

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE SCIENCES – TECHNOLOGIE – SANTE

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LIMOGES

Laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement des Surfaces  
(SPCTS UMR 6638 CNRS)

Thèse N°30 – 2006

THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Discipline : **Matériaux Céramiques et Traitements de Surface**

Présentée et soutenue publiquement par

**Olivier DURAND**

Le 4 juillet 2006

**Propriétés structurales et vibrationnelles des phases  
désordonnées dans le système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$**

Thèse dirigée par Mr Olivier MASSON et Mr Andreï MIRGORODSKI

Rapporteurs :	D. Avignant	Professeur, Université de Clermont-Ferrand
	P. Bordet	Directeur de Recherche, CNRS, Grenoble
Examineurs :	J.F. Baumard	Professeur, ENSCI, Limoges
	P. Thomas	Directeur de Recherche, CNRS, Limoges
	A. Mirgorodski	Professeur, Université de Limoges
	O. Masson	Maître de Conférences, Université de Limoges
Invités :	B. Frit	Professeur Honoraire, Université de Limoges
	J.C. Champarnaud	Professeur, Université de Limoges



*A mon père et mon frère*

*A Stéphanie*



## Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges, au sein du laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS, UMR 6638 CNRS) dirigé par le Professeur Jean-François Baumard. Je tiens à le remercier doublement, tout d'abord pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et ensuite pour avoir présider le jury de cette thèse. Je remercie également le Conseil Régional du Limousin pour le support financier qui m'a permis de réaliser ces travaux de recherche.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Messieurs Daniel Avignant, Professeur à l'université de Clermont-Ferrand et Pierre Bordet, Directeur de recherche au CNRS de Grenoble pour avoir bien voulu accepter de rapporter ce mémoire de thèse.

J'exprime ma reconnaissance et ma profonde sympathie à Monsieur Philippe Thomas, Directeur de Recherche au CNRS. Ses compétences scientifiques ont facilité la réalisation de ce travail au quotidien et le nécessaire recul qu'un doctorant ne saurait avoir lorsqu'il a la "tête dans le guidon". Ses qualités humaines (sans oublier son légendaire caractère) ont également facilité mon insertion dans l'équipe, parfois l'apaisement de certaines "tensions", mais surtout la bonne humeur si souvent de mise au sein de l'équipe.

De la même manière j'adresse mes remerciements à Monsieur Andrei Mirgorodski, personnage pour le moins unique qu'il m'ait été donné de rencontrer dans cette belle discipline qu'est la Science ! Oserai-je dire que s'il n'existait pas il faudrait l'inventer ? Qu'il reçoive ici ma reconnaissance pour avoir dirigé cette thèse et fait partager son savoir.

Je suis également reconnaissant envers Monsieur Olivier Masson, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Techniques, qui a été la personne la plus impliquée dans ce travail. Ses grandes connaissances techniques et scientifiques ont été un précieux atout pour faire avancer le sujet qui m'a été confié quatre ans auparavant. Dans cette relation humaine, parfois tendue, j'ai découvert une personne passionnée et humble qui gagne à être connue.

Je remercie, Monsieur Jean-Claude Champarnaud-Mesjard, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques, pour ses compétences scientifiques tout d'abord, pour sa disponibilité et sa gentillesse ensuite, et enfin pour son aide précieuse tant en matière de recherche que d'enseignement.

J'associe à cette salve de remerciements, Monsieur Bernard Frit, Professeur Honoraire de l'université de Limoges, dont la réputation n'est plus à faire, pour avoir bien voulu participer au jury.

Je remercie vivement Monsieur Thomas Hansen, chercheur et responsable de la ligne D20 à l'Institut Laue Langevin de Grenoble pour sa disponibilité et ses compétences lors des expériences de diffusion totale des neutrons.

Je vais poursuivre ces remerciements en exprimant ma gratitude envers une foultitude de personnes que j'ai côtoyé durant cette thèse, à commencer par Madame Thérèse Merle, Professeur à l'UFR de Limoges, pour sa disponibilité, sa gentillesse et pour les expériences de diffusion Raman. Merci également à Monsieur Pascal Marchet pour les expériences de DSC et Monsieur Pierre Carles pour les analyses EDS. Je n'oublie pas mes collègues thésards et post-doctorant : Jenny, Fabien, Richard, Matthieu, Carine, Marko, Riad, Micka, David... ainsi que les "permanents" : Danielle Mercurio, Michel Manier, Emmanuelle Orhan, Jean-René Duclère, Isabelle Julien, Paule Denoirjean, Nicolas Calvé, Etienne Laborde, Jean-Claude Pestourie, Claude Rocher, Jean-Paul Laval, Claude Penot, Eric Champion, "Bernie", Hélène... Chacun, à son niveau, de (très) près ou de (très) loin, a participé au bon déroulement de cette thèse.

Spéciale dédicace à Vincent Salles, qui m'a fait profiter de son matériel, de ses connaissances...et de ses blagues à deux francs... pardon... 30 centimes d'euro ! Tu es un incompris !

Ce paragraphe est dédié à mes p'tits Gonzag' : Adib, Noz, Fidj', Pid et Fred. Ils m'ont permis de me défouler hebdomadairement sur mes fûts (et de progresser). En langage "drumistique" je vous dis ... poum-poum-tchac ! Ouaouh ! Que de bonnes tranches !

Bien évidemment je remercie ma famille. J'ajoute un grand merci à Chantal et Daniel pour leur compréhension, leur soutien et leur intérêt envers la "pièce rapportée".

Je tiens à exprimer une pensée émue envers ceux qui m'étaient chers et qui nous ont quitté trop tôt. J'espère qu'ils sont fiers.

Enfin... the last but not the least... je remercie du fond de mon cœur ma Schtouffy, celle sans qui rien de tout ça ne se serait produit. Elle m'a apporté son soutien (sans failles), m'a motivé, encouragé. Elle m'a accompagné dans les bons comme dans les mauvais moments. Elle a fait preuve de disponibilité, d'écoute et de réconfort. Pour tout ça et plus encore... MERCI !

PS: She didn't fall asleep, even if i rambled on more than 18 pages... FRONT AND BACK !

Et pour tous ceux que j'aurais oublié, comme ceux qui n'ont jamais rien compris à (ou n'ont jamais cherché à comprendre) ce que je faisais, ne vous offusquez pas ! Je vous dis également merci !



*"Don't waste your time or time will waste you"*

MUSE, *Knights of Cydonia*



# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>15</b>
<b>I. LA DIFFUSION TOTALE DES NEUTRONS .....</b>	<b>19</b>
I.1. Eléments de théorie sur la diffusion totale.....	20
I.1.1. Diffusion de Bragg et diffusion diffuse.....	20
I.1.2. Limites des méthodes cristallographiques classiques.....	24
I.1.3. Cas des échantillons isotropes.....	25
I.2. La fonction de distribution de paires .....	26
I.2.1. Cas des systèmes polyatomiques.....	28
I.2.2. Les autres fonctions de corrélation.....	30
I.2.2.1. La fonction de distribution radiale $R(r)$ .....	31
I.2.2.2. La fonction de corrélation différentielle $D(r)$ .....	31
I.2.2.3. La fonction de corrélation totale $T(r)$ .....	31
I.3. Modélisation structurale par les méthodes de Monte-Carlo inverse.....	32
I.3.1. Principe de l'algorithme .....	33
I.3.2. Contraintes appliquées au modèle.....	36
I.4. Collecte et correction des données.....	38
I.4.1. Interaction neutron / matière .....	38
I.4.2. Production et détection des neutrons.....	39
I.4.3. Problème de la mesure à $Q$ fini .....	40
I.4.4. La ligne D20.....	42
I.4.5. Corrections des données expérimentales.....	44
I.4.5.1. Correction d'absorption.....	44
I.4.5.2. Correction de la diffusion multiple.....	45
I.4.5.3. Correction de Placzek .....	46
I.4.6. Obtention de la fonction de distribution de paires.....	48
I.4.7. Exemple d'application pour la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ .....	49
<b>II. DIFFUSION RAMAN .....</b>	<b>53</b>
II.1. Rappels sur la diffusion Raman.....	53
II.1.1. Description du phénomène.....	53
II.1.1.1. Description classique.....	53
II.1.1.2. Description quantique.....	56
II.1.1.3. Règles de sélection.....	59
II.1.2. Dispositif expérimental .....	60

II.1.2.1. Description des éléments importants du montage.....	60
II.1.2.2. Montage Raman confocal.....	61
II.1.2.3. Dispositif haute température.....	62
II.2. Modélisation des spectres.....	62
II.2.1. Principe.....	62
II.2.2. Modèle des constantes de forces.....	62
<b>III. GENERALITES SUR LE SYSTEME <math>\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3</math> ET</b>	
<b>CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES TELLURITES .....</b>	<b>65</b>
III.1. Les composés du système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .....	65
III.2. Caractéristiques structurales des polymorphes du dioxyde de tellure.....	67
III.2.1. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ .....	68
III.2.2. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\beta$ .....	70
III.2.3. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ .....	71
III.2.4. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\delta$ .....	73
III.3. Les composés tellurites .....	74
III.3.1. Définition des matériaux tellurites.....	75
III.3.2. Influence de la nature du modificateur .....	75
III.3.2.1. Cas des cations faibles.....	75
III.3.2.2. Cas des cations forts.....	77
<b>IV. ELABORATION ET CARACTERISATION DES PHASES</b>	
<b>DESORDONNEES.....</b>	<b>79</b>
IV.1. Elaboration des composés métastables .....	79
IV.1.1. Les produits de départ .....	79
IV.1.2. Conditions de synthèse.....	79
IV.1.3. Description des domaines de composition .....	81
IV.1.4. Homogénéité en composition des échantillons de la solution solide cubique .....	83
IV.2. Caractérisation thermique des composés métastables .....	88
IV.2.1. Solution solide cubique .....	89
IV.2.2. Solution solide orthorhombique .....	90
IV.2.3. Cristallisation des verres .....	91
IV.3. Caractérisation optique des composés métastables.....	93
IV.3.1. Génération de seconde harmonique.....	93
IV.3.2. Méthode de mesure .....	94
IV.3.3. Résultats .....	95

## **V. ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES COMPOSES DEFINIS DU SYSTEME $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ..... 97**

V.1. Etude de la phase cristallisée $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ .....	97
V.1.1. Synthèse et description de la structure .....	97
V.1.2. Attribution des bandes de vibration .....	99
V.2. Etude de la phase cristallisée $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$ .....	101
V.2.1. Synthèse et description de la structure .....	101
V.2.2. Attribution des bandes de vibration .....	102
V.3. Etude de la phase cristallisée $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$ .....	104
V.3.1. Synthèse .....	104
V.3.2. Description de la structure .....	104
V.3.3. Attribution des bandes .....	107
V.4. La phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ .....	109
V.5. Conclusions .....	111

## **VI STRUCTURE DES COMPOSES METASTABLES DU SYSTEME $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ..... 113**

VI.1. La phase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\beta}$ .....	113
VI.1.1. Structure moyenne .....	113
VI.1.2. Structure "réelle" .....	115
VI.1.2.1. Etude préliminaire .....	115
VI.1.2.2. Modélisation par la méthode de Monte-Carlo inverse .....	121
VI.1.2.2.1. Construction de la configuration initiale .....	121
VI.1.2.2.2. Simulation .....	125
VI.1.3. Analyse de l'élargissement des raies de diffraction .....	131
VI.1.3.1. Modèle du paracristal idéal .....	137
VI.1.3.2. Résultats .....	141
VI.1.4. Transformation $\beta \rightarrow \alpha$ .....	142
VI.1.5. Evolution structurale avec le taux de tellure croissant .....	144
VI.2. Solution solide orthorhombique .....	151
VI.2.1. Structure moyenne .....	151
VI.2.2. Evolution structurale avec le taux croissant de tellure .....	156
VI.2.3. Hypothèse sur l'apparition des propriétés optiques .....	159

## **CONCLUSION GENERALE ..... 161**

## **Références bibliographiques ..... 165**



# INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine des télécommunications, de nombreuses recherches focalisent actuellement sur l'étude de nouveaux systèmes "tout optique" ou "électro-optique" dans le but d'accroître les performances en termes de détection, de stockage et de rapidité de transfert de l'information. Cette technologie nécessite l'emploi de matériaux possédant évidemment les meilleures propriétés possibles et notamment de forts indices non linéaires.

Parmi les divers matériaux candidats à de telles applications, les verres inorganiques à base d'oxydes de métaux lourds sont très prometteurs en raison de leur facilité de mise en forme, leurs faibles coefficients d'absorption dans le visible et le proche infrarouge et leur résistance à l'endommagement. Si ces matériaux ne possèdent pas des performances non linéaires optimales par rapport à certains cristaux ou polymères organiques, ils présentent des temps de commutation bien moindres (de l'ordre de la picoseconde voire de la femtoseconde) que ceux de leurs concurrents (de l'ordre de la nanoseconde).

Parmi tous les types de verres inorganiques, ceux à base d'oxyde de tellure présentent un intérêt particulier du fait de leurs propriétés optiques non linéaires remarquables. En effet leurs susceptibilités non linéaires d'ordre trois ( $\chi^3$ ) sont parmi les plus élevées jamais observées pour un verre oxyde (20 à 50 fois supérieures à celle des matériaux à base de silice). De plus, des effets non linéaires de second ordre (génération de seconde harmonique) ont été mis en évidence dans certains verres, grâce à la rupture de l'isotropie optique, lorsqu'ils sont recuits à une température légèrement inférieure à la température de transition vitreuse puis refroidis à température ambiante, le tout sous l'action d'un champ électrique (technique de poling thermique) ou irradiés par un faisceau laser (technique de poling "tout optique").

Il est assez bien établi que l'origine de ces propriétés non linéaires exceptionnelles est reliée à l'activité stéréochimique intense de la paire électronique libre ( $5s^2$ ) présente sur l'atome de tellure et donc à l'hyperpolarisabilité de ce dernier. De plus, il apparaît nettement que les performances de ces verres sont renforcées d'une part par l'ajout d'oxydes de métaux de transition ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , etc.) et d'autre part par l'ajout d'un deuxième, voire d'un

troisième oxyde de métal lourd fortement polarisable ( $Tl_2O$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $PbO$ , etc.). En revanche, l'influence de la structure des verres (et des phases cristallisées), en particulier l'ordre à courte et moyenne distances, est moins bien comprise et fait actuellement l'objet d'études développées au sein du laboratoire. Celles-ci s'inscrivent dans une démarche consistant à améliorer la réponse non linéaire des matériaux tellurites et pour ce faire, une parfaite connaissance des structure cristalline et/ou vitreuse est nécessaire.

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés à un type de phases bien particulières mises en évidence dans la partie riche en  $TeO_2$  de nombreux systèmes tellurites. Il s'agit de phases métastables caractérisées par un état désordonné se situant à mi-chemin entre l'état vitreux et l'état cristallisé. En 1983, Burkhardt et Trömel relatèrent pour la première fois l'existence d'une phase désordonnée de tellurite de strontium (de composition  $SrTe_5O_{11}$ ) obtenue par *trempe thermique d'un mélange d'oxydes fondus* [1, 2]. L'originalité de cette phase était à la fois son caractère cristallin mis en évidence par diffraction des rayons X (pics de Bragg fins et intenses présentant une diminution importante de leurs intensités en fonction de l'angle de diffraction croissant) et son caractère vitreux observé par diffusion Raman (bandes très larges identiques à celles classiquement observées dans le cas des verres tellurites [2, 3]). Les travaux menés par la suite permirent d'identifier ce type de phases dans un domaine restreint de composition d'un certain nombre de systèmes à base de dioxyde de tellure (ajouts d'oxydes de strontium, d'yttrium, de lanthanides [1, 4-7] ou bien encore de bismuth ou de plomb [7, 8]). Le modèle structural proposé pour ces phases était une structure type fluorine  $CaF_2$  déficitaire en anions, dans laquelle les cations sont statistiquement distribués sur les positions du calcium et les anions statistiquement distribués sur les positions du fluor [1]. Les facteurs de déplacements atomiques (facteurs de Debye-Waller) obtenus étaient systématiquement élevés (de l'ordre de  $10 \text{ \AA}^2$  pour les cations et de  $20 \text{ \AA}^2$  pour les anions) indiquant des déplacements importants des atomes autour des positions moyennes de la structure fluorine parfaite [1, 4, 5]. Ces phases ont été définies comme des structures possédant un ordre à longue distance mais pas d'ordre à courte distance et par opposition au verre, Trömel proposa l'appellation d' "*antiglass*".

