec l'évolution de leurs modes de vibration [148]. Bien que la transition soit clairement identifiée par la disparition du mode mou au voisinage de  $22\text{cm}^{-1}$  du spectre Raman, il n'est pas possible actuellement, par cette technique, d'identifier l'ordre de la transition ni l'existence de phases intermédiaires. De même l'échec de la modélisation pour attribuer le mode mou caractéristique de la transition observé à un mode de vibration particulier est très regrettable car il s'agit là d'un intérêt majeur de la spectroscopie Raman.

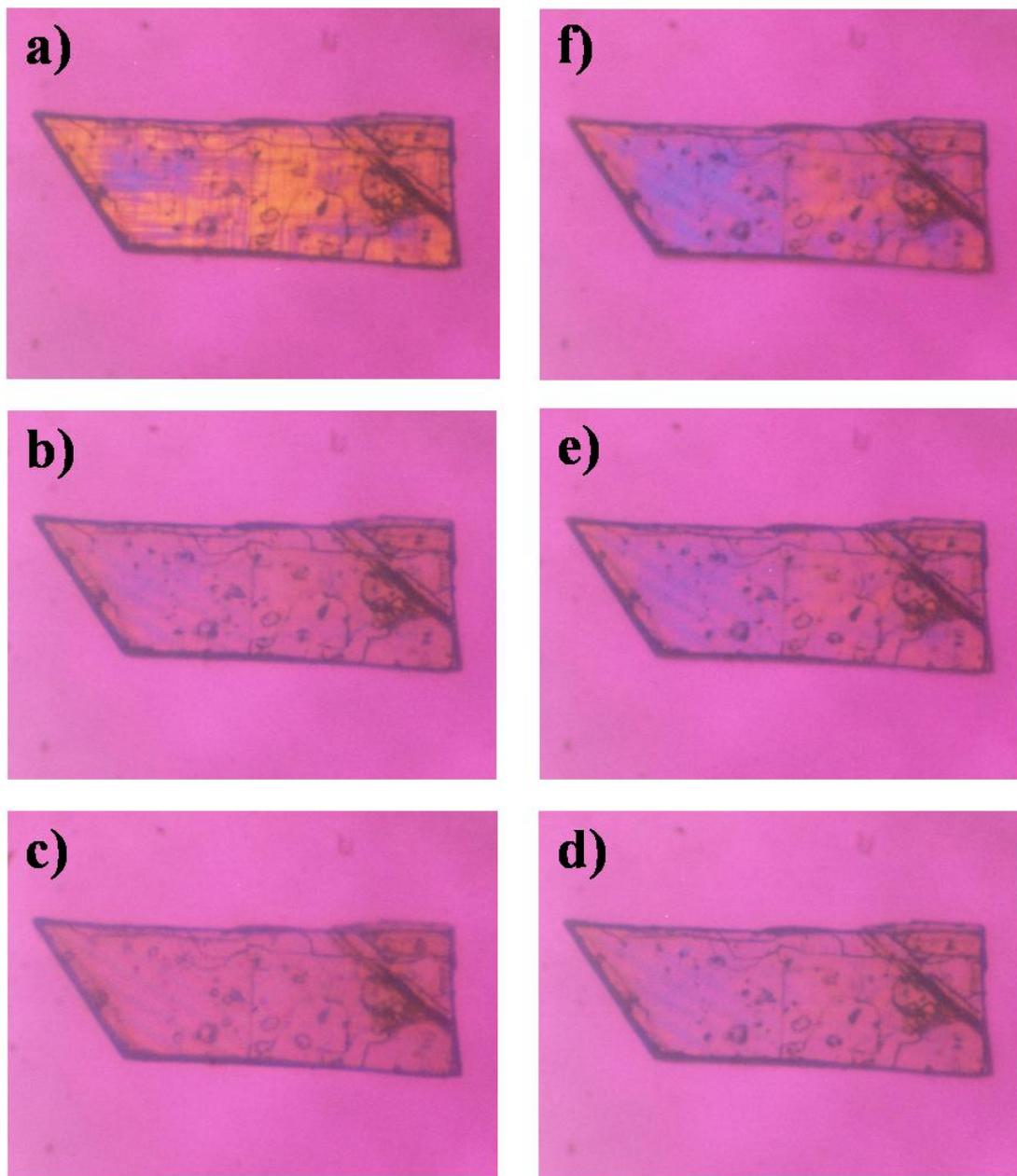
Cependant cette méthode est un outil de discrimination entre les composés ferroélectriques normaux et les relaxeurs ; les composés relaxeurs conservant le même spectre Raman tout au long de la transition FE-PE.

## 3.2 - Microscopie optique en lumière polarisée

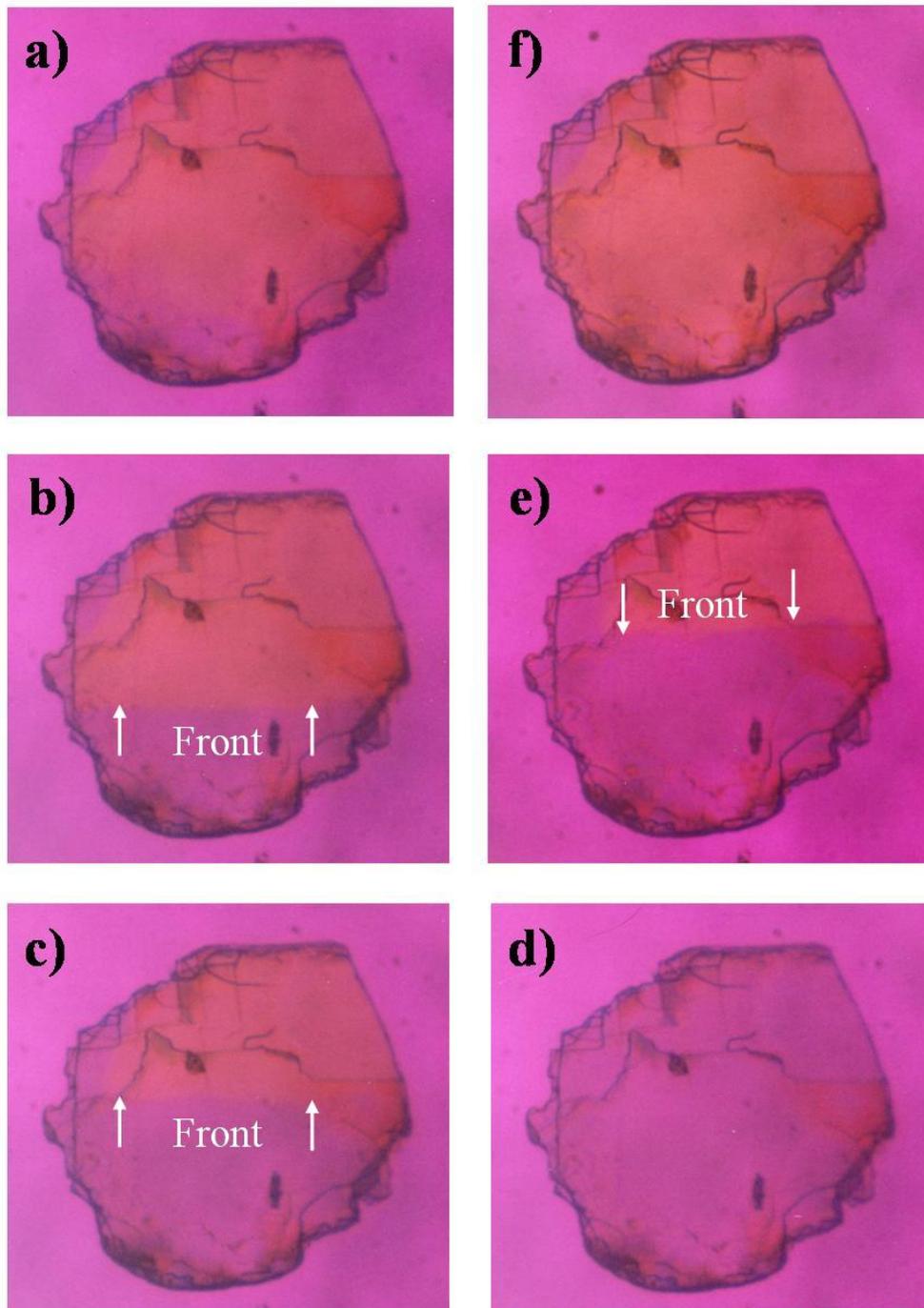
Des cristaux de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [102] ont été observés à l'aide d'un microscope optique en lumière polarisée auquel une platine chauffante a été adaptée pour faire varier la température de l'échantillon. Cette méthode permet, comme il a été expliqué dans la Partie II, de souligner la présence d'une anisotropie des paramètres de maille (a et b dans notre cas). Le phénomène observé à la montée en température correspond donc au passage d'une maille orthorhombique à une maille métriquement tétragonale. A partir de ce moment, la couleur induite par la différence des paramètres de maille disparaît. Le cristal prend alors une teinte neutre qui se confond avec le fond sur lequel il est posé. Des photos prises en cours d'expérience ou une observation directe permettent de mettre en évidence une éventuelle transition de phase et de lui assigner une température.

### 3.2.1 - Résultats

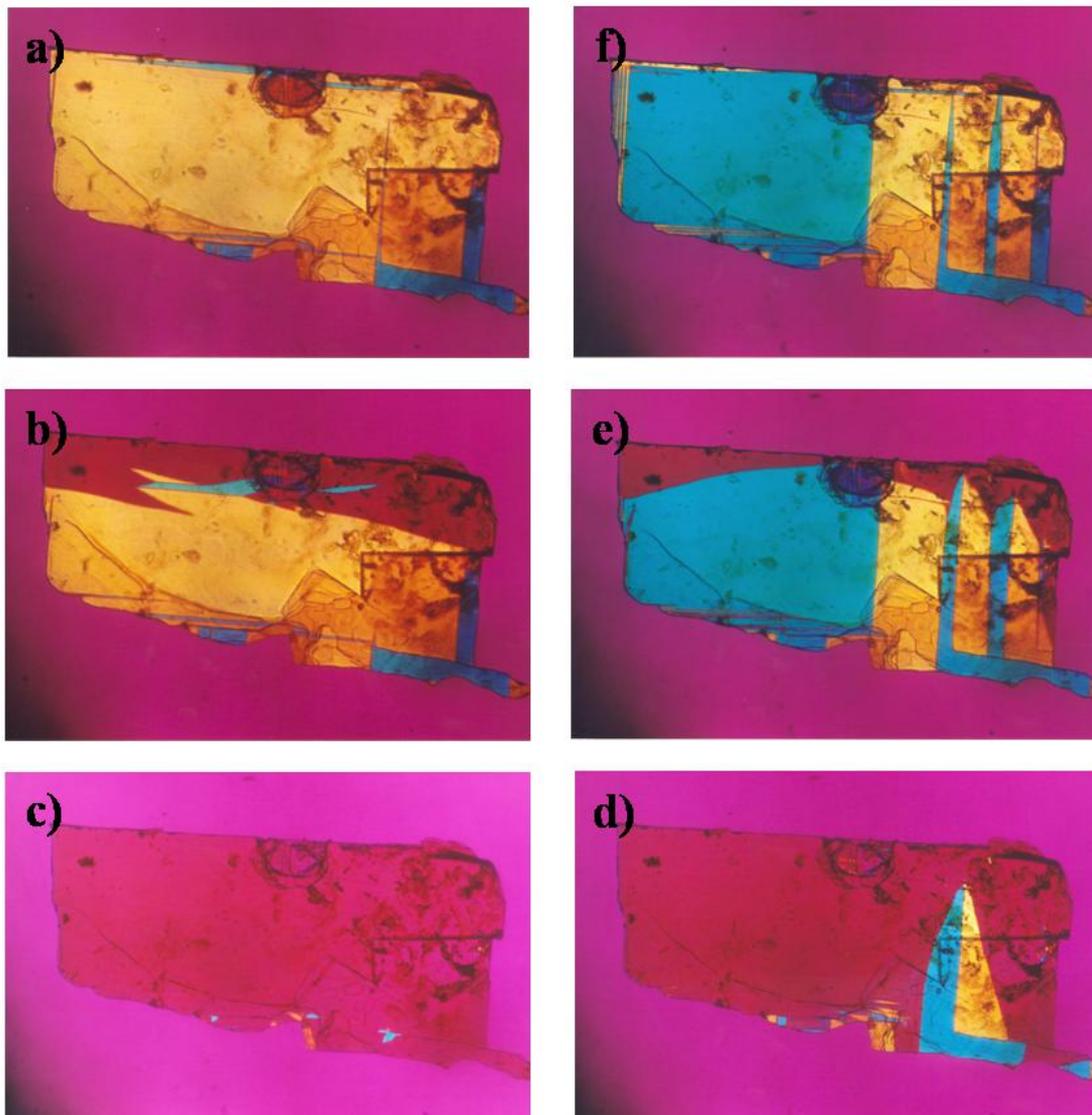
Les *Figure 109*, *Figure 110* et *Figure 111* rassemblent les images obtenues pour des monocristaux de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  prises à température croissante et décroissante de part et d'autre de la transition orthorhombique – tétragonal.



**Figure 109** : Images de microscopie optique en lumière polarisée ( $\lambda/4$ ) d'un monocristal de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  à différentes températures : a)  $400^\circ\text{C}$ , b)  $520^\circ\text{C}$ , c)  $600^\circ\text{C}$ , d)  $500^\circ\text{C}$ , e)  $450^\circ\text{C}$  et f)  $400^\circ\text{C}$ . La disparition des teintes est progressive sur l'ensemble du cristal et intervient sur un intervalle d'une centaine de degrés (entre  $500^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ ) après la transition FE-PE ( $T_c=330^\circ\text{C}$ ).



**Figure 110** : Images de microscopie optique en lumière polarisée ( $\lambda/4$ ) d'un monocristal de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  à différentes températures : a) 480°C, b) 481°C, c) 485°C, d) 489°C, e) 482°C et f) 475°C. La disparition de la teinte se fait selon un front horizontal qui balaye l'ensemble du cristal dans un intervalle de température de quelques degrés seulement (481 – 489°C).



**Figure III :** Images de microscopie optique en lumière polarisée ( $\lambda/4$ ) d'un monocristal de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  à différentes températures : a)  $670^\circ\text{C}$ , b)  $674^\circ\text{C}$ , c)  $676^\circ\text{C}$ , d)  $674^\circ\text{C}$ , e)  $674^\circ\text{C}$  et f)  $670^\circ\text{C}$ . La disparition des teintes des domaines se fait dans un intervalle de température de quelques degrés seulement ( $670 - 676^\circ\text{C}$ ) selon un front de propagation non rectiligne mais réversible. Il est intéressant de remarquer que dans cet échantillon les domaines ont été modifiés de manière importante au moment du refroidissement.

Deux comportements différents ont été observés au moment de la disparition de l'anisotropie dans le plan (**a**, **b**).

Soit la teinte s'efface progressivement et globalement sur l'ensemble du cristal et sur une large plage de température. Les composés à transition du deuxième ordre ( $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , *Figure 109*,  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) réagissent de cette façon.

Soit la disparition est brutale (sur une plage de quelques degrés seulement) et sous la forme d'une "onde" qui progresse d'un bord à l'autre du cristal. Ce phénomène apparaît plutôt dans les composés à transition de phase du premier ordre ( $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , *Figure 110* et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , *Figure 111*).

Les températures de disparition de l'anisotropie mesurées ( $480\pm 5^\circ\text{C}$  pour  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $670\pm 5^\circ\text{C}$  pour  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $600\pm 5^\circ\text{C}$  pour  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) confirment bien que, dans le dernier cas, le composé passe par une étape paraélectrique mais toujours orthorhombique. En effet, mis en perspective avec les températures de Curie de ces composés, ces résultats permettent de déceler un léger décalage de valeur si la transition est du premier ordre, mais la différence de température est beaucoup plus importante (de l'ordre de  $200^\circ\text{C}$ ) pour la transition de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . Cet écart important plaide en faveur de l'existence d'un composé à la métrique orthorhombique après la transition FE-PE.

La microscopie optique en lumière polarisée permet de connaître, à une température donnée, l'existence ou non d'une anisotropie des paramètres de maille. Ainsi, le passage d'une maille orthorhombique à une maille métriquement tétragonale avec l'augmentation de température peut être caractérisé très aisément. Elle est également un outil intéressant pour déterminer l'ordre des transitions de phases. En revanche cette technique ne permet pas de conclure quand à la symétrie réelle de la maille et le passage au groupe d'espace  $I4/mmm$ .

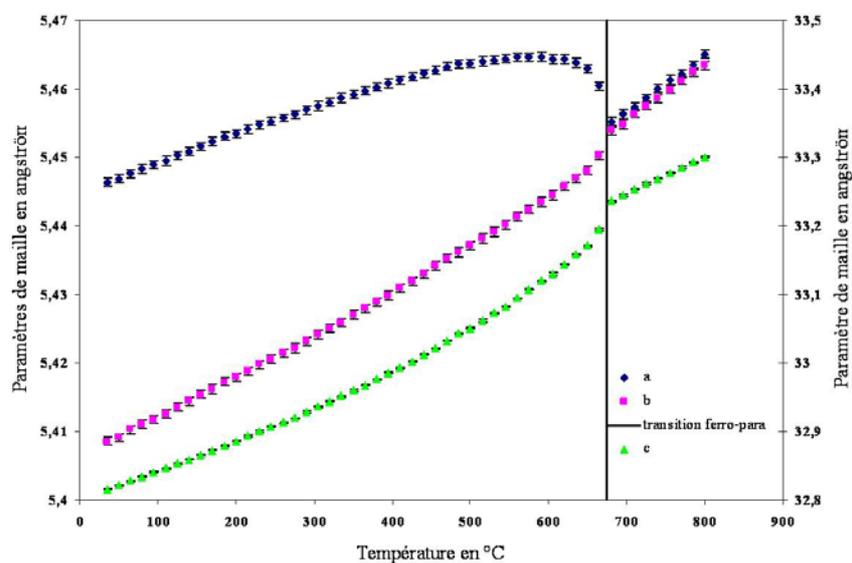
Cette étude valide les résultats obtenus précédemment par les autres techniques (DSC et mesures diélectriques), mais ne permet pas de différencier les ferroélectriques normaux des relaxeurs.

### 3.2.2 - Comparaison avec la thermodiffraction sur poudre

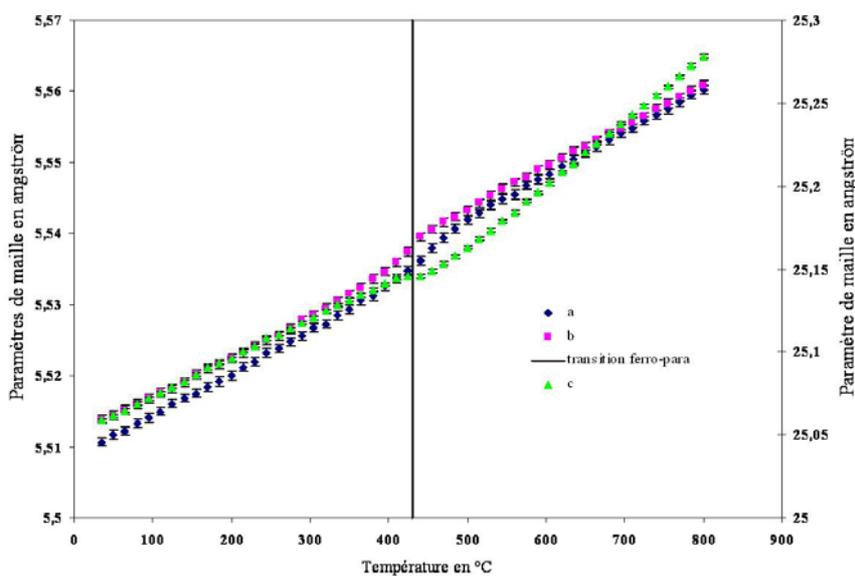
Les modifications de métrique de la maille peuvent être également suivies par l'affinement des paramètres cristallins à partir des données obtenues par thermodiffraction des rayons X. Les acquisitions ont été réalisées par Pascal Roussel à l'ENSCL (Villeneuve d'Ascq) et les paramètres de maille calculés par affinement global du diagramme de diffraction à chaque température à l'aide du logiciel Jana2000 [101]. A titre d'exemples, l'évolution des paramètres en fonction de la température obtenue par cette méthode est donnée aux *Figure 112* et *Figure 113* pour des échantillons pulvérulents de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  respectivement. Compte tenu des écarts types obtenus sur les différents paramètres, des conclusions peuvent être tirées de l'observation de ces courbes.

Pour  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , l'évolution brutale des paramètres au voisinage de la température de Curie  $T_C=675^\circ\text{C}$  se superpose avec la valeur proposée par Smolenskii [103] et se traduit par la décroissance brutale du paramètre  $a$  associée à une nette augmentation de  $b$  et de  $c$ . Elle est caractéristique d'une transition du premier ordre (discontinue) associée à un changement de métrique orthorhombique  $\rightarrow$  tétragonale. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu par microscopie optique (transition du premier ordre et  $a = b$  au dessus de  $670^\circ\text{C}$ ). Pour  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  les conclusions sont beaucoup moins nettes. Au voisinage de la température de Curie matérialisée par un trait vertical sur les figures ( $T_C=430^\circ\text{C}$  [103]), la courbe correspondant à l'évolution du paramètre  $c$  présente un point d'inflexion similaire à ce qui observé pour  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Ce comportement demanderait à être confirmé sur d'autres composés car elle pourrait constituer une signature « cristallographique » intéressante de la transition FE-PE. Par contre, l'évolution des paramètres  $a$  et  $b$ , censée caractériser la transition orthorhombique – tétragonal est difficile à apprécier, les valeurs étant proches dès la température ambiante. Il n'est pas non plus raisonnablement possible de conclure sur l'ordre de la transition

En ce sens la microscopie optique en lumière polarisée semble être plus appropriée que la thermodiffraction pour l'étude des transitions dans les phases d'Aurivillius dans la mesure où elle est très facile d'utilisation. En outre elle renseigne également sur l'ordre de la transition. En revanche, les échantillons pour lesquels il n'est pas possible d'obtenir des monocristaux doivent impérativement passer par la thermodiffraction pour être caractérisés.



**Figure 112** : Evolution thermique des paramètres de maille de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (poudre). Les barres d'erreurs des paramètres sont portées sur la figure et la température de transition orthorhombique – tétragonal est de 675  $^{\circ}\text{C}$ .



**Figure 113** : Evolution thermique des paramètres de maille de  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (poudre). Les barres d'erreurs des paramètres sont portées sur la figure et la température de transition orthorhombique – tétragonal est voisine de 480  $^{\circ}\text{C}$ .

## **4 - Caractérisation des changements de symétrie au cours d'une transition de phase**

Toutes les techniques utilisées précédemment ne permettent pas, prises individuellement, de caractériser pleinement les changements de phases par modification de symétrie, à savoir identifier la nature continue ou discontinue de la transition, l'existence de phases intermédiaire et, le cas échéant, leur structure. A ce jour, toutes les études fines consacrées à ce sujet ont été effectuées sur des échantillons pulvérulents en fonction de la température sur « grands instruments » (RX synchrotron ou Neutrons thermiques). L'alternative offerte par ces études sur échantillons pulvérulents est, soit un affinement de structure par la méthode de Rietveld, soit un examen de l'évolution de l'intensité de certains pics de diffraction. Il n'est pas aisé de distinguer les groupes  $A_{21}am$  et  $A_{21}am$  par ces techniques expérimentales. Comme a pu le montrer l'étude comparée des composés  $CaBi_4Ti_4O_{15}$  et  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  [149] ou encore le cas de  $Bi_4Ti_3O_{12}$  [38], seul l'examen d'échantillons monocristallins que ce soit par diffraction de rayons X ou de neutrons (ou par diffraction électronique pour des informations d'ordre qualitatives) permettent d'analyser finement les problèmes structuraux et répondre concrètement aux problèmes de symétrie dans ces composés.

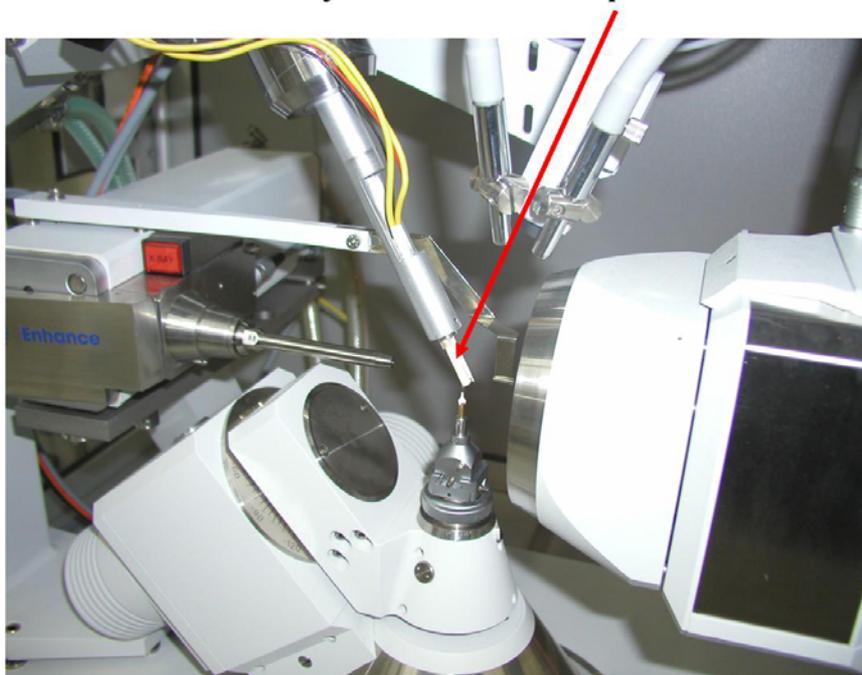
Pour palier aux désavantages présentés par les techniques sur échantillons pulvérulents, une méthode d'investigation sur monocristaux a été utilisée et est présentée dans la suite de ce travail. Elle repose sur l'identification des changements de symétrie lors des transitions de phases dans les composés d'Aurivillius par un suivi de l'évolution de l'intensité des réflexions du diagramme de diffraction au cours de la transition. L'enregistrement des réflexions à différentes températures doit être réalisé à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles pour monocristaux qui est la seule technique de diffraction des rayons X permettant de mesurer les réflexions séparément.

Cette étude a nécessité diverses expériences qui, comme pour tout travail de thèse, n'ont pas été couronnées de succès. Ainsi, l'utilisation d'un montage sur le synchrotron d'Hambourg (DESY) n'a pas permis d'obtenir de résultats positifs y compris sur l'échantillon

« référence »  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ . Cet instrument fonctionne avec une source dont l'intensité fluctue, ce qui impose une correction des intensités collectées en fonction du temps. Ce système est parfaitement adapté aux études structurales en fonction de la température mais ne permet pas la comparaison fine d'intensités collectées à différentes températures. En effet les modifications d'intensité impliquées dans l'analyse qui suit sont faibles en rapport de l'intensité totale diffractée et se sont trouvées être très fortement affectées par les procédures de « normalisation » utilisées sur ce type d'instrument.

Afin de réaliser cette expérience, un montage de diffraction spécifique a été réalisé à l'Université du Pays Basque de Bilbao. Il s'agit d'un diffractomètre quatre cercles utilisant une caméra CCD en tant que détecteur plan. Ce montage présente les mêmes caractéristiques que celui du laboratoire SPCTS de Limoges (Chapitre II) à l'exception du système de mise en température qui consiste en une résistance chauffante et un contrôle de la température (**Figure 114**). Ce dispositif permet d'atteindre une température maximale de 700°C.

#### Système de mise en température de l'échantillon



**Figure 114** : Diffractomètre quatre cercles Oxford Instruments équipé d'une résistance chauffante en forme de fourchette située de part et d'autre de l'échantillon monocristallin.

## 4.1 - Principe de la méthode

Une sélection des réflexions est effectuée sur la base du calcul des facteurs de structure. Globalement, les réflexions d'indices hkl sont séparées en trois catégories distinctes (*Figure 115*) :

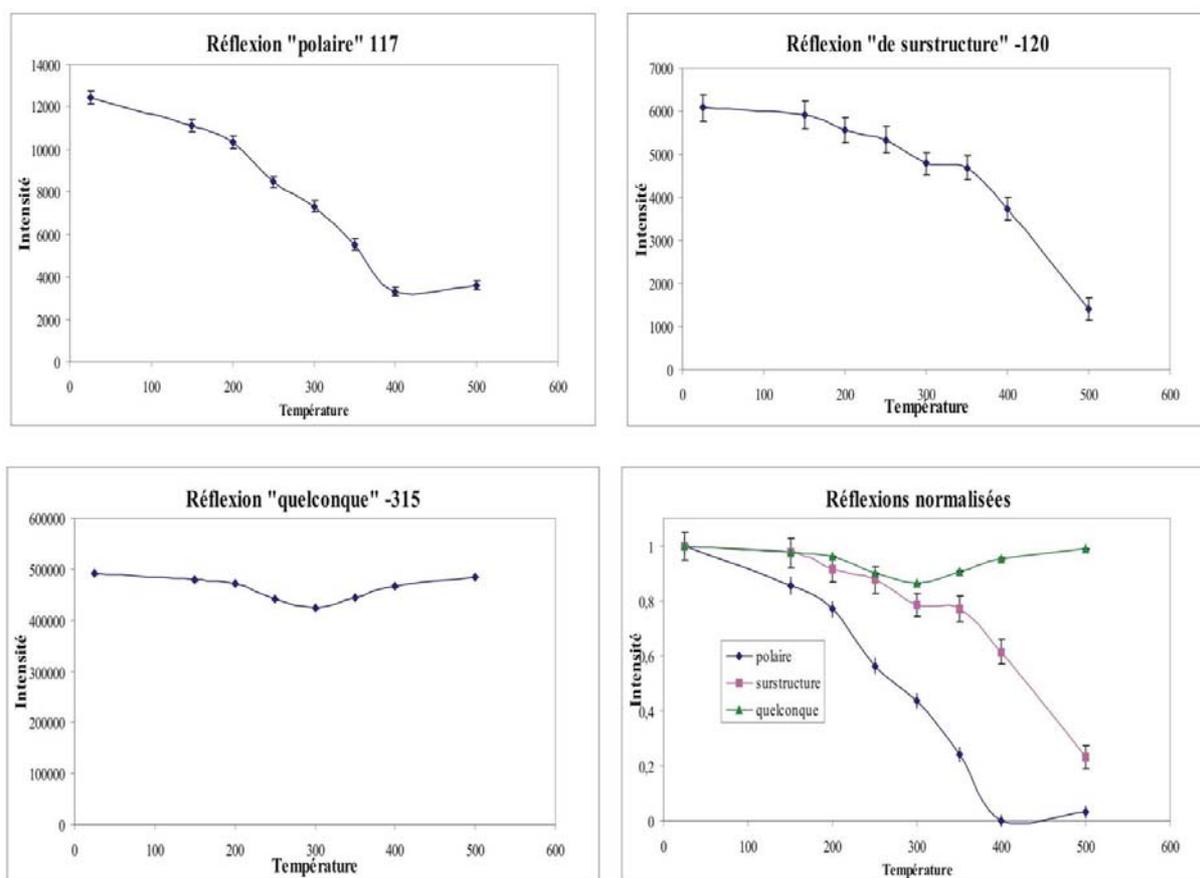
- les réflexions de « surstructure ». Il s'agit ici des réflexions qui mettent en évidence le centrage de la maille élémentaire. Elles sont choisies parmi les réflexions ayant un indice h de parité différente de celle de k et l dans le cas du centrage A, et k de parité différente de h et l pour un centrage B. Lorsque la température augmente, leur intensité diminue jusqu'à ce qu'elles disparaissent totalement, entraînant une modification du mode de réseau qui passe d'un mode base centrée A ou B au mode F (ou I). Le groupe d'espace est alors modifié. L'appellation « surstructure » vient de la nécessité de prendre une maille élémentaire deux fois plus grande pour décrire la structure basse température orthorhombique ( $a_p \cdot \sqrt{2}$ ,  $a_p \cdot \sqrt{2}$ , c) par rapport à la structure prototype haute température tétragonale ( $a_p$ ,  $a_p$ , c).

- les réflexions « polaires ». Elles sont sensibles au déplacement cationique le long de l'axe **a** et donc à la transition ferroélectrique - paraélectrique. Elles sont associées à des indices hkl de même parité. Lors du passage à une phase paraélectrique, l'intensité de ces réflexions diminue puis se stabilise à une valeur  $I_{\min}$  qui ne varie plus lorsque les cations ont atteint leur position idéale. Cependant toutes les réflexions n'ont pas la même sensibilité au phénomène. Lorsque la structure haute température est connue (cas du composé « référence »  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ), un calcul « approximatif » du facteur de structure permet de déterminer à l'avance celles dont la chute d'intensité sera la plus importante au changement de symétrie envisagé. Un examen systématique de l'évolution des intensités permet également, par expérience, de déceler les réflexions « sensibles ».

- les réflexions « quelconques ». Celles-ci ne sont sensibles ni au déplacement polaire, ni au centrage de la maille élémentaire. Leur intensité reste à peu près constante tout au long de l'expérience. Elles ne sont donc pas utilisables pour cette étude, mais peuvent éventuellement servir d'indicateur quant au bon déroulement des acquisitions.

Le principe de cette expérience repose sur l'observation de ces réflexions particulières, caractéristiques des différentes modifications que subit la structure pendant sa transition de phases.

Après la collecte, l'intensité de toutes les réflexions est normalisée (*Figure 115*) puis moyennée au sein de chaque groupe. Les courbes d'évolution de l'intensité des réflexions de « surstructure » et des réflexions « polaires » en fonction de la température permettent de mettre en évidence l'existence ou non d'une phase intermédiaire au cours de la transition et de préciser son domaine d'existence en température. Le mode de réseau de la phase intermédiaire est connu. Pour distinguer la nature du basculement des octaèdres à l'origine du changement de phase (choix entre Amam et Abam pour m pair et Bmab et Bbab pour impair), il faut déterminer les conditions d'extinction qui permettent de les différencier.



*Figure 115 : Exemples de réflexions dans la phase d'Aurivillius SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.*

## 4.2 - Montage du cristal

Les cristaux sont sélectionnés de la même façon que pour une étude structurale classique. Après un premier tri sur microscope optique en lumière polarisée, les monocristaux présentant le moins de domaines de macles possibles sont conservés. Les cristaux de meilleure qualité sont alors collés au bout des capillaires en verre ou en quartz selon la température maximale de la mesure effectuée. La colle utilisée pour cela est un ciment résistant aux hautes températures (Thermokitt de Roth, résistant jusqu'à 1100°C). Cette méthode, relativement aisée à mettre en œuvre, présente toutefois un inconvénient majeur. En effet, le ciment utilisé est cristallisé et les pics de diffraction qui en sont caractéristiques apparaissent et parasitent les résultats obtenus (voir anneaux concentriques sur la strate 2kl *Figure 122*). Afin de remédier à ce problème, un autre système de préparation de l'échantillon a été utilisé en parallèle. Il s'agit d'un capillaire creux et bouché à son extrémité, dans lequel le cristal est placé. Le capillaire est alors rebouché à l'aide de fibre de verre, transparente aux rayons X et ne produisant qu'un signal très diffus (visible sur la *Figure 118*). De cette façon, seul un anneau de diffusion dû à la matière vitreuse est visible en plus des pics de diffraction du cristal. Cependant la fibre de verre, en occultant visuellement le cristal, rend son centrage difficile.

## 4.3 - Collecte des données

Une collecte complète est effectuée préalablement à température ambiante pour vérifier la qualité du cristal et déterminer précisément la matrice d'orientation de ce dernier dans le repère du goniomètre. De façon à limiter la durée de l'expérience et éviter la détérioration du cristal, un enregistrement partiel des données, d'environ une heure, est réalisé pour chaque palier de température (8 à 10 enregistrements sont effectués pour des températures différentes choisies en fonction de la température de Curie du composé). L'expérience complète dure typiquement deux jours en comptant le temps nécessaire à la stabilisation de la température à chaque palier.