Dans le cadre d'une connaissance approfondie de la cristalochimie du  $Te^{4+}$ , particulièrement utile à la compréhension de l'origine des propriétés diélectriques exceptionnelles des matériaux tellurites, nous nous sommes intéressés à ce type de phases originales présentant un caractère fortement désordonné et qui de plus, sont obtenues de manière identique aux verres,

c'est-à-dire hors d'équilibre par trempe du mélange d'oxydes fondus. Ces phases ont été très peu étudiées en raison des limites des méthodes de caractérisation structurale de l'état désordonné. Le développement de diverses techniques d'analyse et de modélisation de l'état vitreux, récemment applicables aux cas spécifiques des matériaux désordonnés, offre désormais de nouvelles possibilités d'investigations.

Dans ce travail de thèse nous avons choisi d'étudier les phases désordonnées de la partie riche en  $\text{TeO}_2$  du système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  pour lequel un domaine relativement large d'existence de ce type de phases a été précédemment identifié [8]. L'objectif consiste à déterminer finement les caractéristiques structurales et vibrationnelles de ces phases.

Pour ce faire, nous avons utilisé la diffraction des rayons X, la diffusion Raman ainsi qu'une technique nouvelle pour le laboratoire : la diffusion totale des neutrons. Cette dernière permet d'accéder aux fonctions de corrélation et notamment la fonction de distribution de paires qui permet d'obtenir des informations sur la structure "réelle". La diffusion Raman, également bien adaptée à l'étude de l'état désordonné, nous est apparue comme une technique complémentaire.

L'ensemble du manuscrit s'articule de la manière suivante :

Dans un premier chapitre, nous décrivons la technique de diffusion totale des neutrons, l'instrumentation utilisée ainsi que le traitement des données expérimentales en insistant sur la méthode d'obtention de la fonction de distribution de paires. Nous détaillons également la méthode de Monte-Carlo inverse que nous avons utilisée afin de modéliser structuralement les phases désordonnées.

Le chapitre II est consacré tout d'abord à quelques rappels sur la diffusion Raman et ensuite aux descriptions de l'appareillage et de la méthode utilisée (logiciel LADY) pour modéliser les spectres Raman.

Dans le chapitre III nous présentons le système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  et plus particulièrement la partie riche en dioxyde de tellure qui nous intéresse dans le cadre de ces travaux. Nous rappelons les caractéristiques structurales des différents polymorphes de  $\text{TeO}_2$  avant d'argumenter ce que nous entendons par "composés tellurites".

Les conditions d'élaboration et d'existence des phases désordonnées sont décrites au chapitre IV. Leurs caractérisations thermique et optique sont présentées.

Le chapitre V est consacré à l'étude vibrationnelle des phases cristallisées  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$  par diffusion Raman. Cette étape préliminaire était nécessaire afin d'attribuer très précisément les fréquences de vibration en fonction des différentes entités structurales et de leurs enchaînements présents dans les structures de ces phases cristallisées.

Sur la base de ces attributions et des données de diffusion totale des neutrons, l'étude structurale des phases désordonnées a été menée et est reportée au chapitre VI. Nous développons plus particulièrement les résultats obtenus sur la phase désordonnée de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  [9]. L'évolution structurale de la solution solide cubique désordonnée qui contient cette phase est analysée en fonction du taux croissant en tellure. Il en est de même pour l'évolution structurale de la solution solide orthorhombique située dans la partie très riche en  $\text{TeO}_2$ .

Une conclusion générale analysant les résultats marquants de ces travaux figure en fin du manuscrit.

## I. LA DIFFUSION TOTALE DES NEUTRONS

Avec le développement de la méthode de Rietveld [10] apparue il y a plus de trente ans, la diffraction sur poudres est devenue une méthode puissante de résolution et d'affinement de structures. Dans ce cadre, les techniques de diffraction traditionnelles ont été principalement focalisées sur la mesure précise des positions et des intensités des pics de Bragg ; la position des pics permettant de déterminer la métrique du réseau cristallin alors que les intensités fournissent des informations sur les positions moyennes des atomes dans la maille (c'est-à-dire la structure moyenne). En revanche, très peu d'attention a été portée sur le fond continu présent également dans un diagramme de poudres. Ce fond continu, présente pourtant souvent une structuration, des oscillations par exemple, caractéristique des écarts de la structure réelle par rapport à la structure moyenne. Ce fond continu, appelé dans ce contexte la diffusion diffuse, contient donc des informations sur le désordre présent dans la structure. Ce désordre peut être de différentes natures [11]. Citons par exemple le désordre de position qui caractérise le fait que les atomes ne sont pas parfaitement placés sur des sites cristallographiques donnés. Celui-ci peut être statique (indépendant du temps) ou au contraire dynamique (vibrations atomiques). Citons également le désordre de substitution qui caractérise le fait qu'un même site est occupé par différents types d'atomes ou encore le désordre magnétique qui concerne l'orientation des spins magnétiques d'un site à l'autre.

La diffusion totale, en particulier la diffusion totale des neutrons, qui nous intéresse dans ce travail, est une technique qui consiste à mesurer précisément l'ensemble du signal de diffusion, c'est-à-dire pour les phases cristallisées à la fois les pics de Bragg (diffusion de Bragg) et la diffusion diffuse. Elle permet donc d'obtenir des informations simultanément sur l'ordre à longue distance (contenus dans les pics de Bragg) et sur l'ordre à courte distance (à travers la diffusion diffuse). Pendant longtemps, cette technique a été le seul moyen d'obtenir des informations structurales sur les verres et les liquides. Elle n'a été appliquée aux solides cristallins désordonnés qu'assez récemment, grâce en particulier à l'apparition de sources de rayonnements intenses de courtes longueurs d'ondes et à l'amélioration de méthodes de simulations structurales.

Nous allons dans ce chapitre présenter le cadre théorique de la diffusion totale des neutrons (également applicable en majeure partie à la diffusion des rayons X) en soulignant notamment les grandeurs auxquelles elle permet d'accéder (fonctions de distribution de paires) et ce qu'elle apporte en plus des méthodes cristallographiques classiques. Nous présenterons ensuite les méthodes de simulation (méthodes de Monte-Carlo inverse) utilisées dans ce travail afin d'extraire les informations structurales contenues dans les données expérimentales. Enfin, la mise en œuvre d'expériences de diffusion totale n'étant pas immédiate, celles-ci nécessitent des corrections rigoureuses des données expérimentales. C'est pourquoi nous aborderons l'aspect de la collecte et de la correction des données.

## I.1. Éléments de théorie sur la diffusion totale

### I.1.1. Diffusion de Bragg et diffusion diffuse

Lors d'une expérience de diffusion totale (et de diffraction conventionnelle), on mesure l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion  $\vec{Q}$ . Ce vecteur est défini par  $\vec{Q} = \vec{k}_{final} - \vec{k}_{initial}$  où  $\vec{k}_{final}$  et  $\vec{k}_{initial}$  représentent respectivement les vecteurs d'ondes des ondes diffusée et incidente (cf. Figure 1). Dans le cas d'expériences réalisées sur échantillons isotropes (c'est à dire polycristallins ou amorphes), l'intensité est mesurée en fonction de  $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ , norme du vecteur de diffusion, où  $\lambda$  est la longueur d'onde associée aux neutrons incidents et  $\theta$  la moitié de l'angle de diffusion  $2\theta$ . Une définition plus précise de l'intensité diffusée est la section efficace différentielle de diffusion, notée  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ . Elle représente le nombre de neutrons diffusés par unité de temps dans un angle solide  $d\Omega$  [12] (cf. Figure 1).

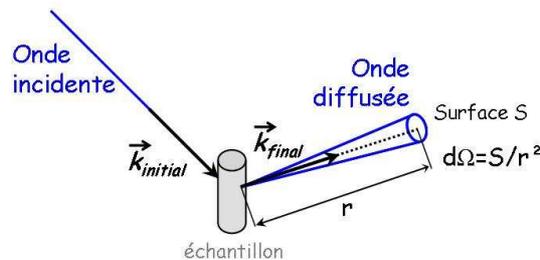


Figure 1 : Grandeurs associées au phénomène de diffusion neutronique.

Contrairement aux rayons X, les neutrons thermiques ont une énergie comparable aux énergies impliquées dans les processus d'excitation (phonons et magnons) dans les solides. Par conséquent, une partie des neutrons est diffusée inélastiquement (la longueur d'onde change lors du processus de diffusion). Ce type de diffusion qui est largement utilisé dans le contexte de l'étude de la dynamique de réseau est ici une source de dégradation du signal expérimental. La correction de la faible proportion de diffusion inélastique sera traitée au paragraphe I.4.5. Nous allons dans ce qui suit nous placer dans le cadre de la diffusion purement élastique.

L'amplitude de l'onde diffusée dans une direction  $\vec{Q}$  s'écrit :

$$A(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N b_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j}$$

où  $N$  est le nombre d'atomes dans l'échantillon et  $b_j$  et  $\vec{r}_j$  représentent respectivement la longueur de diffusion moyenne et le vecteur position de l'atome  $j$ . La section efficace différentielle élastique mesurée dans une direction  $\vec{Q}$  est donnée alors par la moyenne du carré de l'amplitude diffusée [13, 14] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = I(\vec{Q}) = \left\langle A(\vec{Q}) A^*(\vec{Q}) \right\rangle = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N b_j b_k^* \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)} \right\rangle \quad 1.1$$

la moyenne  $\langle \dots \rangle$  étant effectuée sur le temps. Nous pouvons noter que l'intensité ne fournit pas d'informations directes sur les positions atomiques mais plutôt sur les vecteurs interatomiques  $\vec{r}_j - \vec{r}_k$ .

Lorsqu'une structure cristalline moyenne (un réseau cristallin) peut être définie et que seul le désordre de déplacement est considéré, il est pratique de décomposer le vecteur position de l'atome  $j$  selon :

$$\vec{r}_j = \vec{R}_j + \vec{\delta}_j$$

où  $\vec{R}_j$  représente la position moyenne de l'atome  $j$  dans la structure (c'est à dire la position idéale) et  $\vec{\delta}_j$  l'écart par rapport à cette position moyenne. L'équation 1.1 devient :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left\langle e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{\delta}_j - \vec{\delta}_k)} \right\rangle \quad 1.2$$

Soit  $u_j$  la projection du vecteur  $\vec{\delta}_j$  sur le vecteur de diffusion, l'équation 1.2 devient :

$$I(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \right\rangle$$

Elle peut se réécrire sous la forme :

$$I(\vec{Q}) = I_B(\vec{Q}) + I_D(\vec{Q}) \quad 1.3 \quad \text{avec}$$

$$I_B(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left\langle e^{iQu_j} \right\rangle \left\langle e^{-iQu_k} \right\rangle \quad \text{et}$$

$$I_D(\vec{Q}) = \sum_j \sum_k b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left( \left\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \right\rangle - \left\langle e^{iQu_j} \right\rangle \left\langle e^{-iQu_k} \right\rangle \right).$$

Les différents termes de cette expression sont illustrés par la [Figure 2](#) dans le cas d'une expérience sur échantillon polycristallin. Le premier terme de l'équation 1.3 correspond à la diffusion de Bragg. Il peut s'écrire sous sa forme habituelle en cristallographie :

$$I_B(\vec{Q}) = (2\pi)^3 \frac{N_m}{V_m} \sum_{hkl} |F_{hkl}(\vec{Q})|^2 \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{hkl}) \quad 1.4$$

$V_m$  et  $N_m$  représentent respectivement le volume de la maille cristalline et le nombre de mailles dans le cristal.  $\vec{G}_{hkl}$  est un vecteur du réseau réciproque. La fonction de Dirac  $\delta$  caractérise la condition de diffraction (i.e. la diffusion a uniquement lieu dans des directions discrètes de l'espace, définies par  $\vec{Q} = \vec{G}_{hkl}$ ).  $F_{hkl}(\vec{Q})$  est le facteur de structure cristallographique. Il est défini par :

$$F_{hkl}(\vec{Q}) = \sum_j b_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \left\langle e^{iQu_j} \right\rangle \quad 1.5$$

Où  $x_j$ ,  $y_j$  et  $z_j$  sont les coordonnées réduites de l'atome dans la maille, la somme s'effectuant sur tous les atomes de la maille. Le terme  $\left\langle e^{iQu_j} \right\rangle$ , appelé facteur de déplacement généralisé,

est responsable de la diminution de l'intensité des raies de diffraction avec l'augmentation de  $Q$ .

Le second terme de l'expression 1.3 donne lieu à une distribution continue de l'intensité diffusée dans le réseau réciproque ; il correspond à la diffusion diffuse. Il peut être séparé en deux termes ( $j=k$  et  $j \neq k$ ) :

$$I_D(\vec{Q}) = \sum_j |b_j|^2 \left( 1 - \langle e^{iQ u_j} \rangle \langle e^{-iQ u_j} \rangle \right) + \sum_j \sum_{k \neq j} b_j b_k^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_j - \vec{R}_k)} \left( \langle e^{iQ(u_j - u_k)} \rangle - \langle e^{iQ u_j} \rangle \langle e^{-iQ u_k} \rangle \right)$$

Le premier terme de cette nouvelle expression engendre un fond diffus croissant avec  $Q$ . Il est le pendant du facteur de déplacement généralisé, c'est-à-dire que l'intensité perdue par les pics de Bragg se retrouve dans ce terme. Il tend vers  $\sum_j |b_j|^2$  pour les grandes valeurs de  $Q$  (alors que les raies de Bragg ne sont plus observables). Le deuxième terme, qui contient les informations sur les corrélations des déplacements (à travers le terme  $e^{iQ(u_j - u_k)}$ ), entraîne des modulations du fond diffus. Il est nul dans le cas où les déplacements ne sont pas corrélés (lorsque  $\langle e^{iQ(u_j - u_k)} \rangle = \langle e^{iQ u_j} \rangle \langle e^{-iQ u_k} \rangle$ ).

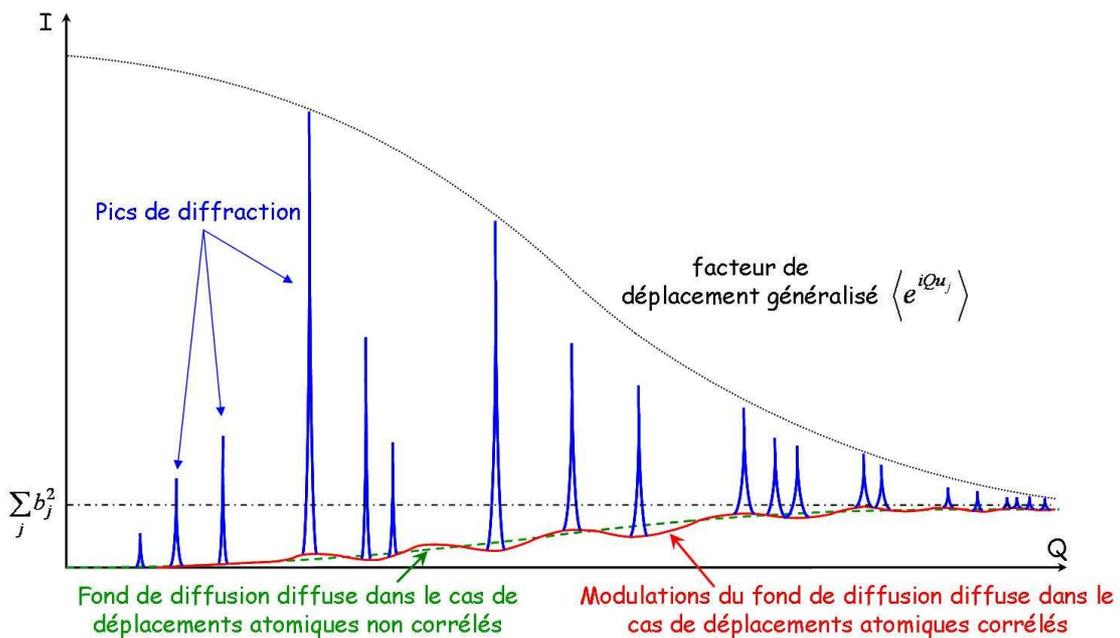


Figure 2 : Exemple d'un diagramme de diffusion totale incluant l'effet de la diffusion diffuse.