La présence du système de mise en température de l'échantillon restreint les mouvements du cristal et ne permet pas une collecte complète des données. Différents essais

préliminaires, effectués sur un monocristal de composition  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , ont permis de conclure qu'un balayage en  $\varphi$  était suffisant pour mesurer un nombre important de réflexions sensibles, tant au déplacement cationique qu'aux rotations des octaèdres  $[\text{BO}_6]$ . Les angles  $\kappa$ ,  $\omega$  et  $\theta$  ont eux aussi été déterminés pour obtenir le maximum de réflexions sensibles en un minimum de temps, une mise en température prolongée de l'échantillon conduisant à la dégradation des intensités (diminution). La stratégie de collecte retenue est la suivante :  $\omega = \kappa = 0^\circ$ ,  $\theta = 20^\circ$ ,  $\varphi = 0^\circ - 140^\circ$ . Cette stratégie est répétée à l'identique à chaque température et, après chaque collecte, la matrice d'orientation est contrôlée pour vérifier que le cristal n'a pas bougé. Pour chaque température, les réflexions sont ainsi collectées dans les mêmes conditions, la zone de l'espace réciproque observée est strictement identique et, le chemin de diffraction étant inchangé, aucune correction d'absorption n'est nécessaire avant de travailler sur les intensités.

Les réflexions collectées sont indexées à partir du groupe d'espace défini à température ambiante et des paramètres de maille du composé. Les réflexions de « surstructure » et « polaires » les plus intenses (entre 10 et 20 réflexions pour chacune des catégories) sont sélectionnées et normalisées, d'une part, pour pouvoir comparer leurs évolutions respectives malgré leurs différences d'intensité et, d'autre part, pour pouvoir les moyennner afin d'obtenir une tendance globale (*Figure 116*).

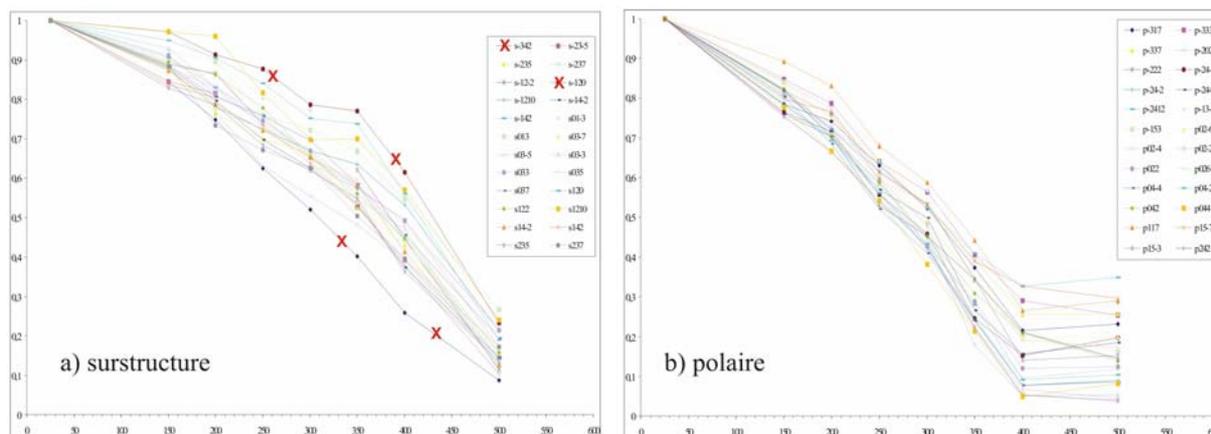
### Réflexions de surstructure

C'est le cas le plus simple à traiter, les intensités variant entre  $I_{\text{max}}$  à température ambiante et  $I_{\text{min}}$ . Chaque intensité mesurée est donc normalisée à l'aide de la relation  $I = I_{\text{mesuré}}/I_{\text{max}}$ . Les courbes peuvent être tracées sur le même graphique. Les intensités normalisées sont alors moyennées à chaque température et tracées.

Remarque : comme on peut le voir pour  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$  (*Figure 119* et *Figure 121*), l'intensité des réflexions de « surstructure » n'est jamais nulle (bruit de la caméra). L'intensité minimum mesurée donne un palier sur les courbes avec  $I_{\text{min}}$  proche de  $\sigma(I)$ .

## Réflexions polaires

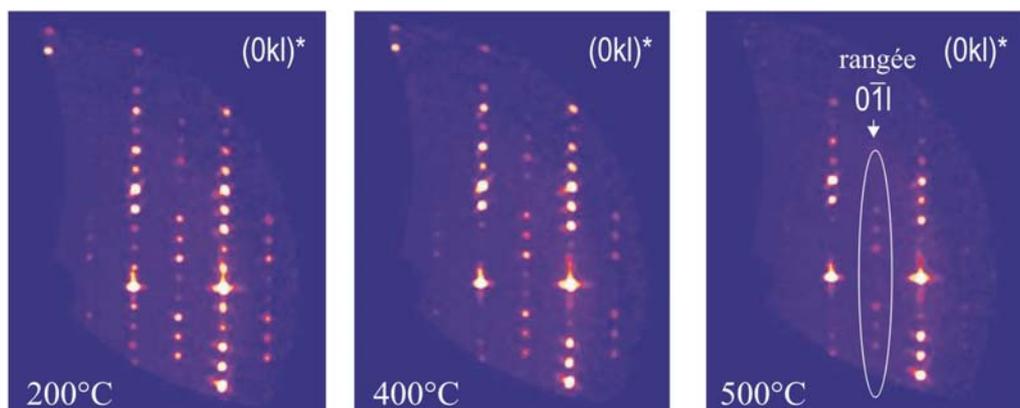
Celles-ci ont leur intensité qui diminue depuis une valeur  $I_{\max}$ , mais l'intensité du palier final est différente pour chaque réflexion. La normalisation se fait donc en suivant la relation  $I=(I_{\text{mesuré}}-I_{\text{min}})/(I_{\text{max}}-I_{\text{min}})$ , puis les réflexions ainsi obtenues sont moyennées à leur tour.



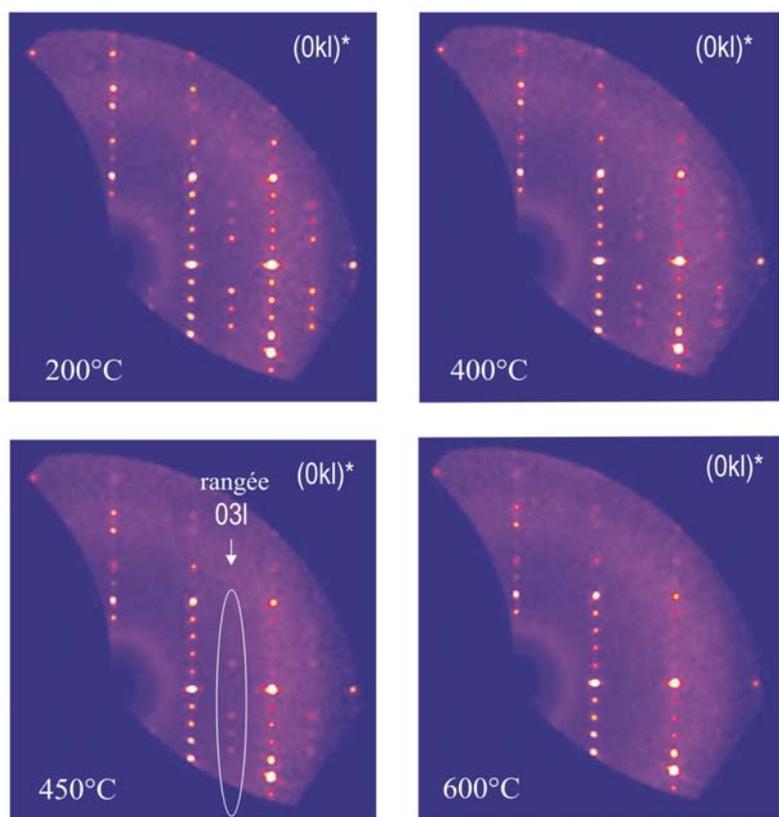
**Figure 116 :** Après collecte des données (ici pour  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ) les intensités des différentes réflexions sont « normalisées ». Les réflexions s'écartant trop de la tendance générale sont éliminées.

## 4.4 - Résultats

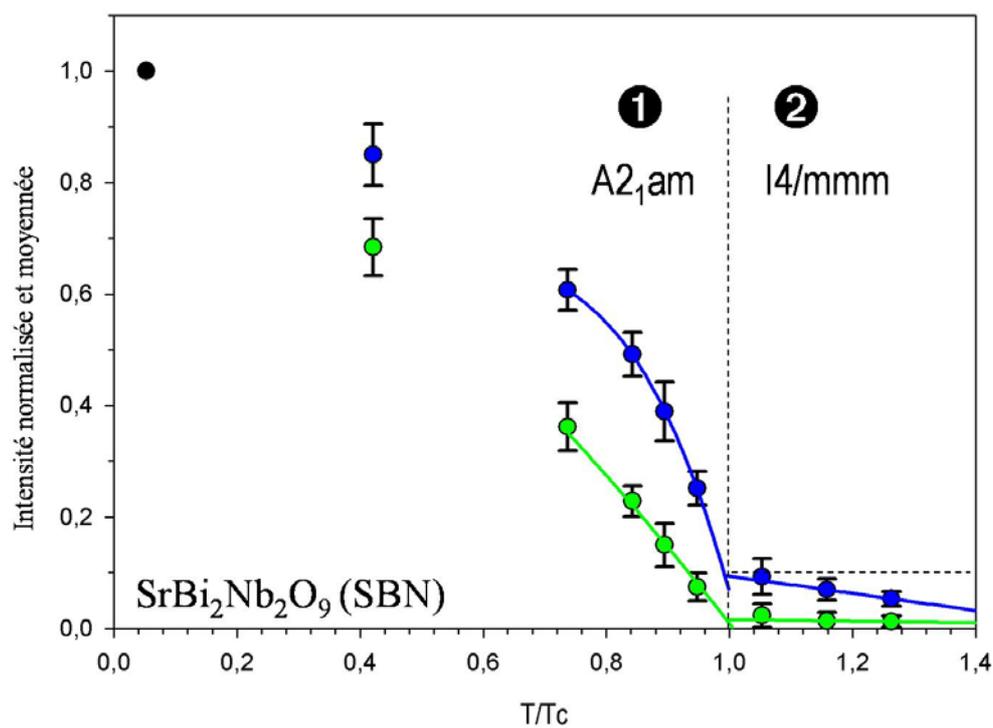
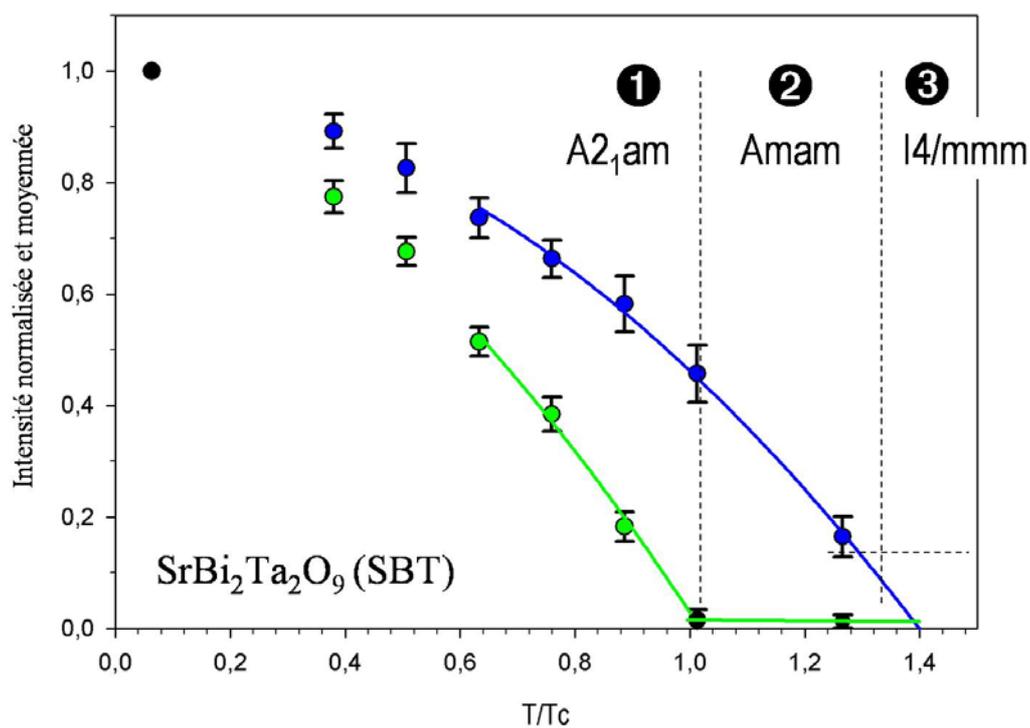
Trois compositions ont été étudiées :  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ ,  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{12}$ . Les résultats, représentatifs de trois comportements distincts, sont présentés ci-après, **Figure 119** et **Figure 121**. La configuration matérielle du montage ne permet malheureusement pas de connaître la température exacte de l'échantillon. Les températures indiquées sur les images de précession (**Figure 117**, **Figure 118** et **Figure 122**) correspondent à celles de la consigne et sont mesurées par un thermocouple situé entre les deux doigts de la fourchette chauffante.



**Figure 117** : Images de précession de la strate  $0kl$  reconstruites à partir des réflexions collectées et permettant de visualiser l'évolution des intensités en cours d'expérience pour  $SrBi_2Ta_2O_9$ . A  $500^\circ C$ , les réflexions de surstructure sont encore bien visibles.



**Figure 118** : Images de précession de la strate  $0kl$  reconstruites à partir des réflexions collectées et permettant de visualiser l'évolution des intensités en cours d'expérience pour  $SrBi_2Nb_2O_9$ . Les réflexions de surstructure disparaissent plus rapidement que dans le cas de *SBT*.



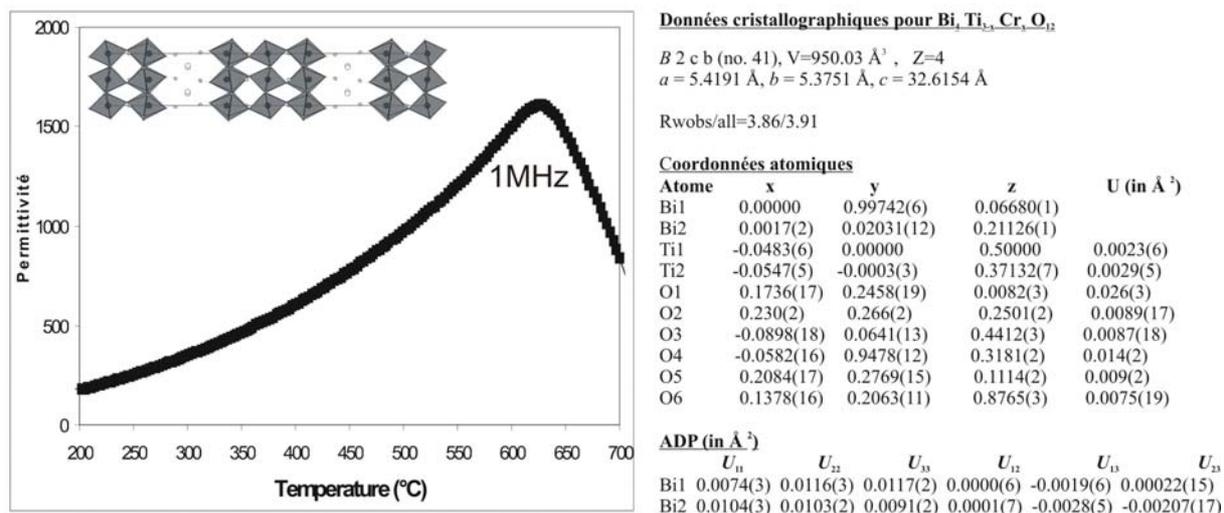
**Figure 119** : Evolution de l'intensité des réflexions caractéristiques des distorsions de la structure pour les composés  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  et  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Sur cette figure, les réflexions polaires sont indiquées en vert et les réflexions de surstructure en bleu.

$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , de comportement connu [25, 26, 40, 57], sert ici d'étalon pour vérifier le bon fonctionnement du montage et de la procédure de traitement des données. Il présente une transition de phase du deuxième ordre avec la séquence des groupes d'espace suivante :  $A2_1am \rightarrow Amam \rightarrow I4/mmm$ . L'évolution de l'intensité des réflexions donnée à la **Figure 119** confirme bien l'existence d'une phase intermédiaire paraélectrique. En effet il existe une nette différence de température entre la chute d'intensité des réflexions polaires et celle des réflexions de « surstructure ». Ces deux chutes marquent les frontières d'existence de la phase intermédiaire. Conformément aux calculs *ab-initio* et aux expériences précédentes, le déplacement polaire des cations est le premier à disparaître avec la température croissante. Sa disparition a lieu logiquement à la température de Curie conduisant à la phase paraélectrique  $Amam$  pour  $T$  supérieure à  $T_C$ . Le mode de réseau reste inchangé (donc  $A$ ) jusque vers  $500^\circ\text{C}$ , température à laquelle les réflexions de « surstructure » disparaissent. Le changement de mode de réseau qui est associé à cette disparition signe l'entrée du composé dans sa phase prototype  $I4/mmm$ .

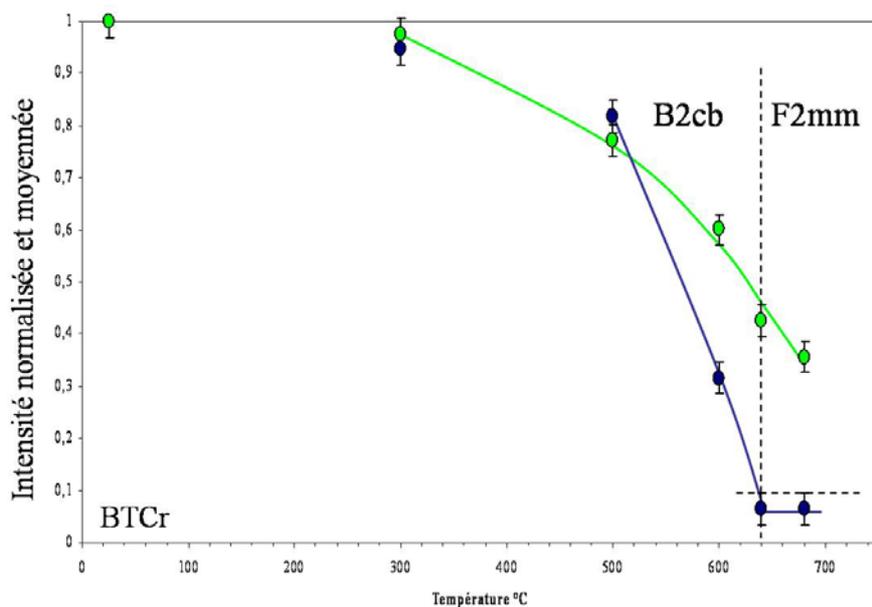
L'étude réalisée sur le composé  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (**Figure 119**) montre que la transition FE-PE est du premier ordre. En effet, pour ce composé les courbes d'évolution de l'intensité des deux types de réflexions chutent à la même température. La phase change de mode de réseau et devient paraélectrique à la même température. Ce résultat est en parfait accord avec ceux obtenus par les autres techniques (mesures diélectriques, calorimétrie et les observations en microscopie optique). Bien que la méthodologie employée ne permette pas de mettre en évidence la présence d'une phase intermédiaire dont le domaine d'existence ne serait que de quelques degrés, les courbes de tendance obtenues montrent que la transition FE-PE pour SBN semble bel et bien résulter d'un mécanisme simultané au niveau des distorsions de la structure de basse température qui conduit à un passage direct du groupe  $A2_1am$  à  $I4/mmm$ .

Les résultats obtenus avec  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  sur le montage Synchrotron de DESY (Hambourg) n'ont pu être exploités. Cependant, lors d'une expérience réalisée à Bilbao des informations intéressantes ont été tirées d'un échantillon de composition voisine  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{12}$ . Des monocristaux de cette phase ont été obtenus à partir d'une poudre de même composition et sa structure cristalline déterminée (étude non détaillée dans ce mémoire). Les principales données cristallographiques ainsi que la mesure de permittivité

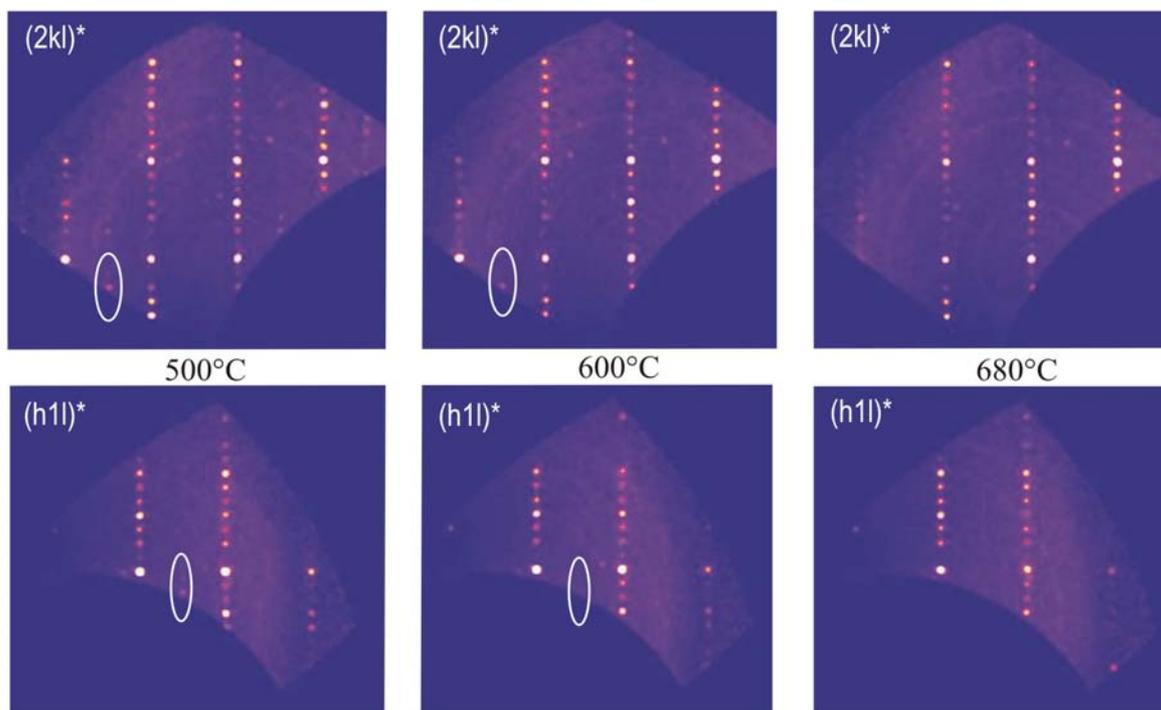
diélectrique sont données pour information *Figure 120*. La température de transition FE-PE mesuré par spectroscopie d'impédance est proche de celle de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  non substitué ( $T_c=630^\circ\text{C}$ ).



*Figure 120* : Mesures de permittivité diélectrique et résultats de l'affinement de structure du composé  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{12}$  réalisé par diffraction des rayons X sur monocristal.



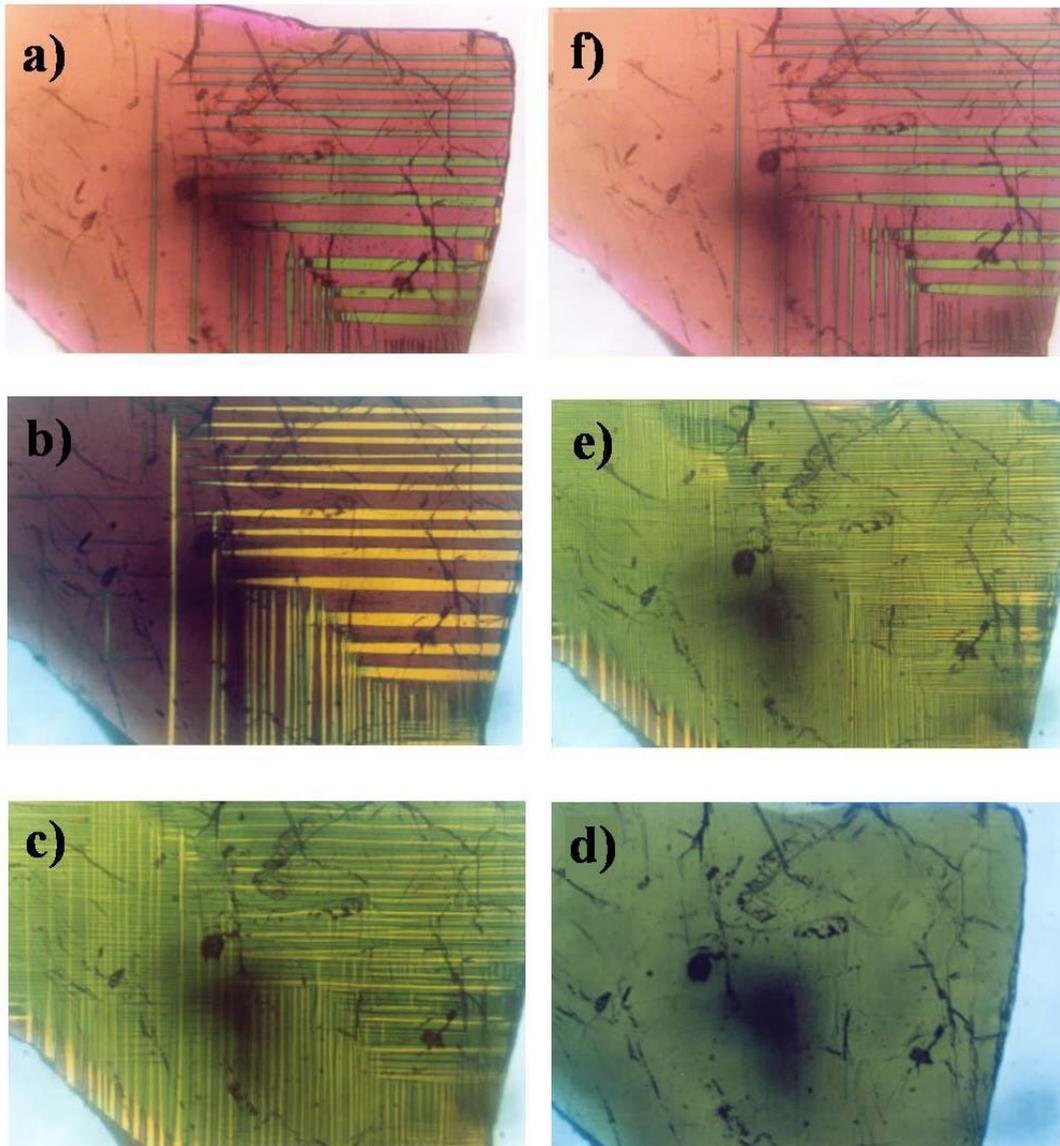
*Figure 121* : Evolution de l'intensité des réflexions pour le composé  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_{12}$ . Sur cette figure, les réflexions polaires sont indiquées en vert et les réflexions de surstructure en bleu.



**Figure 122** : Images de précession des strates  $2kl$  et  $h1l$  reconstruites à partir des réflexions collectées et permettant de visualiser l'évolution des intensités en cours d'expérience. Les réflexions de surstructure du composé  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{12}$  sont très faibles à 600°C (limite de détection) et ont disparu à 680°C.

Dans un premier temps, la détermination de la structure confirme que le composé est bien une phase d'Aurivillius dont les blocs perovskite contiennent trois couches d'octaèdres, du type de  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Les sites octaédriques sont occupés de manière désordonnée par du titane ou du chrome. La limite de température du porte-échantillon a été atteinte au cours de cette expérience, et le résultat obtenu ne peut donner que des indications partielles concernant les phénomènes qui étaient susceptibles de se produire. En effet, le palier d'intensité des réflexions polaires marquant la fin de la transition n'est pas visible. Les informations que fournissent les courbes d'intensité des réflexions sont néanmoins intéressantes. L'intensité des réflexions de surstructure, contrairement à  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , est ici la première à chuter. Ce phénomène se confirme à l'observation des images de précession calculées à différentes températures (**Figure 122**). Le centrage de la maille, caractérisé par ces réflexions, disparaît totalement avant la transition FE-PE. Ce composé semble donc passer par une étape

intermédiaire ferroélectrique sans mode base centrée, probablement de groupe d'espace  $F2mm$  et posséderait donc un comportement sensiblement différent de celui de  $Bi_4Ti_3O_{12}$ . Effectivement, une étude complémentaire réalisée par microscopie optique a montré que contrairement à  $Bi_4Ti_3O_{12}$  la transition dans  $Bi_4Ti_{2,8}Cr_{0,2}O_{12}$  ne s'opère pas de façon discontinue (pas de front d'onde) (*Figure 123*).



*Figure 123* : Images de microscopie optique en lumière polarisée ( $\lambda/4$ ) d'un monocristal de  $Bi_4Ti_{3-x}Cr_xO_{12}$  à différentes températures : a) ambiante, b) 665°C, c) 669°C, d) 680°C, e) 665°C et f) ambiante. La disparition des teintes est rapide mais n'est pas instantanée.

## 4.5 - Conclusion

Cette méthode permet de connaître le caractère discontinu ou continu de la transition FE-PE. Si la précision des températures de transition n'est pas un point fort du montage expérimental actuel, la pertinence de la méthode a pu être démontrée car l'évolution relative des intensités des différents types de réflexions est très significative. Reposant sur les variations d'intensité des réflexions en relation avec la symétrie, elle permet en outre d'avoir accès au mécanisme de la transition de phases et en particulier identifier la séquence des phases impliquées dans cette transition lorsque qu'elle est continue (du second ordre). La décroissance d'intensité des réflexions de « surstructure » signe le changement de mode de réseau A (ou B)  $\rightarrow$  F ou I. La disparition des réflexions « polaires » traduit le passage à un groupe centrosymétrique mais ne donne pas la nature exacte du groupe d'espace. Un examen des conditions d'existence des réflexions collectées, combiné à l'analyse préalable des relations groupes / sous-groupes, permet d'accéder à cette information en cas de besoin. Toutes ces informations, difficiles à obtenir par ailleurs, le sont sans « affinement de structure ». Toutefois, si une étude structurale s'avère nécessaire, il est toujours possible d'enregistrer un jeu de données complet à cette fin. La pertinence des résultats ayant été vérifiée, il est dorénavant envisageable d'utiliser cette technique sur d'autres composés afin de caractériser les différents types de transitions existants.

Cependant, ce type d'étude nécessite, comme les déterminations structurales, des cristaux de bonne qualité. En outre, le système de chauffage utilisé n'est pour l'instant pas suffisamment précis pour permettre de caractériser une phase intermédiaire dont le domaine d'existence serait inférieure à 10°. Pourtant, d'un point de vue théorique, il serait fort intéressant d'obtenir ce type d'information. En effet, s'il existe une étape intermédiaire, même courte, alors la transition FE-PE de ces composés serait continue et « classique » dans le cadre du modèle de Landau. Pour l'instant, ces transitions apparaissent discontinues ou quasi-continues avec disparition simultanée de plusieurs déformations et, de ce fait revêtent un caractère « anormal » qui ne peut qu'intriguer les physiciens impliqués dans l'étude des transitions de phase



## *Conclusion*

Bien que connues et étudiées depuis plusieurs décennies, les propriétés physiques et structurales des phases d'Aurivillius présentent encore de nombreuses zones d'ombre comme par exemple la nature de la transition ferroélectrique - paraélectrique induite par la température. Depuis les années 90 et plus particulièrement à partir du tournant du siècle, elles font partie des thèmes d'investigation d'un nombre croissant de groupes de recherche qui s'intéressent aux problèmes soulevés par les relations structure-propriétés et leurs connexions avec les transitions de phases, tant par une approche expérimentale que théorique.

En s'appuyant sur l'expérience acquise au SPCTS concernant la synthèse et les études électriques des phases d'Aurivillius, ce travail a été entrepris dans le but d'apporter un éclairage nouveau sur certaines caractéristiques - structurales, diélectriques, nature des transitions - de ces phases qui sont encore l'objet de controverses.

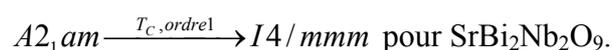
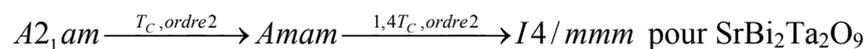
Alors que la plupart de ces composés sont des ferroélectriques « classiques », un certain nombre d'entre eux présentent néanmoins un caractère « relaxeur ». L'étude expérimentale de ces derniers a permis de vérifier que la transition de phase est du second ordre et associée à l'existence de faibles déformations structurales (phases de haute symétrie), d'un désordre à l'échelle microstructurale et d'une absence de « mode mou » (spectroscopie Raman). Au plan structural (cristallographie) les affinements structuraux ont été réalisés à partir de données obtenues par diffraction des rayons X à la fois sur des composés ferroélectriques et relaxeurs. Dans un premier temps, des analyses d'échantillons monocristallins de  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  et  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ont permis de proposer des hypothèses structurales, qui ont par la suite été vérifiées par affinements de Rietveld sur des échantillons pulvérulents appartenant aux systèmes  $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ,  $\text{Bi}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$  et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-PbTiO}_3$ . Pour ce dernier, qui comprend des termes à longue période, une modélisation globale des phases d'Aurivillius à l'aide du formalisme des groupes de super-espace s'est révélée nécessaire.

Il ressort de ces études que les phases d'Aurivillius à comportement relaxeur présentent des caractéristiques structurales spécifiques. En particulier, dans les couches  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ , le changement de la coordinence des cations  $\text{Bi}^{3+}$ , [4+2] pour les phases ferroélectriques et [4] pour celles à comportement relaxeur est remarquable. Cette modification supprime les liaisons fortes entre les feuillets  $\text{Bi}_2\text{O}_2$  et les blocs perovskite qui peuvent ainsi se comporter de manière autonome vis-à-vis du phénomène diélectrique. La structure des composés relaxeurs est globalement plus symétrique que celle des phases à comportement « normal » et diffère peu de la phase prototype tétragonale. La régularisation de la structure s'opère toujours par augmentation du rayon moyen du cation A dans les cavités cuboctaédriques (substitution  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ba}^{+2}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ ). Ainsi toutes les phases « relaxeurs » présentent un facteur de Goldschmidt élevé ( $t \geq 0,996$ ) et les déformations habituellement observées dans les autres phases d'Aurivillius sont ici peu marquées, voire indétectables. Leurs structures, bien que peu déformées sont néanmoins le siège de désordres. Différents type de désordre à l'échelle microstructurale ont ainsi été identifiés sans pour autant qu'ait pu être reconnu le rôle exact de chacun d'eux dans le phénomène de relaxation diélectrique. Ils affectent tout particulièrement les feuillets « fluorine » qui sont, de par la position particulière des ions  $\text{Bi}^{3+}$ , isolés des blocs perovskite. Des cisaillements de ces feuillets apparaissent, qui ne modifient pas la stoechiométrie globale des matériaux. Ils entraînent un désordre local de composition (« apparente insertion » de cations étrangers dans les feuillets), associé à un désordre de position dû aux environnements différents des cations A. Localement ces composés présentent des fluctuations de composition et donc, de symétrie. Ces composés intrinsèquement inhomogènes semblent ainsi pouvoir être assimilés à une matrice très peu déformée au sein de laquelle, en particulier à proximité des zones désordonnées, existent des domaines polaires de taille réduite (quelques mailles) responsables de leur comportement diélectrique.

Les phases d'Aurivillius font partie d'une même famille structurale de composés ferroélectriques qui peuvent se décrire en utilisant une approche globale (cf. partie III). Considérant les relations groupe / sous-groupes identiques existant entre les phases HT et BT, un « chemin » attendu de la transition FE-PE semble pouvoir se dessiner et s'appliquer à l'ensemble de ces phases en accord avec la théorie de Landau. Comme dans le cas de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , on pouvait s'attendre, pour les autres composés, à l'observation de transitions

continues impliquant au moins l'existence d'une phase intermédiaire. Afin de connaître les mécanismes permettant de passer de la structure à température ambiante à celle de la phase prototype non déformée, et les températures des différents événements, des expériences préliminaires ont été réalisées : la calorimétrie différentielle à balayage, associée à la spectroscopie d'impédance, a permis de distinguer les composés du point de vue de l'ordre des transitions de phase qu'ils présentent.