### I.1.2. Limites des méthodes cristallographiques classiques

Dans les méthodes cristallographiques (classiques), la diffusion diffuse est ignorée. Elle est considérée comme faisant partie intégrante du fond continu, ce dernier étant généralement modélisé par des polynômes dont les coefficients sont affinés. Dans ce cas, seule la diffusion de Bragg  $I_B(Q)$  est utilisée. Il est clair, d'après les expressions 1.3 et 1.4, que les intensités des pics de Bragg ne nous renseignent que sur les positions moyennes des atomes et ne donnent pas d'informations sur les distances interatomiques. Dans le cas où les atomes sont faiblement déplacés par rapport à leurs positions moyennes, cela ne présente aucun inconvénient. Les distances mesurées entre les positions moyennes de deux atomes proches correspondent alors approximativement aux longueurs de liaisons. Dans le cas contraire en revanche, les distances interatomiques réelles peuvent être bien différentes des distances entre positions moyennes. Nous allons illustrer ce point à l'aide d'une étude bien connue sur la cristobalite  $\text{SiO}_2\text{-}\beta$  [15]. L'analyse cristallographique conduit à la structure moyenne représentée Figure 3. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 3 (a), la position moyenne de chaque oxygène est exactement située à mi-chemin entre deux atomes de silicium. Pris sans précaution, ce résultat indique que les liaisons Si-O-Si sont linéaires ce qui n'est pas observé en réalité, et que les distances Si-O sont anormalement courtes.

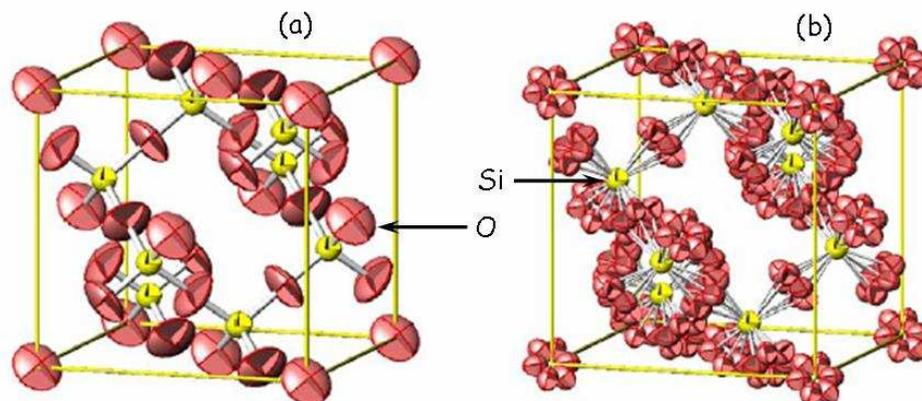


Figure 3 : Structure moyenne affinée de la cristobalite  $\text{SiO}_2\text{-}\beta$  : (a) Affinement avec ellipsoïde représentant la densité gaussienne de probabilité de présence. (b) Modèle avec le site éclaté [15].

Les intensités de Bragg contiennent cependant plus d'informations que les simples positions moyennes. Le terme  $\langle e^{iQ u_j} \rangle$  présent dans l'expression 1.5 du facteur de structure cristallographique dépend en effet de la distribution des positions atomiques autour des positions moyennes. Ce terme est généralement explicité dans le cas où les déplacements  $u_j$

suivent une loi de probabilité gaussienne, ce qui donne le facteur bien connu de Debye-Waller [16] :

$$\langle e^{iQu_j} \rangle = e^{-\frac{1}{2}Q^2 \langle u_j^2 \rangle} = e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad \text{avec} \quad B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \quad 1.6$$

où les  $B_j$  sont les paramètres affinés lors des habituels affinements de structures. Notons qu'ils peuvent être indépendants (déplacements atomiques isotropes) ou dépendants (déplacements atomiques anisotropes) des directions cristallographiques. Dans ce dernier cas la forme des fonctions de densité de probabilité représentant les déplacements atomiques est un ellipsoïde. Sur la *Figure 3 (a)* nous pouvons remarquer l'étalement des ellipsoïdes des oxygènes perpendiculairement à la direction Si-Si. Cela suggère qu'il y a déformation importante des liaisons O-Si-O mais la position moyenne des atomes d'oxygène correspond toujours à une liaison Si-O-Si linéaire. L'analyse cristallographique peut être encore améliorée en effectuant un affinement de structure avec éclatement des sites. Cela permet de ne pas se restreindre au cas des densités de probabilité gaussiennes implicites dans l'expression 1.6. Le résultat pour la cristobalite- $\beta$  d'un tel affinement est illustré en *Figure 3 (b)*. Il améliore sensiblement la représentation de la structure moyenne. Ce type d'analyse possède cependant des limites. Citons par exemple le fait qu'il nécessite la collecte des données jusqu'à des valeurs de  $Q$  suffisamment grandes afin de pouvoir résoudre spatialement l'éclatement. Or bien souvent, le désordre présent dans les structures (désordonnées) est tel que les pics de Bragg ne sont pas mesurables au-delà d'une valeur de  $Q$  relativement faible. En revanche, l'intensité diffuse est, elle, parfaitement mesurable. Quoiqu'il en soit, dans le principe même, les intensités de Bragg ne contiennent pas d'informations directes et précises sur les distances interatomiques ce qui n'est pas le cas de la diffusion diffuse  $I_D(Q)$ .

### I.1.3. Cas des échantillons isotropes

Dans le cas d'échantillons isotropes comme les liquides, les verres mais aussi les poudres cristallines (ce qui est notre cas), le signal de diffusion ne dépend que du module de  $\vec{Q}$  et non de sa direction. Dans ce cas la relation 1.2 de l'intensité diffusée peut être simplifiée en l'équation de diffusion de Debye :

$$I(Q) = \sum_j \sum_k b_j b_k^* \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}}$$

En différenciant les cas où  $j=k$  et  $j \neq k$ , cette expression devient :

$$I(Q) = \sum_j \sum_{k \neq j} b_j b_k^* \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} + \sum_j |b_j|^2$$

Le second terme traduit une diffusion incohérente (il est souvent appelé terme d'autodiffusion). Le premier terme occasionne des interférences et définit le facteur de structure de diffusion statique totale  $F(Q)$  :

$$F(Q) = \frac{1}{N} \left( I(Q) - \sum_j |b_j|^2 \right) = \frac{1}{N} \sum_j \sum_{k \neq j} b_j b_k^* \frac{\sin(Qr_{jk})}{Qr_{jk}} \quad 1.7$$

Notons que  $F(Q)$  ne doit pas être confondu avec le facteur de structure cristallographique  $F_{hkl}(Q)$  qui représente l'amplitude diffusée par une maille cristalline. Ici, le facteur de structure de diffusion totale représente l'intensité diffusée par atome au sein de l'échantillon et contient les informations sur les distances interatomiques [13, 17].

Le facteur de structure de diffusion totale normalisé, noté  $S(Q)$  et également défini [18] :

$$S(Q) = \frac{F(Q)}{\left( \sum_j b_j \right)^2} + 1$$

## I.2. La fonction de distribution de paires

Il peut être montré que le facteur de structure de diffusion totale normalisé  $S(Q)$ , grandeur définie dans l'espace réciproque, est liée par transformée de Fourier à une fonction  $G(r)$  définie dans l'espace réel [19, 20] :

$$S(Q) - 1 = \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (G(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

$$G(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 (S(Q) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

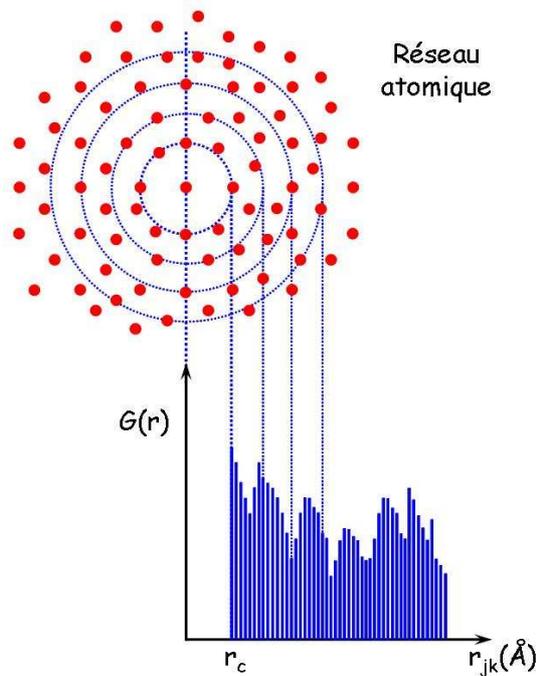
avec  $\rho_0$  densité atomique (en atome par  $\text{\AA}^3$ ).

Cette fonction  $G(r)$  est la fonction de distribution de paires (normalisée). Elle représente la probabilité de trouver dans la structure une paire d'atomes séparés d'une distance  $r$ . C'est une

fonction monodimensionnelle qui possède des pics de Dirac pour les valeurs de  $r$  égales aux distances interatomiques. En réalité, le grand nombre d'atomes ainsi que leurs vibrations rendent la fonction  $G(r)$  continue. Elle est liée à la fonction de distribution de paires (non normalisée)  $g(r)$  par :

$$(G(r) - 1) = \frac{g(r)}{\left( \sum_{\alpha=1}^n c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha} \right)^2}$$

$c_{\alpha}$  représente la concentration et  $\bar{b}_{\alpha}$  la longueur de diffusion moyennée sur tous les isotopes, de l'atome  $\alpha$  (ce qui était implicite dans les paragraphes précédents et que nous précisons désormais). La *Figure 4* illustre la construction de la fonction  $G(r)$ . Chaque atome est pris pour origine et la moyenne est réalisée sur l'ensemble des atomes du solide.



*Figure 4* : Schéma représentant la construction de fonction de distribution de paires  $G(r)$ .

Notons qu'en-deçà d'un certain rayon de coupure  $r_c$  caractéristique des plus courtes distances interatomiques présentes dans la structure, la fonction est nulle. Lorsque  $r \rightarrow \infty$ ,  $G(r)$  oscille autour de 1. Ces oscillations traduisent le fait que l'ordre est encore présent dans la structure à ces distances de corrélation (cf. *Figure 5*).

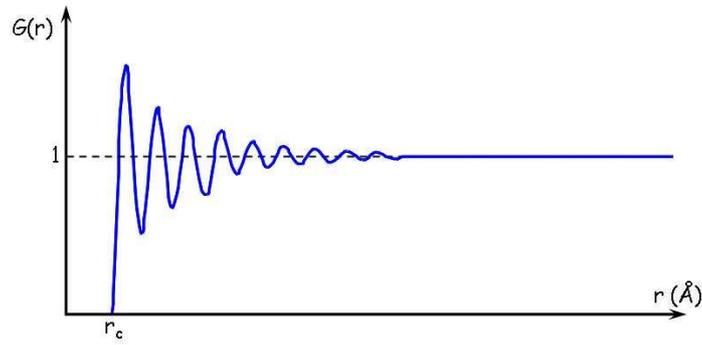


Figure 5 : Exemple de fonction de distribution de paires  $G(r)$ .

Cette fonction, définie de façon très générale, ne fait pas la distinction entre les différents types d'atomes intervenant dans les paires. C'est pourquoi nous allons aborder maintenant le cas des systèmes polyatomiques.

### I.2.1. Cas des systèmes polyatomiques

D'après le formalisme de Faber-Ziman [21], lorsque le système considéré est composé de plusieurs types d'atomes, le facteur de structure de diffusion totale  $F(Q)$  et la fonction de distribution de paires  $g(r)$  peuvent être décrits comme la somme de fonctions partielles propres à chaque type de paire. La fonction  $F(Q)$ , définie par la relation 1.7, peut s'écrire[11, 18] :

$$F(Q) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta} [F_{\alpha\beta}(Q) - 1] \quad 1.8$$

où les fonctions  $F_{\alpha\beta}(Q)$  sont les facteurs de structure partiels des espèces chimiques  $\alpha$  et  $\beta$  ;  $c_{\alpha}$  et  $c_{\beta}$  représentent les concentrations de chaque espèce ;  $\bar{b}_{\alpha}$  et  $\bar{b}_{\beta}$  sont les longueurs de diffusion moyennes de chaque espèce. Chaque type de paire d'atomes  $\alpha$ - $\beta$  apporte donc une contribution à l'intensité diffusée. Les facteurs de structure partiels sont liés, par transformée de Fourier, aux fonctions de distributions de paires partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$  :

$$F_{\alpha\beta}(Q) - 1 = \rho_0 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad 1.9$$

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{(2\pi)^3 \rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 (F_{\alpha\beta}(Q) - 1) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad 1.10$$

Les fonctions  $g_{\alpha\beta}(r)$  représentent les distributions de toutes les distances entre deux espèces distinctes. De la même manière que pour la fonction  $F(Q)$  (relation 1.8), la fonction  $g(r)$  peut s'écrire [18] :

$$g(r) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta} [g_{\alpha\beta}(r) - 1]$$

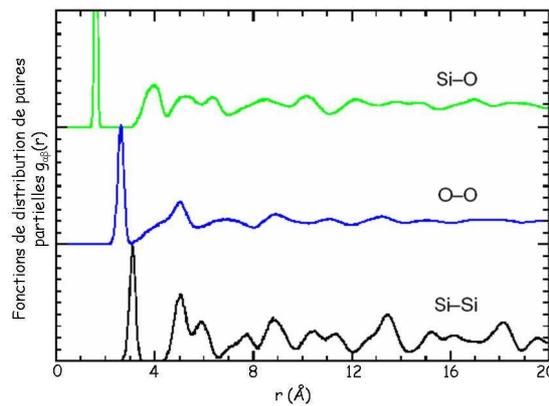
Par définition, les limites des fonctions partielles sont :

$$\begin{array}{ccc} F_{\alpha\beta}(Q) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} 0 & & g_{\alpha\beta}(r) \xrightarrow{r < r_c} 0 \\ F_{\alpha\beta}(Q) \xrightarrow{Q \rightarrow \infty} 1 & \text{et} & g_{\alpha\beta}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 1 \end{array}$$

Les limites des fonctions  $F(Q)$  et  $g(r)$  sont alors :

$$\begin{array}{ccc} F(Q) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} -\sum_{\alpha=1}^n c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}^2 & \text{et} & g(r) \xrightarrow{r < r_c} -\left(\sum_{\alpha=1}^n c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}\right)^2 \\ F(Q) \xrightarrow{Q \rightarrow \infty} 0 & & g(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0 \end{array}$$

Sur la *Figure 6* sont représentées un exemple de fonctions de distribution de paires partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$  dans le cas de la cristobalite  $\text{SiO}_2$ - $\beta$  [22]. La fonction de distribution de paires totale  $g(r)$  est composée des fonctions de distribution des paires Si-Si, O-O et Si-O.



*Figure 6* : Fonctions de distribution de paires partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$  dans le cas de la cristobalite  $\text{SiO}_2$ - $\beta$  [22]. Les fonctions O-O et Si-O ont été translatées dans un souci de clarté.