De fait, l'étude expérimentale montre que le schéma attendu n'est pas systématiquement suivi et qu'il existe des différences notables entre des phases apparemment aussi proches que  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  et  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  ou  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ . Ainsi, il ressort que certains ferroélectriques ( $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  et  $\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ ) présentent les signes d'une transition continue de premier ordre. La spectroscopie Raman confirme que les liaisons Bi-O jouent un rôle majeur dans les mécanismes de la transition FE-PE. La microscopie optique en lumière polarisée permet d'accéder à la température de la transition orthorhombique – tétragonal. Pour  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , celle-ci correspond à celle de la transition FE-PE, alors que dans le cas de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ , le composé conserve une anisotropie des paramètres de maille 200°C après qu'il est devenu paraélectrique. De plus cette expérience a mis en évidence un phénomène intéressant : la disparition des teintes ne se fait pas de la même façon pour un composé dont la transition est du deuxième ordre (disparition progressive sur l'ensemble du cristal) que pour un dont la transition est du premier ordre (disparition des teintes le long d'un « front » progressant rapidement d'un bord à l'autre du cristal). Enfin, une étude par thermodiffraction des rayons X sur des échantillons monocristallins de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  et  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  a permis, à elle seule, de connaître la séquence de groupes d'espace par lesquels les phases d'Aurivillius passent au cours d'une élévation de température. Les transitions suivantes ont ainsi été caractérisées :



Une investigation sur une nouvelle composition,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_{12}$ , a mis en évidence un troisième comportement possible, avec la disparition du centrage précédant la transition FE-PE. Elle a conduit à la proposition de la séquence suivante :  $B2cb \rightarrow F2mm \xrightarrow{T_C} I4/mmm$ .

Tout au long de ce travail, une collaboration entre physiciens et chimistes a été mise à profit afin de valider des modèles théoriques et calculs *ab-initio* à l'aide de techniques expérimentales « simples à mettre en œuvre ». Les études théoriques les plus récentes semblent d'ailleurs elles aussi pointer du doigt la complexité de la transition FE-PE dans ces phases d'Aurivillius. Celle-ci implique d'une part, plusieurs instabilités structurales pouvant se combiner et d'autre part, l'existence d'une « composante ordre-désordre » même dans le cas des composés ferroélectriques non relaxeurs. Un travail en commun auquel participent chimistes expérimentateurs et physiciens théoriciens semble être plus que jamais la clef d'une meilleure compréhension des phénomènes complexes qui peuvent avoir lieu au cours de ces transitions de phase.

A présent, une étude exhaustive des phases d'Aurivillius à l'aide de cette technique pourrait permettre de comprendre les raisons des comportements différents en fonction de la température selon la composition. Une autre piste intéressante serait aussi de caractériser plus finement les composés semblant présenter des transitions discontinues à proximité de la température de Curie à l'aide de la thermodiffraction des rayons X sur échantillons monocristallins. Une telle technique permettrait en effet de confirmer que la distorsion de la structure résulte bien d'un mécanisme simultané et non d'une succession rapide de déformations conduisant à l'existence d'une phase intermédiaire sur une plage de quelques degrés seulement. Concernant les composés à comportement relaxeur, ce travail n'est qu'une ébauche dont le développement ne peut se concevoir en dehors de cette collaboration chimistes-physiciens. Les premiers résultats obtenus par microscopie électronique en transmission, qui attestent de l'inhomogénéité à l'échelle nanométrique, sont prometteurs et leur approfondissement est une suite naturelle de cette recherche.

## Annexes

### Annexes relatives au chapitre III, paragraphe 2

#### 1 - $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$

**Tableau 20 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{4,5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  à 25°C dans le groupe d'espace  $A2_1am$  avec  $a=5,4558\text{Å}$ ,  $b=5,4244\text{Å}$  et  $c=40,7143\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$ en Å <sup>2</sup>	Occ %
Bi(1)	8b	0,00000	0,2317(10)	-0,21888(5)	0,0206(9)	100
Bi(2)	4a	0,00000	0,25000	0,00000	0,0231(12)	83/17
Bi(3)	8b	0,008(4)	-0,2429(11)	0,39545(5)	0,0203(12)	
Ti(2)	8b	-0,029(5)	0,244(4)	0,34846(17)	0,0100	
Ti(1)	8b	-0,039(4)	0,236(5)	0,54903(18)	0,0100	
O(4)	8b	-0,045(5)	0,205(4)	0,4017(3)	0,0200	
O(3)	8b	0,197(8)	0,50000	-0,2467(7)	0,0200	
O(2a)	8b	0,241(8)	0,549(6)	-0,0434(5)	0,0200	
O(5a)	8b	0,188(6)	0,469(6)	0,1508(5)	0,0200	
O(5b)	8b	0,244(10)	0,473(7)	0,3581(5)	0,0200	
O(2b)	8b	0,122(5)	0,569(4)	0,5539(5)	0,0200	
O(6)	8b	-0,020(8)	-0,206(5)	-0,1960(3)	0,0200	
O(1)	4a	-0,069(6)	-0,198(5)	0,00000	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

**Tableau 21** : Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $Na_{0,4}Ba_{0,2}Bi_{4,4}Ti_4O_{15}$  à 25°C dans le groupe d'espace  $A2_1am$  avec  $a=5,4530\text{Å}$ ,  $b=5,4270\text{Å}$  et  $c=41,0131\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en $\text{Å}^2$	Occ %
Bi(1)	8b	0,00000	0,2627(12)	-0,21906(4)	0,0230(7)	100
Bi(2)	4a	0,00000	0,255(2)	0,00000	0,0178(10)	80/20
Bi(3)	8b	0,00000	-0,2566(15)	0,39500(4)	0,0168(8)	
Ti(2)	8b	0,022(4)	0,25000	0,34644(15)	0,0100	
Ti(1)	8b	0,030(3)	0,242(7)	0,54906(14)	0,0100	
O(4)	8b	0,048(4)	0,292(4)	0,4030(3)	0,0200	
O(3)	8b	0,239(12)	0,50000	-0,25000	0,0200	
O(2a)	8b	0,352(4)	0,547(4)	-0,0525(5)	0,0200	
O(5a)	8b	0,292(5)	0,50000	0,1430(5)	0,0200	
O(5b)	8b	0,282(6)	0,508(5)	0,3515(5)	0,0200	
O(2b)	8b	0,267(7)	0,538(6)	0,5431(4)	0,0200	
O(6)	8b	0,040(6)	-0,274(5)	-0,1953(3)	0,0200	
O(1)	4a	0,069(5)	-0,307(6)	0,00000	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

**Tableau 22 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $Na_{0,3}Ba_{0,4}Bi_{4,3}Ti_4O_{15}$  à 25°C dans le groupe d'espace  $A2_1am$  avec  $a=5,4543\text{Å}$ ,  $b=5,4318\text{Å}$  et  $c=41,2502\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en $\text{Å}^2$	Occ %
Bi(1)	8b	0,00000	0,2605(12)	-0,21946(4)	0,0264(6)	100
Bi(2)	4a	-0,012(4)	0,2532(18)	0,00000	0,0240(13)	77/23
Bi(3)	8b	0,00000	-0,2589(12)	0,39483(4)	0,0225(7)	
Ti(2)	8b	0,011(7)	0,25000	0,34645(14)	0,0100	
Ti(1)	8b	0,031(3)	0,257(5)	0,54948(13)	0,0100	
O(4)	8b	0,039(4)	0,285(4)	0,4032(2)	0,0200	
O(3)	8b	0,23(1)	0,50000	-0,25000	0,0200	
O(2a)	8b	0,337(4)	0,544(4)	-0,0525(4)	0,0200	
O(5a)	8b	0,279(5)	0,50000	0,1431(5)	0,0200	
O(5b )	8b	0,277(5)	0,50000	0,3530(5)	0,0200	
O(2b )	8b	0,259(7)	0,534(6)	0,5432(4)	0,0200	
O(6)	8b	0,029(6)	-0,266(5)	-0,1953(3)	0,0200	
O(1)	4a	0,057(5)	-0,306(5)	0,00000	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

**Tableau 23 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $Na_{0,2}Ba_{0,6}Bi_{4,2}Ti_4O_{15}$  à 25°C dans le groupe d'espace  $A2_1am$  avec  $a=5,4596\text{Å}$ ,  $b=5,4395\text{Å}$  et  $c=41,4888\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en $\text{Å}^2$	Occ %
Bi(1)	8b	0,00000	0,256(2)	-0,21971(4)	0,0270(8)	100
Bi(2)	4a	-0,014(4)	0,255(3)	0,00000	0,0232(14)	73/27
Bi(3)	8b	0,00000	-0,2588(14)	0,39457(5)	0,0219(8)	
Ti(2)	8b	0,015(7)	0,244(6)	0,34635(16)	0,0100	
Ti(1)	8b	0,012(6)	0,271(5)	0,54925(14)	0,0100	
O(4)	8b	0,041(5)	0,285(4)	0,4033(2)	0,0200	
O(3)	8b	0,228(11)	0,50000	-0,25000	0,0200	
O(2a)	8b	0,330(5)	0,533(4)	-0,0528(5)	0,0200	
O(5a)	8b	0,282(5)	0,50000	0,1432(5)	0,0200	
O(5b)	8b	0,278(5)	0,50000	0,3534(5)	0,0200	
O(2b)	8b	0,270(9)	0,526(7)	0,5432(4)	0,0200	
O(6)	8b	0,030(7)	-0,264(5)	-0,1949(3)	0,0200	
O(1)	4a	0,054(5)	-0,313(6)	0,00000	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

**Tableau 24 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $Na_{0,1}Ba_{0,8}Bi_{4,1}Ti_4O_{15}$  à 25°C dans le groupe d'espace  $A2_1am$  avec  $a=5,4647\text{\AA}$ ,  $b=5,4471\text{\AA}$  et  $c=41,6627\text{\AA}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en $\text{\AA}^2$	Occ %
Bi(1)	8b	0,00000	0,25000	-0,21964(4)		93/7
Bi(2)	4a	-0,018(3)	0,25000	0,00000		74/26
Bi(3)	8b	0,00000	-0,25000	0,39410(4)		
Ti(2)	8b	0,018(4)	0,25000	0,34514(13)	0,0100	
Ti(1)	8b	0,00000	0,273(3)	0,54922(12)	0,0100	
O(4)	8b	0,042(4)	0,280(5)	0,4032(2)	0,0200	
O(3)	8b	0,232(11)	0,50000	-0,25000	0,0200	
O(2a)	8b	0,325(4)	0,531(4)	-0,0510(5)	0,0200	
O(5a)	8b	0,281(5)	0,50000	0,1448(5)	0,0200	
O(5b)	8b	0,282(5)	0,50000	0,3516(5)	0,0200	
O(2b)	8b	0,264(8)	0,529(6)	0,5435(4)	0,0200	
O(6)	8b	0,031(6)	-0,263(5)	-0,1955(3)	0,0200	
O(1)	4a	0,053(5)	-0,301(6)	0,00000	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

Paramètres d'agitation thermique anisotrope des cations A (en  $\text{\AA}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Bi(1)	0,028(3)	0,026(3)	0,0362(13)	-0,013(6)	0,004(7)	-0,006(5)
Bi(2)	0,047(5)	0,035(4)	0,032(2)	0,009(12)	0,00000	0,00000
Bi(3)	0,033(3)	0,031(3)	0,0418(17)	-0,002(9)	0,000(7)	0,006(8)

**Tableau 25 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $BaBi_4Ti_4O_{15}$  à 25°C dans le groupe d'espace  $A2_1am$  avec  $a=5,4701\text{Å}$ ,  $b=5,4557\text{Å}$  et  $c=41,8198\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en $\text{Å}^2$	Occ %
Bi(1)	8b	0,00000	0,25000	-0,21988(4)		92/8
Bi(2)	4a	-0,018(3)	0,25000	0,00000		72/28
Bi(3)	8b	-0,009(3)	-0,25000	0,39401(4)		
Ti(2)	8b	0,033(2)	0,25000	0,34589(12)	0,0100	
Ti(1)	8b	0,00000	0,25000	0,54996(11)	0,0100	
O(4)	8b	0,023(4)	0,284(4)	0,4037(2)	0,0200	
O(3)	8b	0,218(9)	0,50000	-0,25000	0,0200	
O(2a)	8b	0,309(5)	0,534(4)	-0,0522(4)	0,0200	
O(5a)	8b	0,268(5)	0,50000	0,1432(5)	0,0200	
O(5b)	8b	0,266(5)	0,50000	0,3526(5)	0,0200	
O(2b)	8b	0,25000	0,525(4)	0,5430(4)	0,0200	
O(6)	8b	0,019(7)	-0,266(5)	-0,1949(3)	0,0200	
O(1)	4a	0,034(5)	-0,309(5)	0,00000	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

Paramètres d'agitation thermique anisotrope des cations A (en  $\text{Å}^2$ )

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Bi(1)	0,026(3)	0,034(3)	0,0452(13)	-0,018(6)	0,005(6)	-0,002(7)
Bi(2)	0,066(5)	0,037(4)	0,0440(19)	0,002(12)	0,00000	0,00000
Bi(3)	0,033(3)	0,035(3)	0,0587(18)	-0,009(8)	-0,004(5)	0,013(7)

**Tableau 26** : Distances cation – anion des composés de la solution solide  $(Na_{0,5}Bi_{0,5})_{1-x}Ba_xBi_4Ti_4O_{15}$ .

Cation	Anion		Distance cation – oxygène [Å]					
			x=0	x=0,2	x=0,4	x=0,6	x=0,8	x=1
Bi(1)	O(3)	1x	2.13(3)	2.23(4)	2.20(3)	2.21(4)	2.25(3)	2.21(3)
		1x	2.17(3)	2.30(4)	2.27(3)	2.25(4)	2.25(3)	2.21(3)
	O(3)	1x	2.48(3)	2.31(4)	2.33(4)	2.36(4)	2.37(4)	2.41(3)
		1x	2.51(3)	2.38(4)	2.40(3)	2.39(4)	2.37(4)	2.41(3)
	O(6)	1x	2.55(3)	2.70(2)	2.75(3)	2.76(3)	2.75(3)	2.83(3)
		1x	2.78(4)	2.69(3)	2.76(2)	2.81(3)	2.84(3)	2.84(3)
	O(6)	1x	2.99(4)	3.08(2)	3.03(2)	3.02(3)	2.97(3)	3.01(3)
		1x	3.19(3)	3.10(3)	3.05(3)	3.07(3)	3.07(3)	3.03(3)
	O(5a)	1x	3.23(3)	3.56(2)	3.61(2)	3.64(2)	3.61(2)	3.71(2)
	O(5b)	1x	3.61(3)	3.46(2)	3.52(2)	3.55(2)	3.48(2)	3.56(2)
	O(5a)	1x	3.64(3)	3.73(2)	3.73(2)	3.77(2)	3.73(2)	3.78(2)
	O(5b)	1x	3.68(3)	3.56(3)	3.64(2)	3.67(2)	3.61(2)	3.63(2)
Bi(2)	O(1)	1x	2.37(3)	2.37(3)	2.37(3)	2.38(4)	2.36(3)	2.43(3)
		1x	2.46(3)	2.41(3)	2.42(3)	2.38(4)	2.48(3)	2.47(3)
	O(2b)	2x	2.50(2)	2.54(2)	2.57(2)	2.62(2)	2.58(2)	2.65(2)
	O(2a)	2x	2.51(3)	2.58(3)	2.60(3)	2.63(4)	2.65(3)	2.665(18)
	O(2a)	2x	2.74(3)	2.69(3)	2.68(3)	2.68(4)	2.67(3)	2,6637
	O(1)	1x	3.02(3)	3.07(3)	3.06(3)	3.11(4)	3.02(3)	3.04(3)
	O(1)	1x	3.12(3)	3.12(3)	3.11(3)	3.12(4)	3.14(3)	3.06(3)
O(2b)	2x	3.47(2)	3.29(2)	3.29(2)	3.26(3)	3.22(2)	3.22(2)	
Bi(3)	O(2b)	1x	2.38(2)	2.57(2)	2.622(19)	2.67(2)	2.75(2)	2.73(2)
	O(5a)	1x	2.42(3)	2.377(19)	2.424(19)	2.42(2)	2.43(2)	2.40(2)
	O(5b)	1x	2.44(4)	2.54(3)	2.485(19)	2.47(2)	2.531(19)	2.52(2)
	O(4)	1x	2.46(2)	2.49(2)	2.51(2)	2.52(2)	2.54(2)	2.58(2)
		1x	2.46(4)	2.49(2)	2.54(2)	2.54(3)	2.60(3)	2.60(3)
	O(5b)	1x	2.52(4)	2.68(3)	2.64(2)	2.63(2)	2.71(2)	2.67(2)
	O(5a)	1x	2.96(3)	2.63(2)	2.60(2)	2.61(2)	2.61(2)	2.56(2)

	O(4)	1x	3.02(2)	3.00(2)	2.96(2)	2.98(3)	2.92(3)	2.95(3)
	O(4)	1x	3.03(4)	3.01(2)	2.98(2)	2.99(2)	2.99(2)	2.95(2)
	O(2a)	1x	3.07(3)	3.13(3)	3.13(3)	3.20(3)	3.21(3)	3.232(17)
	O(2a)	1x	3.21(3)	3.22(3)	3.24(3)	3.22(3)	3.28(3)	3.304(17)
	O(2b)	1x	3.44(3)	3.32(2)	3.29(2)	3.24(2)	3.28(2)	3.24(2)
Ti(2)	O(6)	1x	1.832(16)	1.720(14)	1.727(14)	1.715(14)	1.698(13)	1.711(12)
	O(5a)	1x	1.90(4)	1.90(2)	1.90(3)	1.89(4)	1.93(2)	1.93(2)
	O(5a)	1x	1.93(4)	2.05(3)	2.04(3)	2.02(4)	2.02(2)	2.04(2)
	O(5b)	1x	1.98(5)	1.86(4)	1.88(3)	1.92(4)	1.90(2)	1.89(2)
	O(5b)	1x	2.01(5)	2.01(4)	2.01(3)	2.02(4)	2.00(2)	2.02(2)
	O(4)	1x	2.181(14)	2.334(13)	2.353(12)	2.376(13)	2.426(11)	2.426(11)
Ti(1)	O(2a)	1x	1.85(5)	1.88(5)	1.88(4)	1.74(5)	1.69(4)	1.860(14)
	O(2a)	1x	1.98(4)	2.08(5)	1.97(4)	1.99(5)	2.02(4)	2.050(16)
	O(4)	1x	2.012(14)	1.988(14)	1.960(12)	1.977(12)	1.998(11)	1.950(11)
	O(2b)	1x	2.01(3)	1.85(4)	1.95(3)	1.94(4)	1.91(3)	1.87(2)
	O(1)	1x	2.035(10)	2.040(9)	2.074(9)	2.107(11)	2.110(9)	2.122(7)
	O(2b)	1x	2.14(3)	2.05(3)	2.03(3)	2.17(4)	2.21(2)	2.06(2)

---

## 2 - Bi<sub>4-x</sub>Ba<sub>x</sub>Ti<sub>3-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>12</sub>

**Tableau 27 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> à 25°C dans le groupe d'espace B2cb avec a=5,4475Å, b=5,4094Å et c=32,8208Å.