Ce formalisme peut être également appliqué au facteur de structure de diffusion totale normalisé  $S(Q)$  et à la fonction de distribution de paires normalisée  $G(r)$  :

$$(S(Q) - 1) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \gamma_{\alpha\beta} [F_{\alpha\beta}(Q) - 1] \quad \text{et}$$

$$(G(r) - 1) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=1}^n \gamma_{\alpha\beta} [g_{\alpha\beta}(r) - 1]$$

Avec :

$$\gamma_{\alpha\beta} = \frac{c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}}{\left( \sum_{\alpha=1}^n c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha} \right)^2}$$

Les coefficients  $\gamma_{\alpha\beta}$  sont les coefficients de Faber-Ziman, ils représentent le poids de chaque paire  $\alpha$ - $\beta$  dans les fonctions  $S(Q)$  et  $G(r)$ . Bien entendu, la somme de tous les coefficients  $\gamma_{\alpha\beta}$ , donc la somme des poids de toutes les paires, est égale à 1. Les limites de ces fonctions sont :

$$\begin{array}{ccc} S(Q) \xrightarrow{Q \rightarrow 0} 0 & & G(r) \xrightarrow{r < r_c} 0 \\ S(Q) \xrightarrow{Q \rightarrow \infty} 1 & \text{et} & G(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 1 \end{array}$$

Les fonctions partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$  sont très difficiles à obtenir. En effet, il faudrait un jeu de données expérimentales (diffusion totale des neutrons, des rayons X, EXAFS, RMN...) par fonction partielle pour réussir à séparer leurs contributions. Par exemple, pour un système à trois composants, il faut six jeux de données, ce qui est difficilement réalisable en pratique. Comme nous le verrons par la suite, la modélisation structurale par la méthode de Monte-Carlo inverse par exemple, peut apporter une solution alternative même s'il est préférable de disposer de plusieurs jeux de données.

### I.2.2. Les autres fonctions de corrélation

Il existe dans la littérature un certain nombre de fonctions de corrélations, définies plus ou moins différemment selon les auteurs, ce qui peut générer parfois quelques confusions. Nous allons ici présenter quelques unes de ces fonctions et les définitions choisies.

### I.2.2.1. La fonction de distribution radiale $R(r)$

Cette fonction de corrélation donne directement des informations sur la coordinence des espèces. Elle se définit comme [19, 23] :

$$R(r) = 4\pi r^2 \rho_0 G(r) \quad 1.11$$

Pour un système polyatomique, le nombre  $N_{\alpha\beta}$ , d'atomes  $\beta$  autour des atomes  $\alpha$ , est obtenue à l'aide de la fonction de distribution de paires partielle  $g_{\alpha\beta}(r)$  [20] :

$$N_{\alpha\beta} = \rho_0 c_\beta \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 g_{\alpha\beta}(r) dr$$

Lorsque seule la fonction de distribution totale  $g(r)$  est disponible, il faut alors la décomposer pour disposer de la fonction partielle. Toutefois, si à l'intérieur d'une région de la fonction  $g(r)$  il n'y a pas recouvrement des fonctions partielles, la coordinence peut être calculée par [20] :

$$N_{\alpha\beta} = \frac{\rho_0}{c_\alpha \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta} \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 \left[ g(r) + \left( \sum_\alpha c_\alpha \bar{b}_\alpha \right)^2 \right] dr \quad 1.12$$

Notons qu'un facteur deux doit être ajouté au dénominateur dans le cas où  $\alpha \neq \beta$ . La relation 1.12 est quelques fois applicable pour le premier voire le second pic mais quasiment jamais pour les pics suivants.

### I.2.2.2. La fonction de corrélation différentielle $D(r)$

La définition de cette fonction est [22] :

$$D(r) = 4\pi r \rho_0 g(r) \quad 1.13$$

Lorsque  $r \rightarrow 0$ ,  $D(r) \rightarrow 0$  linéairement depuis des valeurs négatives et quand  $r \rightarrow \infty$ ,  $D(r)$  oscille autour de 0. Cette fonction a pour principal avantage de mieux révéler les corrélations aux distances intermédiaires ainsi qu'aux grandes distances par rapport à la fonction  $G(r)$ .

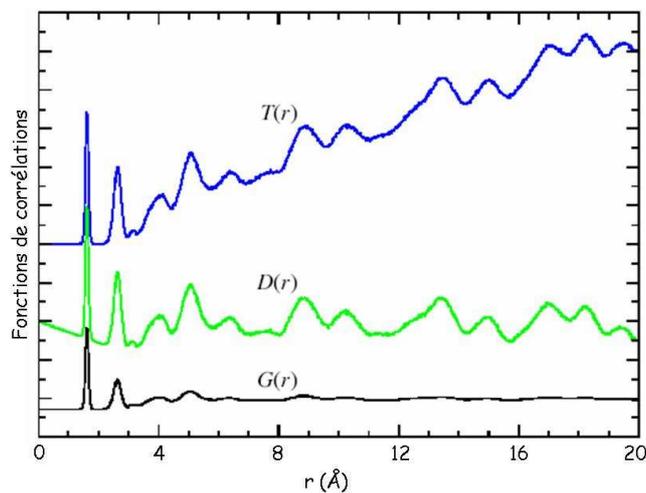
### I.2.2.3. La fonction de corrélation totale $T(r)$

La fonction de corrélation totale est définie par [22] :

$$T(r) = D(r) + 4\pi r \rho_0 \left( \sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha} \right)^2$$

$T(r) = 0$  pour  $r < r_c$  et lorsque  $r \rightarrow \infty$ ,  $T(r)$  oscille autour d'une droite de pente constante et croissante. Un des avantages de cette fonction est d'améliorer la visualisation des corrélations aux petites valeurs de  $r$  par rapport à la fonction  $G(r)$ .

La *Figure 7* illustre l'exemple des fonctions de corrélation  $G(r)$ ,  $D(r)$  et  $T(r)$ , dans le cas de la cristobalite  $\text{SiO}_2\text{-}\beta$ . Dans le cadre de ce travail nous utiliserons principalement les fonctions  $G(r)$ ,  $D(r)$  et  $R(r)$ .



*Figure 7* : Différentes fonctions de corrélations dans le cas de la cristobalite  $\text{SiO}_2\text{-}\beta$  [22]. Les fonctions  $D(r)$  et  $T(r)$  ont été traduites dans un souci de clarté.

### I.3. Modélisation structurale par les méthodes de Monte-Carlo inverse

L'extraction de l'information structurale à partir des fonctions de distribution de paires pour un système polyatomique est généralement très difficile à cause de la forte superposition des pics de corrélations. Il existe heureusement des méthodes de simulation puissantes qui permettent, dans certaines conditions, d'obtenir des informations structurales pertinentes. C'est le cas de la méthode de Monte-Carlo inverse ("Reverse Monte-Carlo" en anglais, RMC), développée en grande partie par McGreevy et Pusztai [24]. Comme toutes les méthodes de simulation Monte-Carlo d'un système atomique, elle utilise à la fois des séquences de nombre aléatoires et une "boîte" de simulation contenant un certain nombre d'atomes autorisés à se déplacer selon des critères spécifiques. Cependant, contrairement aux

méthodes de simulation classiques qui requièrent le calcul de l'énergie d'un système, cette méthode n'utilise que des données expérimentales. Dans cette outil, la configuration du système atomique est modifiée (les atomes sont déplacés par exemple) jusqu'à ce qu'elle permette de reproduire un ensemble de données expérimentales (de diffusion totale en particulier). Le critère d'acceptation de modification de la configuration n'est donc pas la diminution de l'énergie du système mais la diminution du résidu entre les données observées et les données calculées [25]. C'est donc une technique d'ajustement de diagramme. Cette méthode s'est considérablement développée et élargie depuis une dizaine d'années.

### I.3.1. Principe de l'algorithme

La méthode de Monte-Carlo inverse est basée sur la méthode de Monte-Carlo Metropolis [26] dont la particularité est d'utiliser une chaîne de Markov. Chaque configuration ne dépend que de la précédente et peut être acceptée avec une certaine probabilité. L'algorithme de Monte-Carlo inverse est le suivant [25, 27, 28] :

(1)  $N$  atomes sont placés dans une "boîte de simulation" avec la densité atomique expérimentale. Cette "boîte" est appelée configuration initiale.

(2) Les fonctions de distributions de paires partielles  $g_{\alpha\beta}(r)$  sont calculées à partir de cette configuration :

$$g_{\alpha\beta}^{calc}(r) = \frac{n_{\alpha\beta}^{calc}(r)}{4\pi r^2 dr \rho_0 c_\alpha}$$

$\rho_0$  est la densité atomique expérimentale en atomes par  $\text{\AA}^3$  ;  $c_\alpha$  la concentration de l'espèce  $\alpha$  ;  $n_{\alpha\beta}^{calc}(r)$  est le nombre d'atomes  $\beta$  autour des atomes  $\alpha$ , dans une calotte sphérique d'épaisseur  $r+dr$ , moyenné sur tous les atomes pris successivement comme origine.

(3) Les facteurs de structure partiels de diffusion totale  $F_{\alpha\beta}^{calc}(Q)$  sont obtenus par transformée de Fourier des fonctions  $g_{\alpha\beta}^{calc}(r)$  (relation 1.9) et le facteur de structure de diffusion totale  $F^{calc}(Q)$  est calculé (relation 1.8).

(4) Le calcul du critère d'acceptation  $\chi^2$  permet de mesurer la différence entre les fonctions  $F(Q)$  calculée et expérimentale :

$$\chi_0^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(F_0^{calc}(Q_i) - F^{exp}(Q_i))^2}{\sigma^2(Q_i)}$$

L'indice 0 correspond à la configuration initiale. La somme est réalisée sur les  $m$  points expérimentaux et  $\sigma(Q_i)$  représente un critère de pénalisation.

(5) Un atome est sélectionné au hasard et déplacé d'une quantité aléatoire (dans la limite d'une valeur choisie par l'expérimentateur).

(6) Les nouvelles fonctions de distributions partielles  $g_{\alpha\beta}^{calc}(r)$  sont calculées, puis les nouvelles fonctions  $F_{\alpha\beta}^{calc}(Q)$  et le nouveau facteur de structure de diffusion totale  $F_n^{calc}(Q)$ . Le critère d'acceptation  $\chi^2$  est alors :

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(F_n^{calc}(Q_i) - F^{exp}(Q_i))^2}{\sigma^2(Q_i)}$$

(7) Si  $\chi_n^2 < \chi_0^2$  alors le déplacement de l'atome est accepté et la configuration  $n$  devient la configuration initiale. Si  $\chi_n^2 > \chi_0^2$  alors le déplacement est accepté avec la probabilité  $P$  sinon il est rejeté :

$$P = e^{-\frac{(\chi_n^2 - \chi_0^2)}{2}}$$

(8) L'algorithme reprend à l'étape (5).

La valeur de  $\chi^2$  décroît globalement jusqu'à une valeur d'équilibre autour de laquelle elle va osciller. La configuration finale constitue alors une structure physiquement réaliste.

La création de la configuration de départ est une étape clé de la modélisation. Il existe différentes méthodes pour construire ce modèle de départ selon la nature du matériau étudié (verre, liquide, cristal...). En ce qui concerne les matériaux cristallins, la configuration initiale est souvent construite à partir de la structure moyenne, en général accessible par les méthodes cristallographiques conventionnelles. Afin de s'affranchir de la faible taille de la boîte de simulation et pour éviter les effets de bords, des conditions périodiques sont appliquées, c'est-

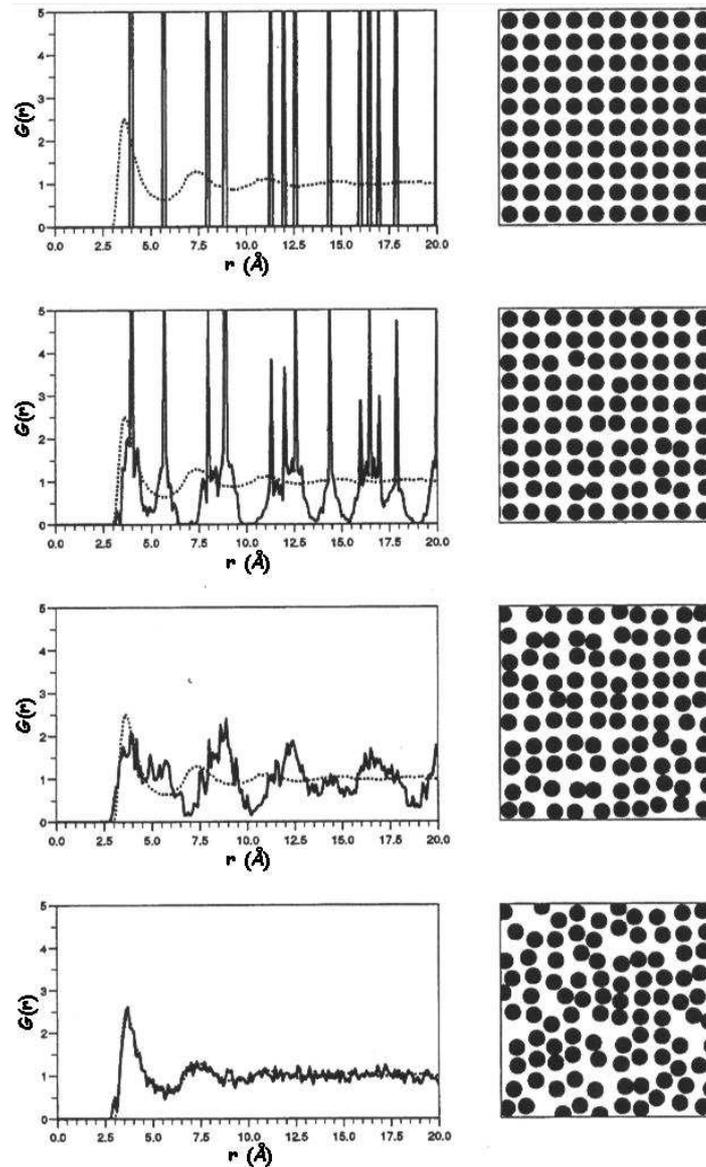
à-dire que la boîte est entourée par ses propres images dans les trois directions de l'espace réel.

Les données expérimentales utilisées pour l'optimisation globale sont habituellement des données de diffusion totale (fonction  $F(Q)$  ou  $S(Q)$ ) ou bien encore la fonction de distribution de paires  $G(r)$ . Depuis peu, plusieurs types d'expériences peuvent être désormais utilisés pour la modélisation. Citons la diffusion des neutrons avec substitution isotopique, la diffraction et la diffusion anormale des rayons X, l'EXAFS ou bien encore la Résonance Magnétique Nucléaire du solide [28]. Les multiples jeux de données peuvent être ajustées simultanément en ajoutant simplement les valeurs de  $\chi^2$  respectives à la valeur de  $\chi^2$  total :

$$\chi^2 = \sum_k \chi_k^2 = \sum_k \sum_{i=1}^m \frac{(F_k^{calc}(Q_i) - F_k^{exp}(Q_i))^2}{\sigma_k^2(Q_i)}$$

L'indice  $k$  repère un jeu de données particulières et la valeur  $\sigma_k^2(Q_i)$  représente le poids affecté à chaque jeu de données.

La *Figure 8* illustre l'évolution d'une modélisation RMC d'un système simple bidimensionnel à partir de la fonction  $G(r)$ . La configuration de départ se trouve en haut de la figure. Le modèle est modifié au fur et à mesure de l'ajustement de  $G(r)$ . Il est à noter que la fonction calculée est bruitée statistiquement à cause du faible nombre d'atomes dans le modèle.



*Figure 8 : Modélisation d'un système bidimensionnel par la méthode de Monte-Carlo inverse. L'ajustement de la fonction  $G(r)$  expérimentale (en pointillés) par la fonction  $G(r)$  calculée est représenté à gauche et les configurations correspondantes à droite [25].*

### I.3.2. Contraintes appliquées au modèle

Comme avec tous les problèmes inverses, la solution obtenue n'est pas unique, mais surtout peu de solutions obtenues sont physiquement réalistes. Cette difficulté peut être en partie contournée en appliquant des contraintes structurales physiquement et chimiquement pertinentes. Deux contraintes utilisées systématiquement, car simples et puissantes à la fois, sont les contraintes de densité atomique et de distances minimales d'approche entre atomes [25].

La distance d'approche minimale est physiquement très pertinente. Un volume autour de chaque atome est exclu, limitant ainsi un grand nombre de configurations irréalistes. Dans la plupart des cas, cette distance peut être estimée à partir des structures cristallographiques connues. Lorsque les fonctions de distribution partielles sont accessibles, les approches minimales peuvent être discriminées selon les paires considérées. A défaut, le premier pic de la fonction de distribution de paires totale peut être considéré comme une distance d'approche minimale valable pour toutes les paires.

Une autre contrainte régulièrement utilisée est celle de coordinence [28]. Le nombre d'atomes  $\beta$  autour de l'atome  $\alpha$ , situés entre les distances  $r_1$  et  $r_2$  avec  $r_1 < r_2$  est contraint ( $r_1$  correspond à la distance d'approche minimale pour la paire  $\alpha$ - $\beta$ ), c'est à dire que tout écart à cette condition pénalise le critère d'acceptation. Si  $f_{RMC}$  est défini comme la fraction d'atomes  $\alpha$  satisfaisant la contrainte dans le modèle et  $f_{req}$  comme la fraction requise, l'expression de  $\chi^2$  se voit ajouter le terme :

$$\chi_{coord}^2 = \frac{(f_{req} - f_{RMC})^2}{\sigma_{coord}^2}$$

où le paramètre  $\sigma_{coord}$  pénalise l'acceptation de la configuration. Lorsque  $\sigma_{coord} \approx 0$ , cela revient à forcer les atomes à garder leurs coordinences et donc à garder intact des fragments structuraux lors de la modélisation.

Finalement, toutes sortes de contraintes peuvent être appliquées comme par exemple des contraintes sur les angles et/ou valences de liaisons. Un terme supplémentaire par contrainte est ajouté dans le critère d'optimisation globale  $\chi^2$ . Les écarts à chaque contrainte sont pénalisés par des critères  $\sigma$  choisis par l'expérimentateur. Quoiqu'il en soit, la méthode de Monte-Carlo inverse produit en général la structure la plus désordonnée possible, compatible avec les données expérimentales et les contraintes appliquées au modèle.

Pour réaliser les modélisations structurales, nous avons utilisé les programmes RMCA, développé par McGreevy et Mellergård [29] et RMCPOW [30-32]. Ce dernier est mieux adapté pour ajuster des données expérimentales comportant des pics de Bragg, ce qui est le cas des phases étudiées dans ce travail.

## I.4. Collecte et correction des données

Dans cette partie, nous allons tout d'abord rappeler les principales caractéristiques de l'interaction neutron/matière avant d'aborder l'aspect de la production et de la détection des neutrons. Enfin, nous présenterons l'instrument utilisé et les différentes corrections à appliquer au signal enregistré.

### I.4.1. Interaction neutron / matière

La propriété principale du neutron est d'interagir avec le noyau atomique via les forces nucléaires et non avec le nuage électronique comme dans le cas des rayons X. Les neutrons peuvent ainsi être utilisés pour distinguer différents éléments atomiques; qu'ils soient légers, lourds ou voisins dans la classification périodique. Ils peuvent également distinguer différents isotopes d'un même élément.

De manière analogue au facteur de diffusion atomique  $f$  des rayons X, le facteur de diffusion atomique des neutrons est défini. Il est appelé *longueur de diffusion* et a pour symbole  $b$  [12]. Cette longueur de diffusion des neutrons est indépendante de  $Q$  (cf. Figure 9). L'avantage est d'avoir accès au signal de diffusion (par exemple les pics de Bragg) aux grandes valeurs de  $Q$ .

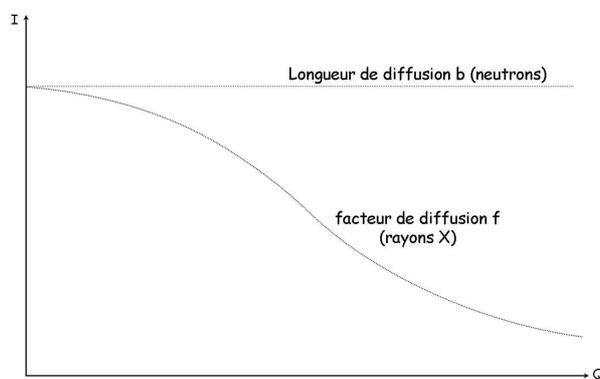


Figure 9 : Comparaison des évolutions avec  $Q$ , du facteur de diffusion  $f$  pour les rayons X et de la longueur de diffusion  $b$  pour les neutrons.

La diffusion des neutrons par les atomes se fait de manière cohérente et incohérente. La proportion de diffusion incohérente provient de la substitution isotopique des éléments présents dans l'échantillon. Les *sections efficaces de diffusion* des neutrons, de symbole  $\sigma$  (souvent reportées en barns, 1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>), s'expriment par [12] :

$$\sigma = \sigma^{coh} + \sigma^{inc} \quad \text{avec}$$

$$\sigma^{coh} = 4\pi\bar{b}^2 \quad \text{et}$$

$$\sigma^{inc} = 4\pi(\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$$

Lorsque les différents isotopes d'un même élément diffusent pratiquement autant, les sections efficaces de diffusion incohérente sont quasiment nulles, ce qui est le cas de l'oxygène, du tellure et du bismuth, éléments constituant les échantillons étudiés dans ce travail.

Enfin, l'absorption des neutrons par les éléments atomiques est en général très faible (ce qui est également le cas pour le tellure, l'oxygène et le bismuth). Il est alors relativement aisé de mettre en œuvre des expériences en température et/ou en pression, les neutrons pouvant traverser une enceinte de confinement hermétique.

#### I.4.2. Production et détection des neutrons

Il existe deux types de sources permettant d'obtenir des flux de neutrons importants, nécessaires à l'instrumentation scientifique : les réacteurs à flux constant et les sources à spallation [33]. Le fonctionnement des réacteurs à flux constant suit le même principe que celui des réacteurs de l'électronucléaire. La fission des noyaux de  $^{235}\text{U}$  est utilisée pour produire des neutrons, cependant la géométrie du cœur est adaptée pour un rendement maximum. Actuellement, l'installation de ce type la plus puissante au monde est l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble. Le réacteur, en service depuis 1971, fournit une puissance thermique de 57 MW et un flux maximum de  $1,5 \cdot 10^{15}$  neutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>.

Les sources à spallation produisent des neutrons par bombardement de protons de haute énergie (~ 1 GeV) sur une cible constituée de noyaux lourds (tungstène ou uranium). Le choc des protons sur la cible entraîne une cascade de neutrons. Ce type de source est généralement pulsée, permettant d'obtenir des "bouffées" de neutrons intenses pendant des temps très courts (quelques μs par pulse). Le flux moyen reste cependant modeste. La source à spallation la plus puissante au monde est ISIS, située au Rutherford Appleton Laboratory en Angleterre. Elle fournit  $3,7 \cdot 10^{16}$  neutrons.s<sup>-1</sup>.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé comme source de rayonnement un réacteur à flux constant. La France bénéficie de deux installations de ce type, le réacteur Orphée du

Laboratoire Léon Brillouin (LLB) au CEA-Saclay (91) et l'ILL sur lequel notre choix s'est porté.

Quelque soit le type de source, les neutrons produits ont toujours des énergies de quelques MeV. La présence de modérateurs sur le trajet des neutrons permet de réduire leurs énergies afin de disposer de particules de 1 à 200 meV. Trois catégories sont distingués : les neutrons froids ( $1 < E < 10$  meV), les neutrons thermiques ( $10 < E < 100$  meV) et les neutrons chauds ( $100 < E < 200$  meV). La longueur d'onde utilisée pour nos expériences de diffusion totale ( $0,82 \text{ \AA}$ ) est fournie par des neutrons thermiques.

En ce qui concerne la diffusion et la détection des neutrons, deux catégories de montages sont adaptés aux expériences de diffusion totale [34]. Il s'agit des diffractomètres à dispersion d'énergie et ceux à dispersion d'angle. Les diffractomètres à dispersion d'énergie sont appelés "à temps de vol" car les longueurs d'ondes sont identifiées d'après le temps que les neutrons vont mettre pour parcourir le trajet entre la source et l'échantillon. Une batterie de détecteurs entoure la zone d'analyse, chaque détecteur étant assigné à un domaine angulaire. Les données enregistrées sont ensuite combinées pour reconstituer le diagramme de diffusion. Les diffractomètres à dispersion d'angle correspondent aux montages classiques de diffraction des rayons X de laboratoire. La longueur d'onde incidente est fixe et la mesure des angles de diffusion  $\theta$  permet de balayer différentes valeurs de  $Q$ . Comme nous le verrons par la suite, c'est ce type de montage que nous avons utilisé pour les expériences de diffusion totale.

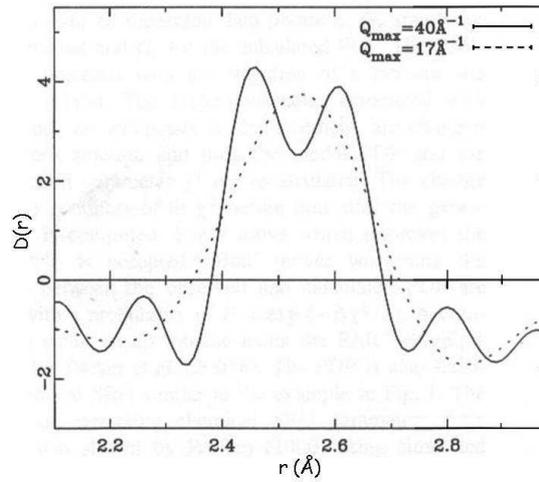
#### I.4.3. Problème de la mesure à $Q$ fini

Lors d'une expérience de diffusion totale, le signal est toujours mesuré jusqu'à une valeur finie de  $Q$ , appelée  $Q_{max}$ . Ceci implique que la résolution spatiale dans la fonction de distribution de paires est limitée et que la transformée de Fourier de la fonction  $S(Q)$  peut être sujette à des erreurs de troncature.

Dans une analyse de diffraction, la résolution spatiale d'une structure  $\Delta r$  est donnée par :

$$\Delta r = \frac{2\pi}{Q_{max}}$$

Ainsi, pour un montage conventionnel de diffraction des rayons X de laboratoire avec la longueur d'onde de la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), la résolution spatiale est de  $0,77 \text{ \AA}$ . Cette résolution est augmentée jusqu'à  $0,35 \text{ \AA}$  avec la raie  $K\alpha$  du molybdène. Sur la *Figure 10* est représentée la fonction  $D(r)$  pour deux expériences réalisées jusqu'à deux valeurs de  $Q_{max}$  différentes [35]. L'expérience de diffusion totale réalisée sur le matériau  $ZnSe_{0,5}Te_{0,5}$  jusqu'à  $Q_{max} = 40 \text{ \AA}^{-1}$  permet de séparer la contribution des deux pics appartenant respectivement aux paires Zn-Se et Zn-Te.



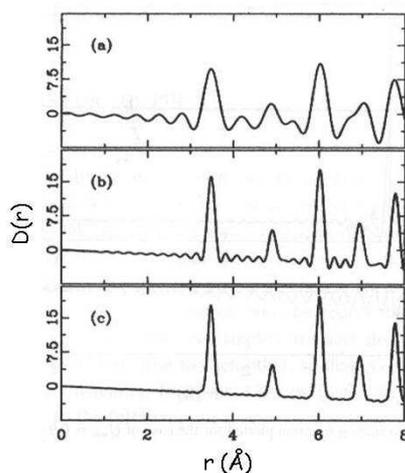
*Figure 10* : Représentation de la fonction  $D(r)$  pour deux expériences réalisées à deux valeurs de  $Q_{max}$  différentes, dans le cas du matériau semi-conducteur  $ZnSe_{0,5}Te_{0,5}$  [35].

Ensuite, lors de la transformée de Fourier de la fonction  $S(Q)$ , la fonction  $G(r)$  est convoluée par la transformée de Fourier d'une fonction créneau qui vaut zéro pour  $Q > Q_{max}$  dont l'expression est [11] :

$$\frac{\sin(Q_{max} \Delta r)}{\Delta r}$$

Il en résulte des oscillations parasites dans la fonction de distribution de paires, appelées erreurs de troncature. Ces ondulations n'ont aucun sens physique, elles ne correspondent pas à des longueurs de corrélations dans l'espace réel. La *Figure 11* illustre l'effet de troncature de la transformée de Fourier dans le cas de la fonction de corrélation différentielle  $D(r)$  du plomb pour différentes valeurs de  $Q_{max}$ . Ces effets sont minimes lorsque la fonction  $S(Q)$  présente des oscillations de très faible amplitude, voire plus du tout d'oscillations, à la valeur de  $Q_{max}$ . C'est le cas des matériaux amorphes, des liquides, des verres, ou bien encore des matériaux

particulièrement désordonnés. En revanche, lorsque la fonction  $S(Q)$  présente toujours des oscillations à  $Q_{max}$ , ces effets deviennent très gênants. Les méthodes inverses, comme nous le verrons plus loin, représentent alors une alternative intéressante pour obtenir la fonction  $G(r)$ .



*Figure 11 : Effet de la troncature de la transformée de Fourier dans la fonction de corrélation différentielle, dans le cas du plomb, pour différentes valeurs de  $Q_{max}$ .*

(a)  $Q_{max}=12 \text{ \AA}^{-1}$ , (b)  $Q_{max}=24 \text{ \AA}^{-1}$  et (c)  $Q_{max}=36 \text{ \AA}^{-1}$  [23].

#### I.4.4. La ligne D20

Les montages à dispersion d'angle adaptés à l'étude des verres sont conçus pour travailler avec de courtes longueurs d'ondes. Ils possèdent bien souvent une résolution angulaire relativement mauvaise. Citons par exemple l'instrument 7C2 au LLB ou l'instrument D4 à l'ILL. Comme nous le verrons au chapitre IV, nos matériaux sont cristallisés et leurs diagrammes de diffraction possèdent des pics de Bragg. En conséquence, notre étude nécessitait une résolution angulaire acceptable. Le compromis s'est porté sur l'instrument D20 situé à l'ILL (résolution angulaire de  $0,1^\circ$ ), celui-ci permettant tout de même de travailler avec des longueurs d'ondes relativement courtes.

L'instrument D20 est un diffractomètre 2-axes de très haute intensité équipé d'un détecteur courbe à localisation (*Figure 12*). Il s'agit d'un montage de type Debye-Scherrer avec l'échantillon cylindrique irradié en transmission. De multiples cristaux monochromateurs permettent la sélection de longueurs d'ondes allant de  $0,82 \text{ \AA}$  à  $2,4 \text{ \AA}$  [36]. Plusieurs fentes de collimation définissent la géométrie du faisceau incident qui est rectangulaire, de dimensions  $4 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ .

Le porte-échantillon est un cylindre creux en vanadium (73,5 mm de hauteur, 5,8 mm de diamètre intérieur et 6,2 mm de diamètre extérieur) dont la section efficace d'absorption est quasiment nulle. Le vanadium est pratiquement le seul élément de la classification périodique qui diffuse de manière presque totalement incohérente. Il est particulièrement utilisé pour réaliser les porte-échantillons puisqu'il n'apporte pas de contribution cohérente au signal enregistré.

L'échantillon est placé dans une enceinte hermétique dans laquelle un vide primaire est effectuée afin d'éviter la diffusion de l'air. Un cryostat peut être installé, ce qui à été notre cas, pour réaliser les mesures à basses températures. Le détecteur courbe à localisation possède une zone de détection de  $4\text{ m} \times 150\text{ mm}$  et couvre un domaine angulaire de  $160^\circ$  autorisant une acquisition relativement rapide des données. Il est constitué de 1600 cellules de détection remplies d'un mélange gazeux  $^3\text{He} + \text{CF}_4$ . Un détecteur appelé "moniteur", placé entre la source et l'échantillon, permet de mesurer le flux incident.