	Position de Wyckoff	x	y	z	U <sub>iso</sub> /U <sub>eq</sub> en Å <sup>2</sup>	Occ %
Bi(2)	8b	-0,035(3)	0,9993(6)	0,06684(4)	0,0088(5)	100
Bi(1)	8b	-0,034(4)	0,0188(6)	0,21102(4)	0,0096(6)	100
Ti(1)	4a	0,00000	0,00000	0,50000	0,0100	
Ti(2)	8b	0,012(4)	0,00000	0,37315(17)	0,0100	
O(1)	4a	0,273(4)	0,2538(19)	0,0068(6)	0,0200	
O(3)	4a	0,25000	0,25000	0,2538(8)	0,0200	
O(2)	8b	0,029(4)	0,044(5)	0,4392(4)	0,0200	
O(4)	8b	0,004(5)	0,953(5)	0,3180(4)	0,0200	
O(5a)	8b	0,232(6)	0,216(4)	0,1150(6)	0,0200	
O(5b)	8b	0,314(5)	0,293(4)	0,8772(6)	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

**Tableau 28 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $Bi_{3,8}Ba_{0,2}Ti_{2,8}Nb_{0,2}O_{12}$  à 25°C dans le groupe d'espace  $B2cb$  avec  $a=5,4547\text{Å}$ ,  $b=5,4228\text{Å}$  et  $c=33,0522\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en $\text{Å}^2$	Occ %
Bi(2)	8b	-0,038(3)	0,9955(6)	0,06708(4)	0,0175(6)	90/10
Bi(1)	8b	-0,023(4)	0,0159(6)	0,21167(4)	0,0212(5)	100
Ti(1)	4a	0,00000	0,00000	0,50000	0,0100	
Ti(2)	8b	0,010(4)	-0,005(2)	0,37117(13)	0,0100	
O(1)	4a	0,281(4)	0,2528(18)	0,0077(6)	0,0200	
O(3)	4a	0,241(8)	0,25000	0,2493(8)	0,0200	
O(2)	8b	0,036(4)	0,050(4)	0,4399(3)	0,0200	
O(4)	8b	0,006(6)	0,979(5)	0,3171(4)	0,0200	
O(5a)	8b	0,241(8)	0,227(5)	0,1160(5)	0,0200	
O(5b)	8b	0,301(5)	0,276(4)	0,8759(5)	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

**Tableau 29 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $Bi_{3,6}Ba_{0,4}Ti_{2,6}Nb_{0,4}O_{12}$  à 25°C dans le groupe d'espace  $B2cb$  avec  $a=5,4615\text{Å}$ ,  $b=5,4394\text{Å}$  et  $c=33,3288\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en $\text{Å}^2$	Occ %
Bi(2)	8b	-0,032(4)	0,9953(10)	0,06737(5)	0,0290(7)	80/20
Bi(1)	8b	-0,015(4)	0,0112(9)	0,21220(4)	0,0255(6)	100
Ti(1)	4a	0,00000	0,00000	0,50000	0,0100	
Ti(2)	8b	0,008(5)	-0,001(3)	0,36984(14)	0,0100	
O(1)	4a	0,282(5)	0,255(2)	0,0063(7)	0,0200	
O(3)	4a	0,25000	0,25000	0,250(1)	0,0200	
O(2)	8b	0,032(5)	0,042(5)	0,4393(3)	0,0200	
O(4)	8b	0,008(6)	0,971(6)	0,3167(4)	0,0200	
O(5a)	8b	0,269(6)	0,25000	0,1160(6)	0,0200	
O(5b)	8b	0,270(6)	0,25000	0,8767(6)	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

**Tableau 30 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $Bi_{3,4}Ba_{0,6}Ti_{2,4}Nb_{0,6}O_{12}$  à 25°C dans le groupe d'espace B2cb avec  $a=5,4652\text{Å}$ ,  $b=5,4586\text{Å}$  et  $c=33,5470\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en Å <sup>2</sup>	Occ %
Bi(2)	8b	0,005(6)	1,0087(11)	0,06769(6)		72/28
Bi(1)	8b	0,00000	-0,0033(10)	0,21243(5)		97/3
Ti(1)	4a	0,00000	0,00000	0,50000	0,0100	
Ti(2)	8b	0,00000	0,027(2)	0,36951(15)	0,0100	
O(1)	4a	0,236(6)	0,247(3)	0,0078(7)	0,0200	
O(3)	4a	0,25000	0,25000	0,2519(10)	0,0200	
O(2)	8b	-0,008(6)	0,055(5)	0,4406(4)	0,0200	
O(4)	8b	0,00000	0,971(6)	0,3169(4)	0,0200	
O(5a)	8b	0,247(6)	0,25000	0,1175(7)	0,0200	
O(5b)	8b	0,25000	0,25000	0,8777(6)	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

Paramètres d'agitation thermique anisotrope des cations A (en Å<sup>2</sup>)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Bi(2)	0.039(7)	0.051(8)	0.052(2)	0.00000	0.00000	0.00000
Bi(1)	0.0230(11)	0.0230(11)	0.0480(17)	0.00000	0.00000	0.00000

**Tableau 31 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $Bi_{3,2}Ba_{0,8}Ti_{2,2}Nb_{0,8}O_{12}$  à 25°C dans le groupe d'espace B2cb avec  $a=5,4785\text{Å}$ ,  $b=5,4785\text{Å}$  et  $c=33,7198\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en Å <sup>2</sup>	Occ %
Bi(2)	8b	0,00000	1,0073(17)	0,06726(5)		63/37
Bi(1)	8b	0,00000	-0,0016(13)	0,21286(4)		97/3
Ti(1)	4a	0,00000	0,00000	0,50000	0,0100	
Ti(2)	8b	0,00000	0,012(3)	0,36990(11)	0,0100	
O(1)	4a	0,25000	0,25000	0,0071(7)	0,0200	
O(3)	4a	0,25000	0,25000	0,2510(11)	0,0200	
O(2)	8b	0,00000	0,044(5)	0,4402(3)	0,0200	
O(4)	8b	0,00000	0,986(8)	0,3172(4)	0,0200	
O(5a)	8b	0,25000	0,25000	0,1181(7)	0,0200	
O(5b)	8b	0,25000	0,25000	0,8782(7)	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

Paramètres d'agitation thermique anisotrope des cations A (en Å<sup>2</sup>)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Bi(2)	0.05(4)	0.05(4)	0.0474(17)	0.00000	0.00000	0.00000
Bi(1)	0.0245(8)	0.0245(8)	0.0437(14)	0.00000	0.00000	0.00000

**Tableau 32 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $\text{Bi}_3\text{BaTi}_2\text{NbO}_{12}$  à 25°C dans le groupe d'espace  $B2cb$  avec  $a=5,5011\text{Å}$ ,  $b=5,5011\text{Å}$  et  $c=33,7952\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{\text{iso}}/U_{\text{eq}}$ en Å <sup>2</sup>	Occ %
Bi(2)	8b	0,00000	1,003(4)	0,06633(6)		61/39
Bi(1)	8b	0,00000	0,00000	0,21328(5)		89/11
Ti(1)	4a	0,00000	0,00000	0,50000	0,0100	
Ti(2)	8b	0,00000	0,00000	0,37056(11)	0,0100	
O(1)	4a	0,25000	0,25000	0,0030(11)	0,0200	
O(3)	4a	0,25000	0,25000	0,25000	0,0200	
O(2)	8b	0,00000	0,015(7)	0,4399(3)	0,0200	
O(4)	8b	0,00000	1,00000	0,3166(4)	0,0200	
O(5a)	8b	0,25000	0,25000	0,1200(8)	0,0200	
O(5b)	8b	0,25000	0,25000	0,8788(8)	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

Paramètres d'agitation thermique anisotrope des cations A (en Å<sup>2</sup>)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Bi(2)	0,0480(13)	0,0480(13)	0,060(2)	0,00000	0,00000	0,00000
Bi(1)	0,0228(10)	0,0228(10)	0,0643(16)	0,00000	0,00000	0,00000

**Tableau 33 :** Coordonnées atomiques et agitations thermiques affinées pour la maille  $Bi_{2,8}Ba_{1,2}Ti_{1,8}Nb_{1,2}O_{12}$  à 25°C dans le groupe d'espace B2cb avec  $a=5,5149\text{Å}$ ,  $b=5,5149\text{Å}$  et  $c=33,8596\text{Å}$ .

	Position de Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}/U_{eq}$ en Å <sup>2</sup>	Occ %
Bi(2)	8b	0,00000	0,00000	0,06646(6)		48/52
Bi(1)	8b	0,00000	0,00000	0,21325(5)		92/8
Ti(1)	4a	0,00000	0,00000	0,50000	0,0100	
Ti(2)	8b	0,00000	0,00000	0,37024(12)	0,0100	
O(1)	4a	0,25000	0,25000	0,00000	0,0200	
O(3)	4a	0,25000	0,25000	0,25000	0,0200	
O(2)	8b	0,00000	0,000(6)	0,4399(3)	0,0200	
O(4)	8b	0,00000	1,00000	0,3173(4)	0,0200	
O(5a)	8b	0,25000	0,25000	0,1206(7)	0,0200	
O(5b)	8b	0,25000	0,25000	0,8794(7)	0,0200	

(\*) coordonnée fixée en accord avec un groupe d'espace polaire

Paramètres d'agitation thermique anisotrope des cations A (en Å<sup>2</sup>)

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Bi(2)	0,0474(12)	0,0474(12)	0,034(2)	0,00000	0,00000	0,00000
Bi(1)	0,0150(8)	0,0150(8)	0,0432(15)	0,00000	0,00000	0,00000

**Tableau 34** : Distances cation – anion des composés de la solution solide  $Bi_{4-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{12}$ ,

Cation	Anion		Distance cation – oxygène [Å]						
			x=0	x=0,2	x=0,4	x=0,6	x=0,8	x=1	x=1,2
Bi(2)	O(5b)	1x	2.30(2)	2.39(2)	2.53(2)	2.675(17)	2.693(16)	2.70(2)	2.676(16)
	O(5b)	1x	3.08(2)	3.02(2)	2.82(3)	2.685(17)	2.693(16)	2.70(2)	2.676(16)
	O(2)	1x	2.40(3)	2.34(3)	2.40(3)	2.50(3)	2.54(3)	2.69(5)	2.7659(9)
	O(5a)	1x	2.45(3)	2.51(3)	2.39(2)	2.50(2)	2.562(17)	2.65(2)	2.677(16)
	O(2)	1x	2.49(3)	2.46(2)	2.50(3)	2.67(3)	2.766(3)	2.7605(19)	2.7659(9)
	O(5a)	1x	2.54(3)	2.55(3)	2.69(3)	2.54(2)	2.562(17)	2.65(2)	2.677(16)
	O(1)	1x	2.60(2)	2.584(19)	2.65(2)	2.71(3)	2.780(17)	2.88(3)	2.9774(15)
	O(1)	1x	2.93(2)	2.97(2)	2.96(2)	2.84(3)	2.780(17)	2.88(3)	2.9774(15)
	O(1)	1x	2.95(2)	2.970(19)	3.01(3)	3.15(2)	3.191(18)	3.05(3)	2.9774(15)
	O(2)	1x	2.97(3)	3.04(2)	3.00(3)	2.87(3)	2.766(3)	2.7605(19)	2.77(3)
	O(2)	1x	3.09(3)	3.15(3)	3.10(3)	3.00(3)	2.97(3)	2.83(5)	2.77(3)
	O(1)	1x	3.25(2)	3.31(2)	3.29(3)	3.26(3)	3.191(18)	3.05(3)	2.9774(15)
Bi(1)	O(3)	1x	2.201(18)	2.19(3)	2.22(2)	2.261(18)	2.28(2)	2.3072(9)	2.3130(9)
	O(3)	1x	2.22(2)	2.29(3)	2.29(2)	2.261(18)	2.28(2)	2.3072(9)	2.3130(9)
	O(3)	1x	2.416(19)	2.32(3)	2.32(2)	2.354(19)	2.33(2)	2.3072(9)	2.3130(9)
	O(3)	1x	2.43(2)	2.41(3)	2.39(2)	2.354(19)	2.33(2)	2.3072(9)	2.3130(9)
	O(4)	1x	2.54(3)	2.69(2)	2.68(3)	2.77(3)	2.86(4)	2.930(5)	2.946(5)
	O(4)	1x	2.70(3)	2.74(4)	2.78(4)	2.907(5)	2.922(5)	2.930(5)	2.946(5)
	O(4)	1x	3.08(3)	3.04(4)	3.02(4)	2.907(5)	2.922(5)	2.930(5)	2.946(5)
	O(4)	1x	3.21(3)	3.06(2)	3.09(3)	3.03(3)	2.99(4)	2.930(5)	2.946(5)
	O(5a)	1x	3.63(3)	3.66(3)	3.66(2)	3.72(2)	3.75(2)	3.70(2)	3.69(2)
	O(5a)	1x	3.69(2)	3.69(2)	3.79(2)	3.74(2)	3.75(2)	3.70(2)	3.69(2)
	O(5b)	1x	3.25(2)	3.315(19)	3.49(2)	3.583(18)	3.62(2)	3.67(2)	3.69(2)
	O(5b)	1x	3.85(2)	3.74(2)	3.64(2)	3.583(18)	3.62(2)	3.67(2)	3.69(2)
Ti(1)	O(1)	2x	1.859(17)	1.836(17)	1.838(19)	1.90(2)	1.953(3)	1.9476(19)	1.9498
	O(1)	2x	2.011(18)	2.052(18)	2.05(2)	2.00(2)	1.953(3)	1.9476(19)	1.9498
	O(2)	2x	2.016(12)	2.016(11)	2.042(12)	2.010(13)	2.035(11)	2.032(11)	2.034(11)
Ti(2)	O(4)	1x	1.828(15)	1.790(13)	1.779(15)	1.793(16)	1.783(14)	1.823(14)	1.791(14)
	O(5b)	1x	1.92(3)	1.90(3)	1.90(3)	1.847(8)	1.911(13)	1.965(4)	1.974(4)
	O(5a)	1x	1.96(3)	1.95(4)	1.94(3)	2.08(2)	2.026(14)	1.971(4)	1.974(4)
	O(5a)	1x	1.99(3)	1.97(4)	2.02(3)	2.11(2)	2.026(14)	1.971(4)	1.974(4)
	O(5b)	1x	2.00(3)	2.02(3)	1.99(3)	1.847(8)	1.911(13)	1.965(4)	1.974(4)
	O(2)	1x	2.183(14)	2.294(12)	2.332(13)	2.405(13)	2.375(12)	2.346(12)	2.360(11)

## Annexes relatives au chapitre III, paragraphe 3

**Tableau 35 :**  $PbBi_4Ti_4O_{15}$ , Positions atomiques dans l'espace 3D issues de l'affinement de structure à l'aide du formalisme 4D dans le groupe d'espace  $A2_1am$  et les paramètres de maille  $a=5,4558(2)\text{Å}$ ,  $b=5,4329(2)\text{Å}$  et  $c=41,397(2)\text{Å}$

	Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}$
Bi1	4a	-0,003(2)	-0,0068(6)	0,25	0,0167(4)
Bi2	8b	0,507(2)	-0,0068(6)	0,6448(3)	0,0167(4)
Bi3	8b	-0,004(2)	-0,0068(6)	0,0305(3)	0,0167(4)
Ti1	8b	-0,020(4)	0	0,8000(9)	0,008(2)
Ti2	8b	-0,020(4)	0	0,5964(9)	0,008(2)
O1a	4a	0,460(7)	-0,056(6)	0,25	0,02
O2a	8b	0,260(10)	0,290(8)	0,208(4)	0,02
O2b	8b	0,176(10)	0,292(8)	0,803(4)	0,02
O1b	8b	-0,023(7)	-0,046(6)	0,6523(14)	0,02
O2c	8b	0,229(10)	0,248(8)	0,399(4)	0,02
O2d	8b	0,240(10)	0,245(8)	0,607(4)	0,02
O1c	8b	0,492(7)	-0,020(6)	0,0514(14)	0,02
O2e	8b	0,238(10)	0,252(8)	0,002(4)	0,02

**Tableau 36** :  $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$ , Positions atomiques dans l'espace 3D issues de l'affinement de structure à l'aide du formalisme 4D dans le groupe d'espace B2cb et les paramètres de maille  $a=5,4719(2)$  Å,  $b=5,4591(2)$  Å et  $c=49,668(2)$  Å

	Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}$
Bi1	4a	0	0	0,5428(2)	0,0198(4)
Bi2	8b	0	0	0,3698(2)	0,0198(4)
Bi3	8b	0	0	0,7244(2)	0,0198(4)
Ti1	8b	0	0	0	0,0038(9)
Ti2	8b	0	0,5000(8)	0,4165	0,0038(9)
Ti3	8b	0	0	0,1710(8)	0,0038(9)
O2a	4a	0,256(3)	0,250(3)	0,005(3)	0,02
O1a	8b	0	-0,053(6)	0,0404(11)	0,02
O2b	8b	0,253(3)	0,756(3)	0,083(3)	0,02
O2c	8b	0,253(3)	0,756(3)	0,424(3)	0,02
O1b	8b	0	-0,035(6)	0,8779(11)	0,02
O2d	8b	0,247(3)	0,250(3)	0,165(3)	0,02
O2e	8b	0,247(3)	0,250(3)	0,339(3)	0,02
O1c	8b	0	-0,003(6)	0,2059(11)	0,02
O2f	8b	0,244(3)	0,744(3)	0,251(3)	0,02

**Tableau 37 :**  $Pb_3Bi_4Ti_6O_{21}$ , Positions atomiques dans l'espace 3D issues de l'affinement de structure à l'aide du formalisme 4D dans le groupe d'espace  $A2_1am$  et les paramètres de maille  $a=5,4799(2)\text{Å}$ ,  $b=5,4799(2)\text{Å}$  et  $c=58,029(2)\text{Å}$

	Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}$
Bi1	4a	0	0	0,75	0,0290(4)
Bi2	8b	0,5	0	0,1768(4)	0,0290(4)
Bi3	8b	0	0	0,6021(4)	0,0290(4)
Bi4	8b	0,5	0	0,0220(4)	0,0290(4)
Ti1	8b	0	0	0,2848(11)	0,0054(9)
Ti2	8b	0	0	0,1415(11)	0,0054(9)
Ti3	8b	0	0	0,4324(11)	0,0054(9)
O1a	4a	0,5	-0,042(8)	0,75	0,02
O2a	8b	0,25	0,25	0,287(5)	0,02
O2b	8b	0,25	0,25	0,719(5)	0,02
O1b	8b	0	-0,037(8)	0,1798(13)	0,02
O2c	8b	0,25	0,25	0,148(5)	0,02
O2d	8b	0,25	0,25	0,856(5)	0,02
O1c	8b	0,5	-0,024(8)	0,6090(13)	0,02
O2e	8b	0,25	0,25	0,427(5)	0,02
O2f	8b	0,25	0,25	0,575(5)	0,02
O1d	8b	0	-0,004(8)	0,0374(13)	0,02
O2g	8b	0,25	0,25	0,000(5)	0,02

**Tableau 38** :  $PbBi_8Ti_7O_{27}$ , Positions atomiques dans l'espace 3D issues de l'affinement de structure à l'aide du formalisme 4D dans le groupe d'espace  $I2cm$  et les paramètres de maille  $a=5,4460(2)\text{Å}$ ,  $b=5,4242(2)\text{Å}$  et  $c=74,291(3)\text{Å}$

	Wyckoff	x	y	z	$U_{iso}$
Bi1-3	4a	0	0,4962(14)	0,5293(4)	0,0237(4)
Bi1-4	4a	0	0,0001(14)	0,2500(4)	0,0237(4)
Bi2-4	8b	0	-0,0117(14)	0,6899(4)	0,0237(4)
Bi3-3	8b	0	0,4843(14)	0,0919(4)	0,0237(4)
Bi3-4	8b	0	-0,0118(14)	0,1270(4)	0,0237(4)
Ti1-3	8b	-0,022(3)	0	0	0,007(2)
Ti1-4	8b	-0,022(3)	0,5	0,278(7)	0,007(2)
Ti2-3	8b	-0,022(3)	0	0,4428(7)	0,007(2)
Ti2-4	8b	-0,022(3)	0,5	0,163(7)	0,007(2)
O2a-3	4a	0,223(8)	0,254(7)	0,004(3)	0,02
O1a-4	4a	-0,035(6)	0,435(6)	0,75	0,02
O2a-4	8b	0,264(8)	0,281(7)	0,227(3)	0,02
O2b-4	8b	0,187(8)	0,217(7)	0,780(3)	0,02
O1a-3	8b	-0,034(6)	-0,061(6)	0,0276(9)	0,02
O1b-4	8b	-0,031(6)	0,453(6)	0,1948(9)	0,02
O2b-3	8b	0,266(8)	0,225(7)	0,449(3)	0,02
O2c-3	8b	0,193(8)	0,271(7)	0,556(3)	0,02
O2c-4	8b	0,220(8)	0,247(7)	0,333(3)	0,02
O2d-4	8b	0,238(8)	0,255(7)	0,670(3)	0,02
O1b-3	8b	-0,026(6)	-0,026(6)	0,5829(9)	0,02
O1c-4	8b	-0,020(6)	0,500(6)	0,6394(9)	0,02
O2e	8b	0,230(8)	0,255(7)	0,111(3)	0,02
O2f	8b	0,225(8)	0,245(7)	0,890(3)	0,02

**Tableau 39** : Principales distances cation – oxygène de la sphère de coordinance (inférieures à 3Å) du composé  $PbBi_4Ti_4O_{15}$ .

Ti2	-O1b	2,33(3)	x1	Ti1	O1b	1,99(3)	x1
	-O2c	1,93(4)	x1		O2a	2,01(3)	x1
	-O2c	1,94(4)	x1		O2a	1,93(4)	x1
	-O2d	1,99(4)	x1		O2b	1,91(4)	x1
	-O2d	1,96(4)	x1		O2b	2,01(4)	x1
	-O1c	1,87(3)	x1		O1a	2,096(10)	x1
Bi3	O2e	2,26(3)	x1	Bi2	O1b	2,91(8)	x1
	O2e	2,35(4)	x1		O1b	2,59(8)	x1
	O2e	2,29(5)	x1		O1b	2,45(6)	x1
	O2e	2,31(5)	x1		O2c	2,54(3)	x1
	O1c	2,89(6)	x1		O2c	2,71(4)	x1
	O1c	2,84(6)	x1		O2d	2,54(3)	x1
	O1c	2,71(4)	x1		O2d	2,46(4)	x1
	O1c	2,99(4)	x1		O2b	2,64(3)	x1
Bi1	O2a	2,78(4)	x2				
	O2a	2,48(4)	x2				
	O2b	2,62(3)	x2				
	O1a	2,94(8)	x1				
	O1a	2,54(8)	x1				
	O1a	2,38(5)	x1				

**Tableau 40** : Principales distances cation – oxygène de la sphère de coordinance (inférieures à 3Å) du composé  $Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$ .

Ti1	O1a	2,026(8)	x2	Ti3	O1c	1,73(4)	x1
	O2a	1,968(11)	x2		O1b	2,44(4)	x1
	O2a	1,926(11)	x2		O2d	1,949(7)	x1
					O2d	1,970(7)	x1
					O2e	2,007(9)	x1
					O2e	1,989(10)	x1
Ti2	O1a	2,16(2)	x1	Bi1	O1a	2,754(4)	x2
	O1b	1,93(3)	x1		O1a	2,44(4)	x1
	O2b	1,946(10)	x1		O2a	2,685(16)	x1
	O2b	1,919(10)	x1		O2a	2,719(16)	x1
	O2c	2,008(11)	x1		O2b	2,759(13)	x1
	O2d	1,938(11)	x1		O2b	2,807(13)	x1
			O2c	2,514(12)	x1		
			O2c	2,533(12)	x1		
Bi2	O1b	2,772(5)	x2	Bi3	O1c	2,885(7)	x2
	O1b	2,57(4)	x1		O1c	2,86(4)	x1
	O1b	2,95(4)	x1		O1c	2,89(4)	x1
	O2d	2,586(12)	x1		O2f	2,376(12)	x1
	O2d	2,566(12)	x1		O2f	2,290(11)	x1
	O2e	2,449(11)	x1		O2f	2,300(12)	x1
	O2e	2,468(11)	x1		O2f	2,293(12)	x1

**Tableau 41** : Principales distances cation – oxygène de la sphère de coordinance (inférieures à 3Å) du composé  $Pb_3Bi_4Ti_6O_{21}$ .

Ti2	O1b	2,23(6)	x1	Ti1	O1b	2,07(3)	x1
	O2c	1,972(12)	x2		O2a	1,943(2)	x2
	O2d	1,942(4)	x2		O2b	1,947(3)	x2
	O1c	1,89(7)	x1		O1a	2,03(2)	x1
Ti3	O1d	1,76(8)	x1	Bi3	O2e	2,570(15)	x2
	O2e	1,962(13)	x2		O2f	2,508(15)	x2
	O2f	1,980(17)	x2		O1c	2,772(5)	x2
	O1c	2,40(8)	x1		O1c	2,64(6)	x1
				O1c	2,90(6)	x1	
Bi1	O2a	2,909(15)	x4	Bi4	O1d	2,882(7)	x2
	O2b	2,66(2)	x4		O1d	2,86(6)	x1
	O1a	2,750(5)	x2		O1d	2,90(6)	x1
	O1a	2,51(6)	x1		O2g	2,339(12)	x2
	O1a	2,97(6)	x1		O2g	2,310(18)	x2
Bi2	O1b	2,753(7)	x2				
	O1b	2,54(4)	x1				
	O1b	2,95(4)	x1	O2a	2,84(2)	x2	
	O2c	2,564(15)	x2	O2d	2,724(17)	x2	

**Tableau 42** : Principales distances cation – oxygène de la sphère de coordinance (inférieures à 3Å) du composé  $PbBi_8Ti_7O_{27}$ .

Ti1-3	O1a-3	2,077(11)	x2	Ti2-3	O1a-3	2,225(15)	x1
	O2a-3	1,943(15)	x2		O1b-3	1,911(13)	x1
	O2a-3	1,950(16)	x2		O2b-3	2,05(3)	x1
					O2b-3	1,95(3)	x1
					O2c-3	1,88(3)	x1
					O2c-3	1,99(3)	x1
Ti2-4	O2c-4	1,96(4)	x1	Ti1-4	O2a-4	1,96(4)	x1
	O2c-4	1,93(4)	x1		O2a-4	2,01(4)	x1
	O2d-4	1,97(4)	x1		O2b-4	1,98(4)	x1
	O2d-4	2,01(4)	x1		O2b-4	1,91(4)	x1
	O1b-4	2,362(9)	x1		O1b-4	2,021(10)	x1
	O1c-4	1,766(12)	x1		O1a-4	2,128(11)	x1
Bi3-4	O2e	2,25(4)	x1	Bi1-4	O2a-4	2,68(3)	x2
	O2e	2,35(3)	x1		O2a-4	2,42(3)	x2
	O2f	2,18(3)	x1		O2b-4	2,72(3)	x2
	O2f	2,37(3)	x1		O1a-4	2,94(4)	x1
	O1c-4	2,98(4)	x1		O1a-4	2,56(4)	x1
	O1c-4	2,78(4)	x1		O1a-4	2,37(6)	x1
	O1c-4	2,81(4)	x1				
	O1c-4	2,93(4)	x1				
Bi2-4	O2c-4	2,43(5)	x1				
	O2c-4	2,62(3)	x1				
	O2d-4	2,43(3)	x1				
	O2d-4	2,48(3)	x1				
	O2b-4	2,75(3)	x1	O1b-4	2,59(4)	x1	
	O1b-4	2,92(4)	x1	O1b-4	2,43(3)	x1	

Bi3-3	O1b-3	2,94(4)	x1	Bi1-3	O1a-3	2,93(6)	x1
	O1b-3	2,67(4)	x1		O1a-3	2,56(6)	x1
	O1b-3	2,58(5)	x1		O1a-3	2,37(7)	x1
	O2e	2,26(3)	x1		O2a-3	2,777(15)	x1
	O2e	2,42(3)	x1		O2a-3	2,609(15)	x1
	O2f	2,32(3)	x1		O2b-3	2,62(3)	x1
	O2f	2,45(3)	x1		O2b-3	2,38(3)	x1
					O2c-3	2,55(2)	x1
					O2c-3	2,97(3)	x1

---

## Bibliographie

1. Aurivillius, B., *Mixed bismuth oxides with layer lattices. I. Structure type of  $\text{CaCb}_2\text{Bi}_2\text{O}_9$* . Arkiv för kemi, 1949. **1**: p. 463-480.
2. Aurivillius, B., *Mixed oxides with layer lattices. II. Structure of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$* . Arkiv för kemi, 1949. **1**(58): p. 499-512.
3. Aurivillius, B., *Mixed oxides with layer lattices. III. Structure of  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$* . Arkiv för kemi, 1950. **2**(37): p. 519-527.
4. Smolenskii, G.A., V.A. Isupov, and A.I. Agranovskaya, *Seignettoelectrics of the octahedral type with a layer structure*. Fizika Tverdogo Tela (Sankt-Peterburg), 1961. **3**(895-901).
5. Subbarao, E.C., *A family of ferroelectric bismuth compounds*. Journal of physics and chemistry of solids, 1962. **23**: p. 665-676.
6. Subbarao, E.C., *Crystal chemistry of mixed bismuth oxides with layer-type structure*. Journal of the american ceramic society, 1962. **45**(4): p. 166-169.
7. Subbarao, E.C., *Ferroelectricity in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  and its solid solutions*. Physical review, 1961. **122**(3): p. 804-807.
8. Mihara, T., et al., *Characteristics of bismuth layered  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  thin-film capacitors and comparison with  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$* . Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers, 1995. **34**(9 B): p. 5233-5239.
9. Desu, S.B. and D.P. Vijay, *Novel fatigue-free layered structure ferroelectric thin films*. Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology, 1995. **B32**(1-2): p. 75-81.
10. *(RoHS) Directive to reduce the utilisation of certain Hazardous Substances in electrical and electronic devices - Reduction*, in 2002/95/EG. 2002.
11. *(WEEE) Directive about Waste of Electric and Electronic Equipment - Recycling*, in 2002/96/EG. 2002.
12. Desu, S.B. and T. Li, *Fatigue-free  $\text{SrBi}_2(\text{TaxNb}_{1-x})_2\text{O}_9$  ferroelectric thin films*. Materials science & engineering. B, Solid-state materials for advanced technology, 1995. **B34**(1).
13. Kijima, T., M. Nagata, and H. Matsunaga. *Low temperature preparation of fatigue free  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  thin films by MOCVD and their electrical properties*. in *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*. 1996.
14. Soares-Carvalho, F., et al.,  *$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ferroelectric thin films: morphology and electrical characteristics*. Journal de physique. III, 1997. **7**(6): p. 1221-1226.
15. Du, X. and I.-W. Chen, *Ferroelectric thin films of bismuth-containing layered perovskites: Part II,  $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$* . Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(12): p. 3260-3264.
16. Du, X. and I.-W. Chen, *Ferroelectric thin films of bismuth-containing layered perovskites: Part III,  $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  and c-oriented  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  template*. Journal of the American Ceramic Society, 1998. **81**(12): p. 3265-3269.
17. Ikeda, Y., K. Hironaka, and C. Isobe. *Crystallization mechanism of ferroelectric SBT thin films*. in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 1998.
18. Nibou, L., et al., *Chemical fabrication  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  thin films*. Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(6-7): p. 1383-1386.

19. Park, Y.-I., M. Miyayama, and T. Kudo, *Fabrication of PbBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Pb<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> thin films by sol-gel method*. Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan, 1999. **107**(5): p. 413-418.
20. Yi, J.H., et al., *SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ferroelectric Powders and Thin Films Prepared by Sol-Gel*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999. **13**(1-3): p. 885-888.
21. Pignolet, A., et al. *Structure-property relationships of thin films of epitaxial ferroelectric bismuth-layered perovskites with even and odd Aurivillius' parameters*. in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 2000.
22. Duclère, J.-R., M. Guilloux-Viry, and A. Perrin, *Structural characterization of thin films of the SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric aurivillius phase epitaxially grown on (110)SrTiO<sub>3</sub>*. Journal of Applied Crystallography, 2003. **36**(1): p. 96-102.
23. Scott, J.F., et al., *Structure and device characteristics of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-based nonvolatile random-access memories*. MRS Bulletin, 1996. **21**(7): p. 33-39.
24. Ahn, S.L., et al., *Structural and electrical characterisation of Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>15</sub> system*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**: p. 825-834.
25. Shimakawa, Y., et al., *Crystal structure and ferroelectric properties of ABi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (A=Ca, Sr, and Ba)*. Physical Review B-Condensed Matter, 2000. **61**(10): p. 6559-6564.
26. Shimakawa, Y., et al. *Crystal structures of SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Sr<sub>0.8</sub>Bi<sub>2.2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ferroelectric materials*. in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 1999.
27. Nistor, L., G. Van Tendeloo, and S. Amelinckx, *The paraelectric-ferroelectric phase transition of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> studied by electron microscopy*. Phase Transitions, 1996. **59**(1-3 SEC. B): p. 135-153.
28. Castro, A., et al., *Structural and ferroelectric behavior of Aurivillius related oxides Bi<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>9-x/2</sub> (0?x?2)*. Ferroelectrics, 1994. **153**(1 -4 pt 3): p. 255-260.
29. Withers, R.L., J.G. Thompson, and A.D. Rae, *The crystal chemistry underlying ferroelectricity in bismuth titanate (Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>), bismuth titanium niobium oxide (Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub>), and bismuth tungstate (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)*. Journal of Solid State Chemistry, 1991. **94**(2): p. 404-417.
30. Hervoches, C.H. and P. Lightfoot, *A variable-temperature powder neutron diffraction study of ferroelectric Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(11): p. 3359-3364.
31. Kikuchi, T., *Synthesis of new, layered bismuth titanates, Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub> and Bi<sub>6</sub>Ti<sub>3</sub>WO<sub>18</sub>*. Journal of the less-common metals, 1976. **48**: p. 319-323.
32. Kikuchi, T., *Synthesis of a new, mix-layered bismuth titanate SrBi<sub>8</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>27</sub>*. Journal of the less-common metals, 1977. **52**: p. 163-165.
33. Subbanna, G.N., T.N. Guru Row, and C.N.R. Rao, *Structure and dielectric properties of recurrent intergrowth structures formed by the Aurivillius Family of bismuth oxides of the formula Bi<sub>2n</sub>-1BnO<sub>3n+3</sub>*. Journal of solid state chemistry, 1990. **86**: p. 206-211.
34. Horiuchi, S., T. Kikuchi, and M. Goto, *Structure determination of a mixed-layer bismuth titanate, Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>, by super-high-resolution electron microscopy*. Acta Crystallographica, 1977. **A33**(5): p. 701-703.
35. Mercurio, D., et al., *Crystal structure of the ferroelectric mixed Aurivillius phase Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>*. International Journal of Inorganic Materials, 2000. **2**(5): p. 397-406.
36. Maalal, R., et al. *Ferroelectric properties of the mixed aurivillius phase Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>*. in *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*. 1994.