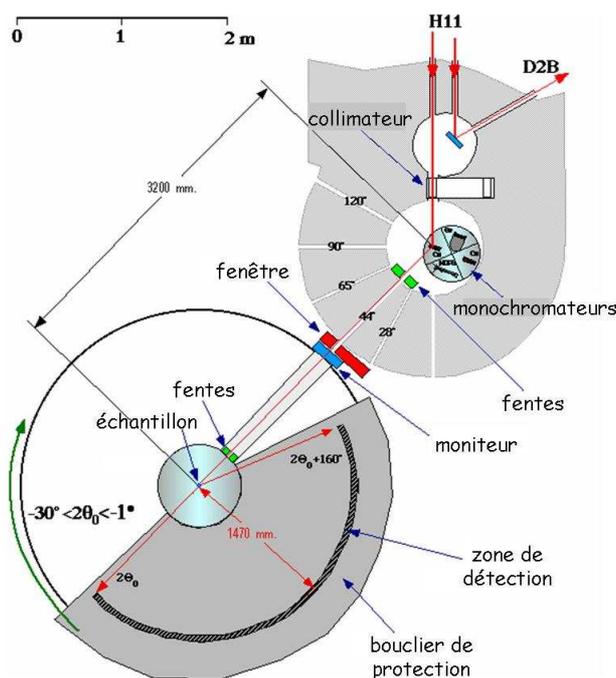


Figure 12 : Schéma de l'instrument D20, situé à l'Institut Laïue-Langevin, Grenoble [36].

La résolution dans l'espace réciproque est moyenne (jusqu'à  $Q_{max}=15\text{ \AA}^{-1}$ ) mais le très haut flux, relativement stable, autorise une acquisition rapide des données avec un très bon rapport signal/bruit. Ceci permet de bien mesurer les ondulations (souvent de faibles

amplitudes) de la fonction  $S(Q)$  aux grandes valeurs de  $Q$  car ce sont dans ces oscillations que sont contenues les informations aux faibles valeurs de  $r$  dans la fonction  $G(r)$ .

#### I.4.5. Corrections des données expérimentales

Lors de la mesure, des contributions parasites participent au signal enregistré. Elles proviennent à la fois de l'instrument et de l'échantillon lui-même. Ces contributions doivent être estimées (par le calcul ou la mesure) afin de corriger rigoureusement les données expérimentales. Les corrections sont moins complexes à mettre en œuvre dans le cas des neutrons que dans le cas des rayons X, étant donné que les longueurs de diffusion (donc les sections efficaces de diffusion) ne sont pas des grandeurs complexes. Typiquement, il y a quatre mesures à réaliser en plus de celles des échantillons pour évaluer les contributions de l'instrument :

- Diffusion du porte-échantillon vide.
- Diffusion du four ou du cryostat à vide pour des expériences en température. Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un cryostat pour réaliser des expériences à basse température.
- Diffusion d'un standard en vanadium de mêmes dimensions que l'échantillon pour la normalisation des données.
- Diffusion de l'enceinte sous vide, sans échantillon ni porte-échantillon.

##### I.4.5.1. Correction d'absorption

Dans ce paragraphe nous présentons la démarche utilisée pour la correction de l'absorption due aux différents éléments de l'instrument et à l'échantillon [11]. Nous utiliserons l'indice  $C$  pour repérer le cryostat (ou le four), l'indice  $P$  pour le porte-échantillon, l'indice  $E$  pour l'échantillon et l'indice  $EV$  pour l'enceinte vide. Les coefficients d'atténuation sont symbolisés par la lettre  $A_{J,KLM}$ . Ils traduisent l'absorption du signal de l'élément  $J$  par les éléments  $K$ ,  $L$  et  $M$ .

Tout d'abord, l'intensité expérimentale diffusée par le cryostat vide  $I_C^{\text{exp}}$  est exprimée en fonction du signal non atténué  $I_C$  et de l'enceinte vide  $I_{EV}$  :

$$I_C^{\text{exp}} = (I_C \times A_{C,C}) + I_{EV}$$

$A_{C,C}$  traduit l'auto-absorption du signal du cryostat. L'intensité diffusée par le porte-échantillon vide  $I_P^{\text{exp}}$  en présence du cryostat est exprimée selon :

$$I_P^{\text{exp}} = (I_P \times A_{P,CP}) + (I_C \times A_{C,CP}) + I_{EV}$$

Enfin l'intensité diffusée par l'échantillon est représentée par :

$$I_E^{\text{exp}} = (I_E \times A_{E,CPE}) + (I_P \times A_{P,CPE}) + (I_C \times A_{C,CPE}) + I_{EV}$$

A partir de cette relation, l'intensité non atténuée, diffusée par l'échantillon uniquement ( $I_E$ ) peut être extraite. Tout le problème est alors de calculer les coefficients d'atténuation. Paalman et Pings [37] ont proposé une méthode pour les calculer dans le cas d'un échantillon de géométrie cylindrique. Ils sont obtenus à partir d'intégrales évaluées numériquement, faute d'expression analytique adéquate. Le calcul requiert la connaissance des coefficients d'absorption linéaires  $\mu$ . Ceux-ci sont obtenus à l'aide de la section efficace totale  $\sigma^{\text{totale}}$  (en barns.atome<sup>-1</sup>) et la densité atomique apparente  $\rho^{\text{atomique}}$  (en atome.Å<sup>-3</sup>) :

$$\mu_j^{\text{total}} = \sigma_j^{\text{totale}} \times \rho_j^{\text{atomique}} \quad \text{avec :}$$

$$\sigma_j^{\text{totale}} = \sigma_j^{\text{diffusion}} + \sigma_j^{\text{absorption}}$$

Les sections efficaces d'absorption  $\sigma^{\text{absorption}}$  des neutrons varient linéairement avec la longueur d'onde. Les valeurs données dans les tables correspondent à une longueur d'onde de 1,8 Å ( $v = 2200 \text{ m.s}^{-1}$ ) et il est nécessaire de les recalculer avec la longueur d'onde utilisée.

#### I.4.5.2. Correction de la diffusion multiple

Le principe de la diffusion multiple est illustré sur la *Figure 13*. Il s'agit d'un processus par lequel un rayon diffusé dans l'échantillon est rediffusé une ou plusieurs fois [22]. Les neutrons diffusés dans d'autres directions que celles dans le plan du détecteur ont une probabilité non négligeable d'être rediffusés vers le détecteur. Par la suite nous ne considérerons que la diffusion multiple se produisant dans l'échantillon.

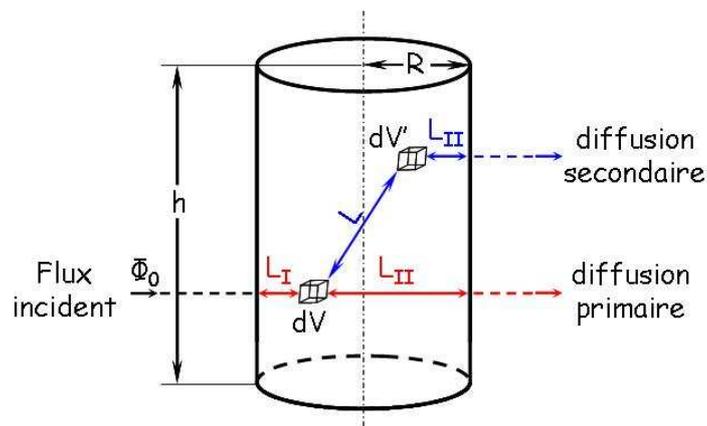


Figure 13 : Diffusions primaire et secondaire dans un échantillon de géométrie cylindrique (d'après Blech et Averbach [38]).

Blech et Averbach ont développé une méthode pour calculer l'intensité de diffusion multiple pour une géométrie cylindrique [38]. Elle s'exprime comme l'intensité totale moins l'intensité primaire diffusée, c'est-à-dire le nombre de neutrons diffusés une seule fois dans tout le volume irradié. Son évaluation est numérique.

Cette contribution à l'intensité diffusée totale peut être importante dans une expérience de diffusion neutronique dans la mesure où les éléments diffusent toujours plus qu'ils n'absorbent. La proportion d'intensité due à la diffusion multiple peut aller de 25% de l'intensité enregistrée pour un échantillon de vanadium (diffusion complètement incohérente) à 85% pour un échantillon de cuivre (diffusion fortement cohérente) [38].

#### I.4.5.3. Correction de Placzek

Lorsque l'énergie des neutrons incidents est suffisamment élevée, la diffusion peut être considérée comme totalement élastique. En revanche, lorsque l'énergie incidente est plus faible comme c'est le cas pour les neutrons thermiques, une proportion des faisceaux diffusés ne possèdent pas la même énergie que les faisceaux incidents. Une contribution inélastique s'ajoute alors au signal enregistré. Une des corrections les plus fines à été proposée par Placzek [39].

Lors de l'expérience, le détecteur intègre tous les transferts d'énergie dans les limites de son domaine d'intégration énergétique. Le problème est que cette intégration est réalisée pour des valeurs de  $2\theta$  constantes plutôt que pour des valeurs de  $Q$  constantes. Le principe de la correction de Placzek est de transformer l'intégration à  $2\theta$  constant en une intégration à  $Q$

constant. La forme de cette correction est différente selon l'instrument utilisé. Nous nous limitons ici à un montage à dispersion d'angle avec un faisceau incident monochromatique.

Le nombre de neutrons comptés par le détecteur est proportionnel à la section efficace différentielle, elle-même reliée au facteur de structure dynamique de diffusion totale  $S(Q, \omega)$  [19] :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = b^2 \int_{-\infty}^{\omega_{\max}} \varepsilon(k) \left(\frac{k}{k_0}\right) S(Q, \omega) d\omega \quad 1.14$$

La fonction  $\varepsilon(k)$  représente l'efficacité énergétique du détecteur et le facteur de structure dynamique  $S(Q, \omega)$  est liée à la fonction  $S(Q)$  par la relation :

$$S(Q) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(Q, \omega) d\omega$$

La *Figure 14* traduit le fait que pour un angle de diffusion fixe, différentes valeurs de transferts d'énergie conduisent à différentes valeurs du vecteur de diffusion  $Q$ . Dans la méthode développée par Placzek [39], la relation 1.14 est exprimée par :

$$\begin{aligned} (\varepsilon_0 b^2)^{-1} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) &= S(Q) - C_1 \left(\frac{E_{rec}}{E_0}\right) + C_2 \left(\frac{E_{rec}}{E_0}\right)^2 \\ &\quad - C_3 \left(\frac{E_{rec}}{E_0}\right) \left(\frac{k_B T}{E_0}\right) + \frac{m}{2M} \left(\frac{E_{rec}}{E_0} + \frac{k_B T}{E_0}\right) \end{aligned}$$

Avec :

$$\begin{aligned} C_1 &= \left(1 + \frac{k_0 \varepsilon_1}{2\varepsilon_0}\right) \\ C_2 &= \frac{3}{8} + \frac{5 k_0 \varepsilon_1}{4 2\varepsilon_0} + \frac{1 k_0^2 \varepsilon_2}{4 2\varepsilon_0} \\ C_3 &= -\left(\frac{3 k_0 \varepsilon_1}{2 2\varepsilon_0} + \frac{1 k_0^2 \varepsilon_2}{2 2\varepsilon_0}\right) \end{aligned}$$

où les valeurs  $C_i$  sont des constantes dépendantes de l'efficacité du détecteur  $\varepsilon(k)$ . Elles sont donc caractéristiques de l'instrument utilisé. Connaissant entre autres l'énergie incidente du

neutron  $E_0$ , l'énergie de recul  $E_{rec}$  de l'atome sous l'impact du neutron, la longueur d'onde incidente  $\lambda$ , et l'efficacité du détecteur  $\varepsilon(k)$ , les corrections d'inélasticité peuvent être calculées avec une assez bonne approximation.

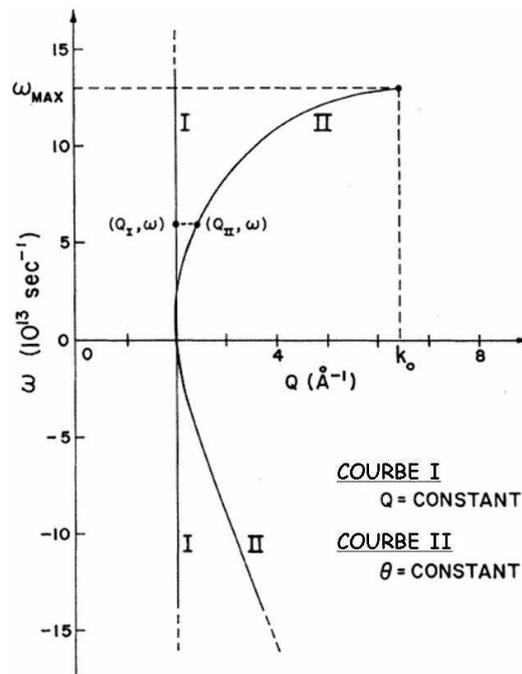


Figure 14 : Chemins de l'intégration dans l'espace  $Q$ - $\omega$ .  $S(Q)$  est défini par une intégrale le long de la courbe I alors que l'expérience mesure une intégrale le long de la courbe II [19].

Pour effectuer l'ensemble des corrections présentées, nous avons utilisé le programme CORRECT [40] développé par Howe *et al.*

#### I.4.6. Obtention de la fonction de distribution de paires

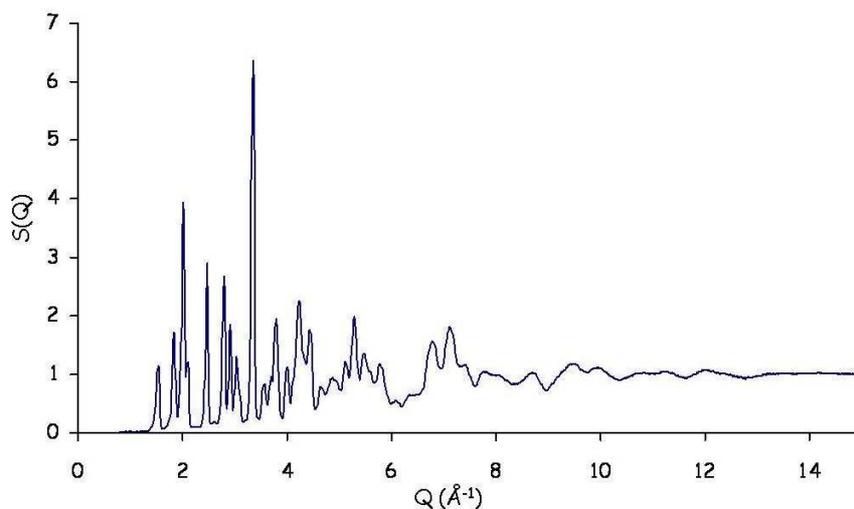
Il existe deux méthodes principales pour obtenir la fonction de distribution de paires  $G(r)$  à partir du facteur de structure corrigé. La première, qui est également la plus utilisée, consiste à réaliser directement la transformée de Fourier de  $S(Q)$ . Comme nous l'avons vu auparavant, cette méthode pose entre autres des problèmes de troncature lorsque les données ne sont pas enregistrées jusqu'à des valeurs de  $Q$  suffisamment grandes, ce qui est notre cas ( $Q_{\text{max}} \approx 15 \text{ Å}^{-1}$ ). De plus, le bruit statistique présent dans la fonction  $S(Q)$  est inclus dans la transformée et sa répartition dans la fonction  $G(r)$  ne peut être connue. Pour palier à ces inconvénients, il existe depuis quelques années une autre méthode pour obtenir la fonction  $G(r)$  qui procède différemment. Il s'agit d'une méthode inverse dans laquelle, plutôt que de réaliser la transformée de Fourier de la fonction  $S(Q)$  expérimentale, une fonction  $G(r)$  est

ajustée point par point jusqu'à ce que sa transformée  $S(Q)$  calculée coïncide avec la fonction  $S(Q)$  expérimentale. Cette méthode a pour avantage d'écarter le bruit statistique du problème, ou bien encore de pouvoir calculer la fonction  $G(r)$  jusqu'à une très grande valeur de  $r_{max}$  (où celle-ci ne présente plus d'oscillations) évitant ainsi les erreurs de troncature. Pour mettre en œuvre cette méthode, nous avons utilisé le programme MCGR ("Monte-Carlo  $G(r)$ ") développé par Pusztai et McGreevy [41-43] qui procède avec une méthode de Monte-Carlo inverse (cf. paragraphe I.3.)

#### I.4.7. Exemple d'application pour la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

Pour finir ce chapitre, nous allons illustrer brièvement un exemple dans le cas de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ . La structure cristalline de cette phase est présentée au chapitre III. Notons simplement que dans cette structure (ordonnée), les atomes de tellure sont en coordinence 4 et que les distances Te-O les plus courtes valent 1,9 Å et 2,1 Å.

Dans la *Figure 15* nous avons reporté le facteur de structure de diffusion totale normalisé  $S(Q)$  pour la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ . Ces données expérimentales ont été corrigées selon les procédures détaillées au paragraphe I.4.5. Nous observons un certain nombre de pics de Bragg et un fond de diffusion diffuse qui augmente avec  $Q$ . Des oscillations sont encore visibles pour les grandes valeurs de  $Q$ . Dans la *Figure 16*, nous avons représenté la fonction de distribution de paires normalisée  $G(r)$ , obtenue à l'aide du programme MCGR.



*Figure 15 : Facteur de structure de diffusion totale normalisé  $S(Q)$  de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ .*

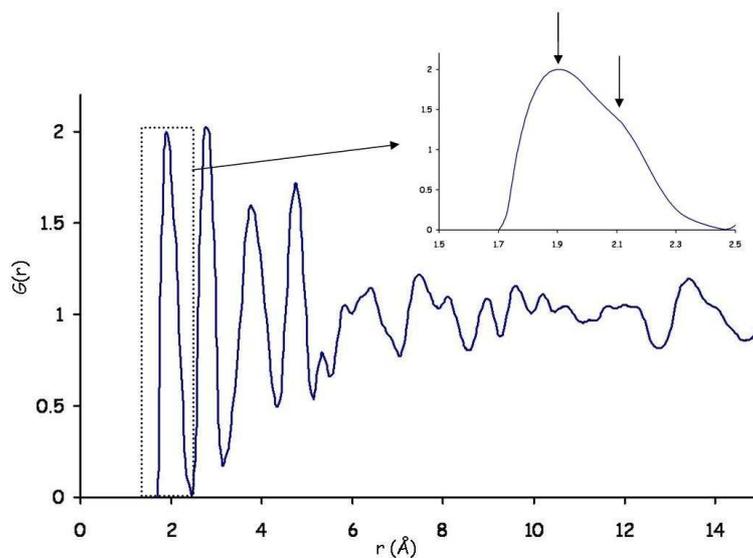


Figure 16 : Fonction de distribution des paires normalisée  $G(r)$  de la phase  $TeO_2-\alpha$ .

Comme nous pouvons le constater, la fonction de distribution de paires possède quatre pics intenses pour des distances inférieures à 5 Å. Le premier pic, centré autour de  $r = 2$  Å (agrandit sur la figure), peut être assigné à la fonction partielle Te-O. Nous observons que le maximum du pic se situe vers 1,9 Å et qu'un épaulement est présent vers 2,1 Å. Il s'agit des distances Te-O de la première sphère de coordination. Notons que ces deux pics ne sont pas séparés étant donné la résolution moyenne de l'instrument.

Enfin, nous avons représenté sur la Figure 17 la fonction de distribution radiale  $R(r)$ , obtenue à l'aide de la relation 1.11. En mesurant l'aire du premier pic, nous retrouvons une valeur de 4, ce qui correspond bien à la coordination des atomes de tellure.

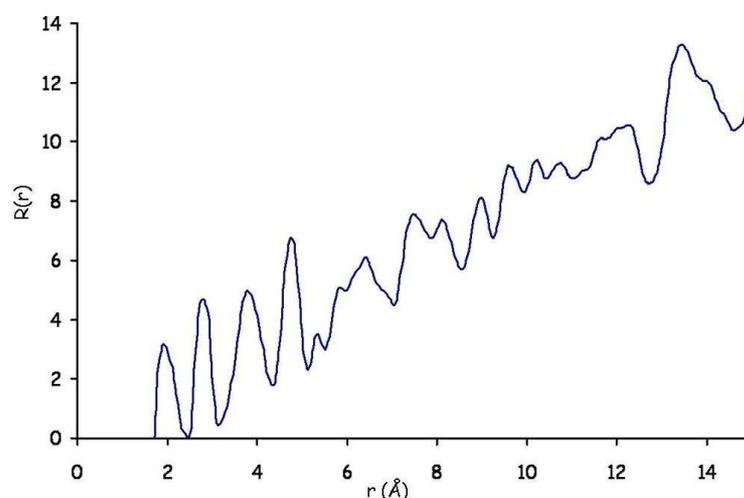


Figure 17 : Fonction de distribution radiale  $R(r)$  de la phase  $TeO_2-\alpha$ .

Cette illustration à l'aide de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  montre d'une part que les corrections des données ont été conduites rigoureusement et d'autre part que l'analyse de la fonction de distribution de paires, obtenue par une méthode inverse nous fournit des résultats tout à fait cohérents.



## II. DIFFUSION RAMAN

### II.1. Rappels sur la diffusion Raman

L'effet Raman est un phénomène de diffusion de la lumière résultant de l'interaction des mouvements vibrationnels de systèmes polyatomiques avec une radiation électromagnétique [44]. Il fut mis en évidence expérimentalement par C.V. Raman en 1928 [45], ce qui lui value le prix Nobel de physique en 1930 [46]. Les bases théoriques furent posées successivement par Cabannes [47], Rocard [48] et Raman et Krishnan [49]. La diffusion des ondes électromagnétiques par des systèmes polyatomiques entraîne l'apparition d'ondes de très faibles intensités (seulement un photon sur un million est diffusé) et de fréquences différentes de celle de l'onde incidente. C'est une diffusion inélastique de la lumière où, les pertes ou gains d'énergie, sont associés aux mouvements de vibrations des atomes. Cette technique ne trouva grâce auprès des chercheurs qu'à partir des années 1970 avec l'avènement des lasers, ceux-ci possédant les qualités indéniables et nécessaires à la mise en œuvre de mesures de diffusion de la lumière (monochromaticité, très faible divergence, intensité élevée...). En outre, l'introduction récente de nouveaux systèmes de détection tels les détecteurs CCD permet désormais d'élargir les compétences de cette technique à différents types de matériaux (inorganiques, organiques, biologiques...).

#### II.1.1. Description du phénomène

##### II.1.1.1. Description classique

L'effet Raman peut être traité de manière très simplifiée par la mécanique classique [44, 50, 51]. Le champ électrique  $\vec{E}$  associé au rayonnement incident monochromatique est donné par :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad 2.1$$

Avec  $\nu_0$  fréquence de l'onde incidente.

L'action d'un champ électrique périodique sur un système atomique déplace le nuage électronique par rapport aux noyaux entraînant la création d'un moment dipolaire induit  $\vec{P}$ . Le

coefficient de proportionnalité entre  $\bar{P}$  et  $\bar{E}$  est un tenseur de rang 2 : le tenseur de polarisabilité  $[\alpha]$ . En première approximation :

$$\bar{P} = [\alpha] \bar{E} \quad 2.2$$

Soit (en injectant 2.1 dans 2.2) :

$$\bar{P} = [\alpha] \bar{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad 2.3$$

Les vibrations atomiques impliquent une variation des distances interatomiques  $\ell$  que l'on note  $\Delta\ell$ . Ces valeurs correspondent aux sommes des coordonnées normales de vibration  $q_V$  ( $q_V = \Delta\ell$ ) :

$$q_V = q_0 \cos(2\pi\nu_V t) \quad 2.4$$

$\nu_V$  représente une fréquence de vibration et  $q_0$  l'amplitude de la coordonnée normale correspondante. La perturbation du nuage électronique de la molécule, associée à une variation des distances interatomiques, induit une variation du tenseur de polarisabilité puisque celui-ci constitue une propriété dépendante de la géométrie de la molécule. Ainsi, les variations des composantes du tenseur  $[\alpha]$  sont directement corrélées aux coordonnées normales de vibration  $q_V$ . Dans l'hypothèse harmonique :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_V} \right)_{q_V=0} q_V \quad 2.5$$

$\alpha_0$  est la polarisabilité de la molécule à l'état fondamental. En injectant l'expression 2.4 dans l'expression 2.5, nous obtenons :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_V} \right)_{q_V=0} q_0 \cos(2\pi\nu_V t) \quad 2.6$$

Et en injectant maintenant l'équation 2.6 dans 2.3, il s'en suit :

$$\bar{P} = \left( [\alpha_0] + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_V} \right)_{q_V=0} q_0 \cos(2\pi\nu_V t) \right) \bar{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Soit :

$$\bar{P} = [\alpha_0] \bar{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_V} \right)_{q_V=0} q_0 \bar{E}_0 (\cos(2\pi\nu_V t) \cos(2\pi\nu_0 t)) \quad 2.7$$

En transformant l'expression 2.7 à l'aide de la formule de simplification suivante :

$$\cos(2\pi\nu_V t) \cos(2\pi\nu_0 t) = \frac{1}{2} [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_V)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_V)t)]$$

On peut écrire finalement l'expression du moment dipolaire induit :

$$\begin{aligned} \bar{P} = & [\alpha_0] \bar{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_V} \right)_{q_V=0} q_0 \bar{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_V)t) \\ & + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial q_V} \right)_{q_V=0} q_0 \bar{E}_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_V)t) \quad 2.8 \end{aligned}$$

Le dipôle induit par une excitation monochromatique réémet donc un rayonnement électromagnétique polychromatique. Il donne naissance à deux types de diffusions différentes :

- Le premier type est l'émission sans changement de fréquence par rapport à celle de l'excitatrice  $\nu_0$ , c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique), exprimée par le premier terme de l'expression 2.8.
- Le second type correspond à une émission avec changement de fréquence (diffusion inélastique). Il s'agit de la diffusion Raman Stokes ( $\nu_0 - \nu_V$ ) et de la diffusion Raman anti-Stokes ( $\nu_0 + \nu_V$ ), exprimées par le second et troisième terme de l'expression 2.8. Ces deux types de diffusion sont symétriques de part et d'autre de la fréquence de l'excitatrice.

Cette description classique permet d'expliquer la dépendance en fréquence d'un spectre Raman mais ne permet pas en revanche de justifier les différences d'intensités observées entre les raies Stokes et anti-Stokes, ces dernières étant systématiquement de plus faibles intensités que leurs homologues à température ambiante (cf. *Figure 18*). Pour cela, il nous faut faire appel à la mécanique quantique.

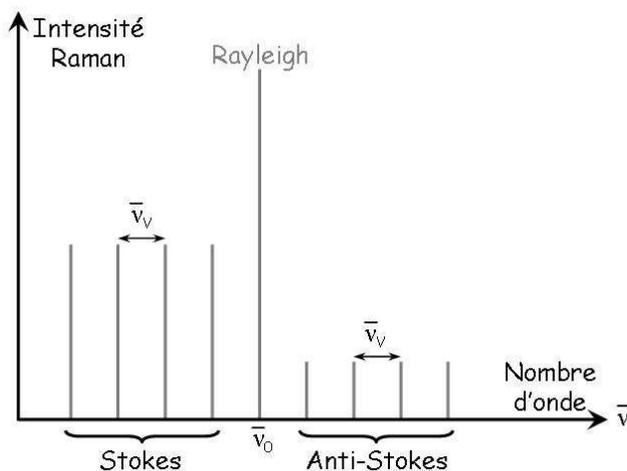


Figure 18 : Représentation spectrale de la diffusion Raman.

II.1.1.2. Description quantique

Afin de situer la diffusion Raman dans le diagramme énergétique issu de la théorie quantique, il faut faire appel à un niveau "virtuel" pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon-molécule hors des conditions de résonance. Il importe de bien différencier le mécanisme d'excitation moléculaire présenté ici de celui mis en jeu lors de l'absorption d'un photon (cf. Figure 19).

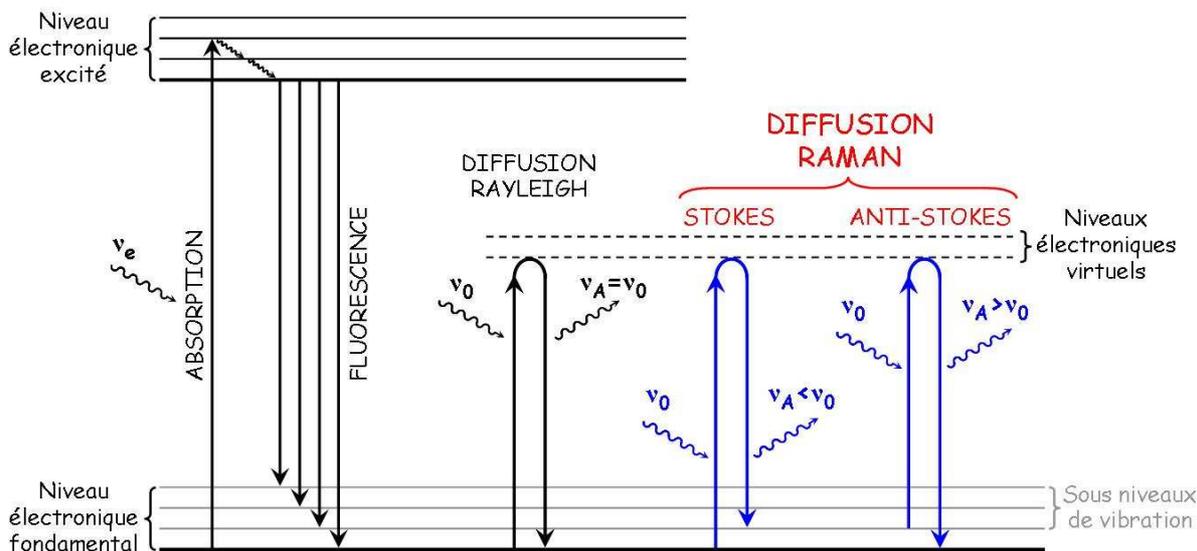


Figure 19 : Représentation énergétique de la diffusion Raman.

Dans la théorie quantique, les niveaux d'énergie vibrationnels  $E_v$  de l'oscillateur harmonique sont donnés par :

$$E_v = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) = h\bar{\nu}c \left( v + \frac{1}{2} \right)$$

$v=0, 1, 2, \dots$  est le nombre quantique vibrationnel,  $h$  la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence classique de vibration et  $\bar{\nu}$  le nombre d'onde vibrationnel :

$$\nu = \bar{\nu}c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec  $k$  constante de force de l'oscillateur et  $\mu$  sa masse. Pour un système simple constitué d'une seule molécule diatomique  $A-B$ , avec  $M_A$  et  $M_B$ , masses des atomes  $A$  et  $B$ ,  $\mu$  s'exprime selon :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$$

Lors de la diffusion, un photon du faisceau incident d'énergie  $E=h\nu_0$  place le système dans un état virtuel ( $E$ ), ne correspondant pas en général à un des états propres et quantifiés de ce système. Il s'agit simplement d'un choc entre la molécule et le photon :

$$(E) = E_i + h\nu_0$$

où  $E_i$  est le niveau énergétique initial du système.

Depuis ce niveau énergétique, le système atomique relaxe vers un niveau énergétique permis  $E_f$ . Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un photon de fréquence  $\nu_A$  telle que :

$$E_f = (E) - h\nu_A$$

Soit :

$$E_f = E_i + h(\nu_0 - \nu_A)$$

Ou encore :

$$\Delta E = E_f - E_i = h(\nu_0 - \nu_A)$$

$\Delta E$  représente la variation d'énergie du système atomique sous l'effet du faisceau incident.

On distingue trois situations différentes selon les valeurs de  $\Delta E$  (cf. *Figure 19*) :

- Soit le système retrouve son niveau énergétique initial ( $E_i=E_f$ ,  $\Delta E=0$ ) avec l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu_0$  ( $\nu_A=\nu_0$ ). La diffusion est alors élastique, c'est l'effet Rayleigh.
- Soit le système se retrouve sur un niveau énergétique supérieur au niveau initial ( $\Delta E>0$ ,  $\nu_A<\nu_0$ ), le photon perd alors de l'énergie qui est absorbée par le système atomique. C'est l'effet Raman Stokes.
- Soit à l'inverse, le système se retrouve sur un niveau énergétique inférieur au niveau initial ( $\Delta E<0$ ,  $\nu_A>\nu_0$ ) et le photon gagne de l'énergie empruntée au système atomique. C'est l'effet Raman anti-Stokes.