37. Thompson, J.G., et al., *Revised structure of Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub>*. Acta crystallographica, 1991. **B47**: p. 174-180.
38. Rae, A.D., et al., *Structure refinement of commensurately modulated bismuth titanate, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. Acta Crystallographica, 1990. **B46**: p. 474-487.
39. Tellier, J., et al., *The crystal structure of the mixed-layer Aurivillius phase Bi<sub>5</sub>Ti<sub>1.5</sub>W<sub>1.5</sub>O<sub>15</sub>*. Solid State Sciences, 2005. **7**(9): p. 1025-1034.
40. Rae, A.D., J.G. Thompson, and R.L. Withers, *Structure refinement of commensurately modulated bismuth strontium tantalate, Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*. Acta Crystallographica, 1992. **B48**: p. 418-428.
41. Macquart, R., et al., *High-temperature structural studies of PbBi<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (M = Nb and Ta)*. Journal of Physics Condensed Matter, 2002. **14**(34): p. 7955-7962.
42. Ismunandar, B.A. Hunter, and B.J. Kennedy, *Cation disorder in the ferroelectric Aurivillius phase PbBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: an anomalous dispersion X-ray diffraction study*. Solid State Ionics, 1998. **112**(3-4): p. 281-289.
43. Srikanth, V., et al., *Cation disorder in ferroelectric PbBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*. Acta crystallographica, 1996. **B52**: p. 432-439.
44. Ismunandar, et al., *Structure of ABi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (A=Sr, Ba): refinement of powder neutron diffraction data*. Journal of Solid State Chemistry, 1996. **126**: p. 135-141.
45. Blake, S.M., et al., *Cation disorder in ferroelectric Aurivillius phases of the type Bi<sub>2</sub>ANb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (A=Ba, Sr, Ca)*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(8): p. 1609-1613.
46. Snedden, A., et al., *Crystal structure of the 'mixed-layer' Aurivillius phase Bi<sub>5</sub>TiNbWO<sub>15</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(1): p. 180-184.
47. Nalini, G., T.N. Guru Row, and G.N. Subbanna, *Studies on n = 2 Aurivillius phases: Structure of the series Bi<sub>3-x</sub>LaxTiNbO<sub>9</sub> (0 < x < 1)*. Materials Chemistry and Physics, 2003. **82**(3): p. 663-671.
48. Macquart, R., et al., *Structural phase transitions in the ferroelectric oxides Ba<sub>1-x</sub>Pbx;Bi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (x = 0.375, 0.625)*. Journal of Physics Condensed Matter, 2004. **16**(30): p. 5443-5452.
49. Lightfoot, P., et al. *Contrasting Structural Behavior in the Aurivillius Phase Ferroelectrics Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Ba<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>18</sub>*. in *Materials Research Society Symposium - Proceedings*. 2003.
50. Dorrian, J.F., et al., *Crystal structure of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. Ferroelectrics, 1971. **3**: p. 17-27.
51. Hervoches, C.H. and P. Lightfoot, *Cation disorder in three-layer Aurivillius phases: Structural studies of Bi<sub>2-x</sub>Sr<sub>2+x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>2+x</sub>O<sub>12</sub> (0 < x < 0.8) and Bi<sub>4-x</sub>LaxTi<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (x = 1 and 2)*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **153**(1): p. 66-73.
52. Haluska, M.S. and S.T. Misture, *Crystal structure refinements of the three-layer Aurivillius ceramics Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>AxNb<sub>2</sub>TiO<sub>12</sub> (A = Ca, Ba, x = 0, 0.5, 1) using combined X-ray and neutron powder diffraction*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(6): p. 1965-1975.
53. Hervoches, C.H., et al., *Structural behavior of the four-layer aurivillius-phase ferroelectrics SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **164**(2): p. 280-291.
54. Wong-Ng, W., et al., *Crystal chemistry and crystallography of the Aurivillius phase Bi<sub>5</sub>AgNb<sub>4</sub>O<sub>18</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(10): p. 3359-3367.
55. Fernández, J.F., et al., *Relaxor behavior of PbxBi<sub>4</sub>Ti<sub>3+x</sub>O<sub>12+3x</sub> (x=2,3) Aurivillius ceramics*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(25): p. 4811-4813.

56. Wolfe, R.W., et al., *Crystal structure of Bi<sub>3</sub>TiNbO<sub>9</sub>*. *Ferroelectrics*, 1971. **3**: p. 1-7.
57. Newnham, R.E., et al., *Crystal structure of (Sr, Ba)Bi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*. *Materials research bulletin*, 1973. **8**: p. 1183-1196.
58. Rae, A.D., J.G. Thompson, and R.L. Withers, *Structure refinement of commensurately modulated bismuth tungstate, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>*. *Acta Crystallographica*, 1991. **B47**: p. 870-881.
59. Goldschmidt, V.M., *Laws of crystal chemistry*. *Naturwissenschaften*, 1926. **14**: p. 477-485.
60. Glazer, A.M., *The classification of tilted octahedra in perovskites*. *Acta Crystallographica*, 1972. **B28**: p. 3384-3392.
61. Soares-Carvalho, F., *Elaboration de couches minces ferroélectriques de titanate de bismuth Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. 1996, Université de Limoges.
62. Reaney, I.M., E.L. Colla, and N. Setter, *Dielectric and structural characteristics of Ba- and Sr-based complex perovskites as a function of tolerance factor*. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers*, 1994. **33(7A)**: p. 3984-3990.
63. Brown, I.D. and D. Altermatt, *Bond valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database*. *Acta Crystallographica*, 1985. **B41**: p. 244-247.
64. Curie, P. and J. Curie, *C. R. Acad. Sc*, 1880. **91**: p. 294-295.
65. Valasek, J., *Piezo-electric activity of Rochelle salt under various conditions*. *Physical Review*, 1922. **19**: p. 478-491.
66. Busch, G. and P. Scherrer, *A new seignettelectric substance*. *Naturwissenschaften*, 1935. **23**: p. 737.
67. Vul, B.M., *Dielectric constants of some titanates*. *Nature*, 1945. **156**: p. 480.
68. Papon, P., J. Leblond, and P.H.E. Meijer, *Physique des transitions de phases - Concepts et applications*. 1999: Dunod.
69. Ehrenfest, P., *Phase changes in the ordinary and extended sense classified according to the corresponding singularities of the thermodynamic potential*. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 1933. **36**: p. 153-157.
70. Landau, L., *Theory of phase changes. I*. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 1937. **11**: p. 26-47.
71. Devonshire, A.F., *Theory of barium titanate. I*. *Philosophical Magazine*, 1949. **40**: p. 1040-1063.
72. Perez-Mato, J.M., et al., *The Rhodes-Wohlfarth parameter as assessment of the displacive degree in ferroelectrics: The case of the  $\sqrt{4}$  model*. *European Physical Journal B*, 1999. **12(3)**: p. 331-334.
73. Cochran, W., *Crystal stability and the theory of ferroelectricity*. *Physical Review Letters*, 1959. **3**: p. 412-414.
74. Kittel, C., *Physique de l'état solide*. 1983: Dunod université.
75. Xu, Y., *Ferroelectric materials and their applications*. 1991: North Holland.
76. Rao, C.N.R. and J. Gopalakrishnan, *New directions in solid state chemistry - second edition*. 1997: Cambridge university press.
77. Smolenskii, G.A., V.A. Isupov, and A.I. Agranovskaya, *New group of ferroelectrics (with a laminated structure)*. *Fizika Tverdogo Tela (Sankt-Peterburg)*, 1959. **1**: p. 169-170.

78. Smolenskii, G.A. and N.V. Kozhevnikova, *The problem of the origin of seignettelectricity*. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1951. **76**: p. 519-522.
79. Boucher, E., *Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-subsituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique*. 2002, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
80. Kim, S.K., M. Miyayama, and H. Yanagida, *Electrical anisotropy and a plausible explanation for dielectric anomaly of Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> single crystal*. Materials research bulletin, 1996. **31**(1): p. 121-131.
81. Chen, X.-B., et al., *Relaxor properties of lanthanum-doped bismuth layer-structured ferroelectrics*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(10): p. 5697-5700.
82. Yasuda, N., et al., *Dielectric properties and pressure effects in layer-type bismuth solid solution of Sr<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub>(0?x?2)*. Ferroelectrics, 1998. **217**(1): p. 65-73.
83. Mercurio, J.P., et al., *Phase transitions and dielectric properties in some compounds with bismuth oxide layer structure*. Materials research bulletin, 1992. **27**: p. 123-128.
84. Maalal, R., et al., *Crystal structure and dielectric properties of the mixed Aurivillius phase Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>*. Annales De Chimie-Science Des Materiaux, 1998. **23**(1-2): p. 247-250.
85. Maalal, R., *Propriétés diélectriques et structurales de la phase d'Aurivillius mixte Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>*. 1994, Limoges.
86. *Internal Centre for Diffraction Data*. 2003: Joint Committee for Powder Diffraction Studies.
87. Sih, B., et al., *Ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> single-crystal growth and characterization*. Journal of Materials Research, 2001. **16**(6): p. 1726-1733.
88. Hukins, D., *X-Ray diffraction dy disordered and ordered systems*. 1981: Pergamon Press.
89. Buerger, M.J., *X ray crystallography*. 1942: John Wiley & sons.
90. Warren, B.E., *X-ray diffraction*. 1969: Adison Wesley.
91. Guinebrière, R., *Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins*. Hermes ed. 2002. 286.
92. Young, R.A., *The Rietveld method*. IUCr monographs on crystallography n°5. 1993, New York: Oxford University press.
93. Caglioti, G., A. Paoletti, and F.P. Ricci, *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*. Nuclear Instruments, 1958. **3**: p. 223 - 228.
94. Rietveld, H.M., *Line profiles of neutron powder diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallographica, 1967(22): p. 151-152.
95. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**: p. 65-71.
96. <http://www.nonius.com/KappaCCD/manuals/technical/userman.html>.
97. <http://www.nonius.com/KappaCCD/manuals/techinfo/techinfo.html>.
98. Nonius, B.V., *Kappa CCD software*. 1998.
99. Pillet, S., *Reduction de données*. 2002.
100. Sheldrick, G.M., *Phase annealing in SHELX-90 : direct methods for larger structures*. Acta Crystallographica, 1990. **A**(46): p. 467-473.
101. Petricek, V., M. Dusek, and L. Palatinus, *Jana2000. The crystallographic computing system*. 2000, Institute of Physics: Praha.
102. Nibou, L., *Préparation, caractérisation et propriétés ferroélectriques des phases d'Aurivillius MIIBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> (MII : Ca, Sr, Ba, Pb)*. Céramiques texturées,

- monocristaux et couches minces*, in *Faculté des sciences d'Oujda*. 2000, Université Mohammed premier: Oujda. p. 163.
103. Smolenskii, G.A., et al., *Table 15.2.:Am-1Bi2MmO3m+3 ferroelectrics with a layered perovskite-like structure*, in *Ferroelectrics and related materials*, G.a.B.S. Publishers, Editor. 1984: New York. p. 696-697.
  104. Hervoche, C.H., et al., *Structural behavior of the four-layer aurivillius-phase ferroelectrics SrBi4Ti4O15 and Bi5Ti3FeO15*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002. **164**(2): p. 280-291.
  105. Hervoche, C.H., et al., *Erratum: Structural behavior of the four-layer aurivillius-phase ferroelectrics SrBi4Ti4O15 and Bi5Ti3FeO15 (Journal of Solid State Chemistry (2002) 164:2 (280-291))*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002. **166**(2): p. 449.
  106. Boullay, P., et al., *Toward a unified approach to the crystal chemistry of Aurivillius-type compounds. I. The structural model*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2002. **164**(2): p. 252-260.
  107. Shannon, R.D., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Crystallographica*, 1976. **A32**: p. 751-767.
  108. Nalini, G. and T.N.G. Row, *Structure determination at room temperature and phase transition studies above T-c in ABi(4)Ti(4)O(15) (A = Ba, Sr or Pb)*. *Bulletin of Materials Science*, 2002. **25**(4): p. 275-281.
  109. Fuentes, M.E., et al., *The crystal structure of BaBi4Ti4O15*. *Ferroelectrics*, 2002. **269**: p. 1007-1012.
  110. Kennedy, B.J., et al., *Structural phase transitions in the layered bismuth oxide BaBi4Ti4O15*. *Solid State Communications*, 2003. **126**(12): p. 653-658.
  111. Boullay, P., et al., *Synthesis, Average Structure, and Magnetic Properties of Oxygen Deficient Perovskites (Ba2-3xBi3x-1)(Fe2xBi1-2x)O 2+3/2x*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999. **147**(1): p. 45-57.
  112. Withers, R.L., *The crystal chemistry underlying ferroelectricity in Bi4Ti3O12, Bi3TiNbO9 and Bi2WO6*. *Journal of Solid State Chemistry*, 1991. **94**: p. 404-417.
  113. Suárez, D.Y., I.M. Reaney, and W.E. Lee, *Relation between tolerance factor and Tc in Aurivillius compounds*. *Journal of Materials Research*, 2001. **16**(11): p. 3139-3149.
  114. Lines, M.E. and A.M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. 1977: Oxford University Press.
  115. Ben Jannet, D., M. El Maaoui, and J.P. Mercurio, *Ferroelectric versus relaxor behaviour in Na0.5Bi4.5Ti4O15-BaBi4Ti4O15 solid solutions*. *Journal of Electroceramics*, 2003. **11**(1-2): p. 101-106.
  116. Jannet, D.B., et al., *From ferroelectric to relaxor behaviour in the Aurivillius-type Bi4-xBaxTi3-xNbxO12 (0<x<1.4) solid solutions*. *Materials Letters*, 2005. **59**(2-3): p. 376-382.
  117. Ben Jannet, D., *Elaboration et caractérisation des matériaux ferroélectriques de type "relaxeurs" à base de titanates de bismuth*, in *Département de chimie*. 2004, Université de Tunis el Manar.
  118. Maalal, R., M. Manier, and J.P. Mercurio, *Dielectric properties of the mixed Aurivillius phases M<sup>II</sup>Bi8Ti7O27 (M<sup>II</sup>=Ca, Sr, Ba and Pb)*. *Journal of the european ceramic society*, 1995. **15**: p. 1135-1140.

119. Boullay, P., et al., *Toward a unified approach to the crystal chemistry of Aurivillius-type compounds. II. Bi<sub>7</sub>Ti<sub>4</sub>NbO<sub>21</sub>, a case study*. Journal of Solid State Chemistry, 2002. **164**(2): p. 261-271.
120. Janner, A. and T. Janssen, *Symmetry of incommensurate crystal phases. I. Commensurate basic structures*. Acta Crystallographica, 1980. **A36**: p. 399-408.
121. Janner, A. and T. Janssen, *Symmetry of incommensurate crystal phases. II. Incommensurate basic structure*. Acta Crystallographica, 1980. **A36**: p. 408-415.
122. Janssen, T., et al., International tables for crystallography, 1992. **C**(2.8).
123. Amelinckx, S. and D. Van dyck, *Electron diffraction technique vol2, IUCr Monographs on Crystallography*. 1993: Oxford University Press.
124. Ismunandar, et al., *Structural studies of five layer Aurivillius oxides: A<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (A=Ca, Sr, Ba and Pb)*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(11): p. 4188-4196.
125. Ehrenreich, H., F. Spaepen, and S.G. A., *Solid State Physics - Ferroelectricity Revisited - advances in materials and physics*, N.Y. Academic, 2001, Editor. 2001. p. 239-483.
126. Chu, M.-W., et al., *Evidence for a monoclinic distortion in the ferroelectric Aurivillius phase Bi<sub>3</sub>LaTi<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2003. **172**(2): p. 389-395.
127. Maignan, A., et al., *Ferromagnetism and magnetoresistance in monolayered manganites Ca<sub>2-x</sub>Ln<sub>x</sub>MnO<sub>4</sub>*. Journal of Materials Chemistry, 1998. **8**(11): p. 2411-2416.
128. Breard, Y., et al., *Spin reorientation associated with a structural transition in the iron oxycarbonate Sr<sub>4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>CO<sub>3</sub>*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(15): p. 2895-2905.
129. Hesse, D., et al., *TEM cross-section investigations of epitaxial Ba<sub>2</sub>Bi<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>18</sub> thin films on LaNiO<sub>3</sub> bottom electrodes on CeO<sub>2</sub>/YSZ-buffered Si(100)*. Crystal Research and Technology, 2000. **35**(6-7): p. 641-651.
130. Hovmoller, S., *CRISP: Crystallographic image processing on a personal computer*. Ultramicroscopy, 1992. **41**(1-3): p. 121-135.
131. Onodera, A., et al., *Crystal structure of high-temperature paraelectric phase in Bi-layered perovskite Sr<sub>0.85</sub>Bi<sub>2.1</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*. Japanese journal of applied physics, 2000. **39**(9 B): p. 5711-5715.
132. Hervoche, C.H., J.T.S. Irvine, and P. Lightfoot, *Two high-temperature paraelectric phases in Sr<sub>0.85</sub>Bi<sub>2.1</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2001. **64**(10): p. 1001021-1001024.
133. Kim, J.S., et al., *Crystal structure and phase transitions of Sr<sub>1±x</sub>Bi<sub>2±y</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(10-11): p. 1295-1298.
134. Perez-Mato, J.M., et al., *Competing structural instabilities in the ferroelectric Aurivillius compound SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2004. **70**(21): p. 1-14.
135. Jiménez, B., et al., *On the existence of a second phase transition in ferroelectrics with Aurivillius-type structure through the study of the Young's modulus*. Journal of Physics Condensed Matter, 2000. **12**(16): p. 3883-3895.
136. Snedden, A., C.H. Hervoche, and P. Lightfoot, *Ferroelectric phase transitions in SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and Bi<sub>5</sub>Ti<sub>3</sub>FeO<sub>15</sub>: A powder neutron diffraction study*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2003. **67**(9): p. 921021-921024.

137. Shimakawa, Y., et al., *Orbital hybridization and covalency in paraelectric and ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 2002. **66**(14): p. 1441101-1441105.
138. Ismunandar and B.J. Kennedy, *Effect of temperature on cation disorder in ABi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (A = Sr, Ba)*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(2): p. 541-544.
139. Zhou, Q., B.J. Kennedy, and C.J. Howard, *Structural Studies of the Ferroelectric Phase Transition in Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(26): p. 5025-5028.
140. Capillas, C., et al., *SYMMODES: A software package for group-theoretical analysis of structural phase transitions*. Journal of Applied Crystallography, 2003. **36**: p. 953-954.
141. Hirata, T. and T. Yokokawa, *Variable-temperature X-ray diffraction of the ferroelectric transition in Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>*. Solid state communications, 1997. **104**(11): p. 673-677.
142. Smolenskii, G.A., et al., *Ferroelectrics and related materials*, ed. G.a.B.S. Publishers. 1984, New York.
143. Kojima, S., et al., *Raman scattering study of bismuth layer-structure ferroelectrics*. Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers & Short Notes & Review Papers, 1994. **33**(9 B): p. 5559-5564.
144. Kojima, S., et al., *Raman study of ferroelectric bismuth layer-oxides ABi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>*. Journal of molecular structure, 1995. **348**: p. 37-40.
145. Kojima, S., *Optical mode softening of ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> and related bismuth layer-structured oxides*. Journal of Physics Condensed Matter, 1998. **10**(20).
146. Graves, P.R., et al., *The Raman modes of the Aurivillius phases: temperature and polarization dependence*. Journal of Solid State Chemistry, 1995. **114**: p. 112-122.
147. Smirnov, M.B. and V. Kazimirov, *LADY : software for lattice dynamics simulations*. JINR Communications, 2001. **E14**: p. 159.
148. Klar, P.J. and T. Rentschler, *Variation of the soft modes with composition in the Raman spectra of charge-compensated series of n=2 and 3 Aurivillius phases*. Solid state communications, 1997. **103**(6): p. 341-345.
149. Tellier, J., et al., *A comparative study of the Aurivillius phase ferroelectrics CaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> and BaBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, 2004. **177**(6): p. 1829-1837.