Par cette description, on retrouve la symétrie en fréquence prédite par la mécanique classique. En revanche, il est maintenant possible d'expliquer la dissymétrie en intensité de la diffusion Raman. En effet, l'intensité de la transition est proportionnelle à la population  $N_i$  du niveau de départ  $i$  dont l'énergie est  $E_i$  or, les niveaux de départ des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont différents.

Lorsque l'on suppose le système à l'équilibre thermique, le nombre d'atomes possédant à chaque instant les énergies  $E_0, E_i...$  peut être calculé à partir de la loi de distribution de Boltzmann. Les populations des niveaux de départ  $N_i$  et d'arrivée  $N_f$  sont liées par l'expression :

$$\frac{N_i}{N_f} = e^{\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)}$$

$k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Cette expression signifie que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît de façon exponentielle en fonction de l'énergie du niveau considéré. La probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux supérieurs, donc moins peuplés, est bien moindre que la probabilité d'observation de transitions Stokes.

Maintenant, en tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (évoluant en  $\lambda^{-4}$ ), on obtient l'équation suivante, donnant le rapport des intensités des deux composantes émises par l'oscillateur, correspondant à un mode de vibration dont le déplacement Raman en fréquence est  $\Delta\nu$  :

$$\frac{I_{Stokes}(-\Delta\nu)}{I_{anti-Stokes}(\Delta\nu)} = \left( \frac{\nu_0 - \Delta\nu}{\nu_0 + \Delta\nu} \right)^4 e^{\left( \frac{\Delta E}{k_B T} \right)}$$

Les raies anti-Stokes sont donc toujours moins intenses que les raies Stokes correspondantes. Elles sont inobservables dès que  $\Delta\nu$  devient important et/ou que la température s'abaisse. Dans le cadre de cette étude nous avons travaillé avec la mesure des raies de diffusion Raman Stokes.

### II.1.1.3. Règles de sélection

Au moment dipolaire, il est possible d'associer un moment de transition tel que :

$$\mu_{if} = \int \varphi_f^* \mu \varphi_i d\tau$$

$\varphi_i$  est la fonction d'onde de l'état  $i$ ,  $\varphi_f$  celle de l'état  $f$  et  $\mu$  l'opérateur moment dipolaire.

En diffusion Raman, la polarisabilité de transition est définie de la même manière :

$$[P_V] = \int \Psi_f^* \bar{P} \Psi_i dq \quad 2.9$$

Soit (en injectant tout d'abord l'expression 2.5 dans 2.2 puis l'expression 2.2 dans 2.9) :

$$[P_V] = [\alpha_0] \bar{E} \int \Psi_f^* \Psi_i dq + \left( \frac{\partial [\alpha]}{\partial q} \right)_{q=0} \bar{E} \int \Psi_f^* q \Psi_i dq \quad 2.10$$

$\Psi_i$  est la fonction d'onde de l'état  $i$  et  $\Psi_f$  celle de l'état  $f$ .

L'activité Raman suppose que l'équation 2.10 soit non nulle or, le premier terme est nulle par orthogonalité sauf si  $i=f$  (ou  $\Delta\nu=0$ ) et dans ce cas on retrouve la diffusion Rayleigh qui ne dépend que de la polarisabilité de la molécule à l'état fondamental  $\alpha_0$ .

Le second terme est non nul si :

- $\int \Psi_f^* q \Psi_i dq \neq 0$ , c'est-à-dire si  $f=i\pm 1$  (ou  $\Delta v \pm 1$ , dans l'hypothèse harmonique).
- $(\partial[\alpha]/\partial q)_{q=0} \neq 0$ , c'est-à-dire s'il y a variation du tenseur de polarisabilité au cours de la vibration.

L'intensité diffusée est proportionnelle au carré de la valeur  $(\partial[\alpha]/\partial q)$ .

## II.1.2. Dispositif expérimental

### II.1.2.1. Description des éléments importants du montage

Typiquement, trois éléments importants du dispositif sont décrits : la source excitatrice, le système dispersif et le système de détection (cf. *Figure 20*).

La source excitatrice est obtenue à l'aide d'un laser à argon ionisé "Stabilité 2017" de marque Spectra Physic fournissant un faisceau monochromatique de longueur d'onde 514,532 nm. Cependant le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, il doit donc être filtré par un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail afin d'éliminer les raies d'émission indésirables.

Le système dispersif est un spectromètre triple monochromateur XY de marque Jobin-Yvon constitué d'un prémonochromateur et d'un spectrographe.

Le prémonochromateur contient deux réseaux de diffraction séparés l'un de l'autre par une fente. Le faisceau polychromatique issu de l'échantillon excité rencontre le premier réseau qui disperse les longueurs d'onde puis celles-ci sont focalisées sur la fente pour en éliminer certaines dont la raie Rayleigh. Le second réseau permet de compenser ensuite la dispersion en longueurs d'ondes du premier réseau.

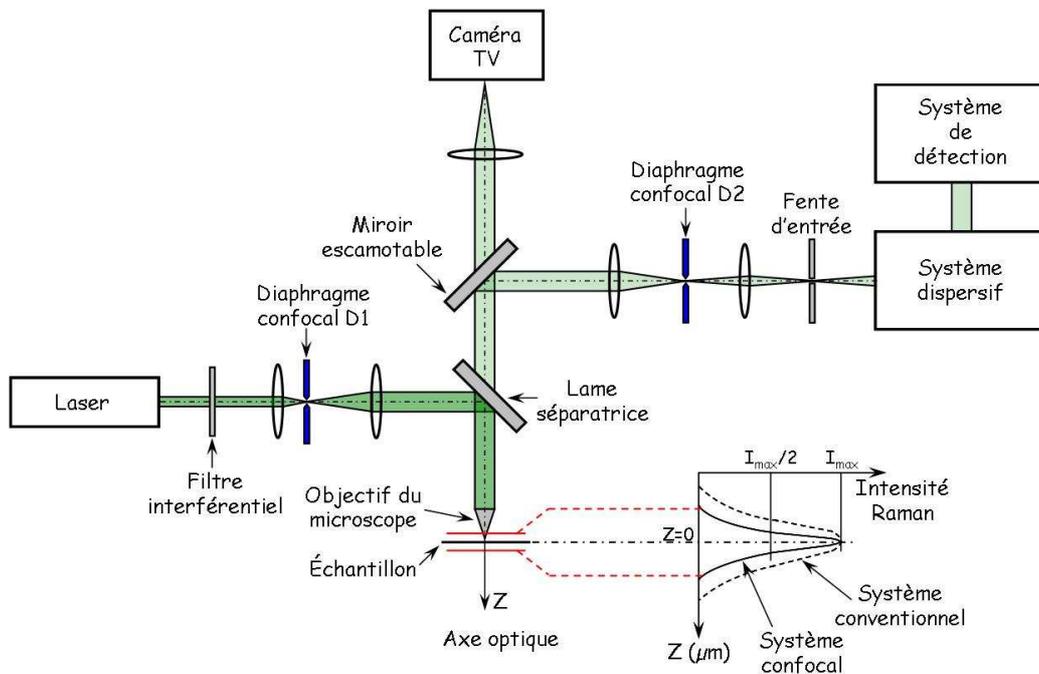
Après le passage à travers une seconde fente, le faisceau rencontre ensuite le troisième réseau du système dispersif, le spectrographe, puis est dirigé vers le système de détection.

Le système de détection est une caméra CCD (Charge Coupled Device) Spectrum One refroidit par azote liquide. Ce détecteur multicanal est constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes déposées en face avant de la surface photosensible. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode, forme un puits quantique qui peut piéger un photoélectron créé par un photon incident au cours de l'acquisition du spectre. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel

par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrodes jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Par la position du signal sur la matrice photosensible et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe, le détecteur CCD mesure l'intensité et la longueur d'onde du signal.

### II.1.2.2. Montage Raman confocal

Un montage Raman utilise une configuration en rétrodiffusion. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif d'un microscope. Le faisceau diffusé est collecté par le même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident (cf. *Figure 20*).



*Figure 20 : Représentation schématique d'un système Raman confocal.*

Une amélioration importante de la résolution spatiale est obtenue à l'aide d'un système confocal. La lumière d'une source ponctuelle est focalisée à la limite de diffraction sur un échantillon et la lumière diffusée est analysée à travers un diaphragme appelé diaphragme confocal. Ce système permet ainsi de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon (de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ ).

### II.1.2.3. Dispositif haute température

Pour l'acquisition des spectres Raman en fonction de la température, un four est adapté sur l'axe Z sous l'objectif du microscope (cf. *Figure 20*). Il s'agit d'un four Linkam THMS600 contrôlé par un programmeur MS92, permettant de travailler de la température de l'azote liquide jusqu'à 600°C sous différentes atmosphères.

## II.2. Modélisation des spectres

La modélisation consiste entre autres à calculer le spectre vibrationnel de la structure (c'est à dire les fréquences et les formes des vibrations) afin d'interpréter les bandes expérimentales. Elle est caractérisée par son côté empirique puisque l'utilisateur doit déterminer lui-même les paramètres utiles à la réalisation du calcul. Le logiciel LADY (LAttice DYnamics) [52], version améliorée du programme CRYME (CRYstal MEchanics) [53] permet de décrire les propriétés dynamiques et thermodynamiques d'un cristal, dont celles qui nous intéressent plus particulièrement, à savoir les spectres de diffusion Raman. Le pré-requis est la connaissance précise de la structure cristalline.

### II.2.1. Principe

Pour modéliser le spectre vibrationnel d'une structure, nous avons utilisé les données cristallographiques (groupe d'espace, paramètres de maille, positions atomiques) et les constantes de forces associées à chaque type de liaison. Les constantes de forces correspondent à la raideur d'une liaison interatomique. Pour chaque type de "contact" interatomique, cette constante de force  $K$  est modélisée par une courbe empirique exprimant  $K$  (mdyn.Å<sup>-1</sup>) en fonction de la distance  $\ell$  (Å). Le logiciel LADY diagonalise la matrice dynamique (constituée de l'ensemble des constantes de forces et des masses atomiques) puis à partir des vecteurs propres et des valeurs propres de la matrice, calcule les formes et les fréquences de vibrations atomiques.

### II.2.2. Modèle des constantes de forces

Le modèle choisi correspond essentiellement à une approximation dans laquelle la géométrie de la phase cristallisée est considérée comme étant en équilibre statique. Avec ce modèle, les constantes de forces  $K_n$  reliées aux différents fragments structuraux doivent être déterminées préalablement.

Pour réaliser les calculs, nous avons considéré comme fragments trois types de paires interatomiques : Te-O, Bi-O et O-O. Les valeurs des constantes de forces reliées aux variations de leurs longueurs sont extraites des courbes  $K_{Te-O}=f(\ell_{Te-O})$ ,  $K_{O-O}=f(\ell_{O-O})$  et  $K_{Bi-O}=f(\ell_{Bi-O})$  déterminées empiriquement au laboratoire et publiées en références [51, 54].

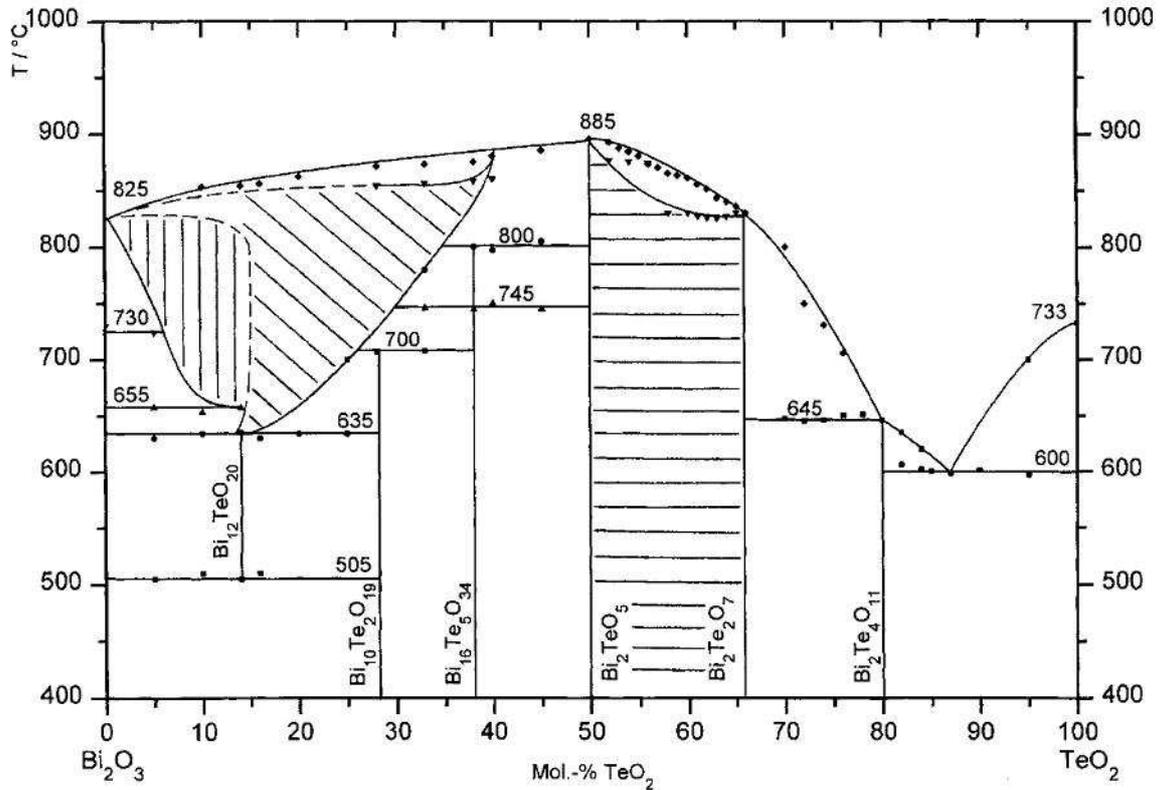
Cette démarche présente l'avantage de fournir des courbes transférables entre toutes les phases cristallisées de notre étude.



# III. GENERALITES SUR LE SYSTEME $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ET CARACTERISTIQUES STRUCTURALES DES TELLURITES

## III.1. Les composés du système $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Nous avons reporté sur la *Figure 21* le dernier diagramme de phase en date, déterminé par Schmidt et Oppermann en 1997 [55]. Outre les composés  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{TeO}_2$ , il nous indique l'existence de six composés définis :  $\text{Bi}_{12}\text{TeO}_{20}$ ,  $\text{Bi}_{10}\text{Te}_2\text{O}_{19}$ ,  $\text{Bi}_{16}\text{Te}_5\text{O}_{34}$ ,  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  [56, 57]. Les structures des différents polymorphes du dioxyde de tellure seront détaillées dans le paragraphe suivant alors que les structures des phases  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  seront décrites dans le chapitre V.



*Figure 21* : Diagramme de phase du système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  à l'équilibre thermodynamique [55].

En plus des composés définis, des phases métastables ont été mises en évidence par Frit *et al* [56, 57]. La synthèse était réalisée en chauffant des mélanges d'oxydes à 750°C et à 450°C, le refroidissement se faisant brutalement dans l'eau. Ces travaux permirent d'annoncer l'existence de trois domaines de phases non-stoechiométriques de formule générale  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{(3+x)/2}$  : un domaine de phases de symétrie quadratique ( $0 < x \leq 0,05$ ), un domaine de phases de symétrie cubique à faces centrées ( $0,065 \leq x \leq 0,20$ ) et un domaine de phases de symétrie orthorhombique ( $0,33 \leq x \leq 0,50$ ).

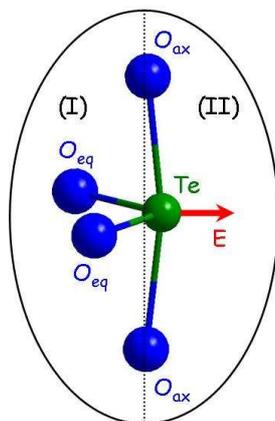
En 1987, El Farissi compléta cette étude dans la partie riche en tellure [8]. Il reporta l'existence d'un domaine de solution solide cubique à faces centrées pour  $0,5 < x \leq 0,846$ , d'un étroit domaine vitreux pour  $0,846 < x \leq 0,867$ , d'un domaine de solution solide orthorhombique pour  $0,867 < x \leq 0,905$  et d'un domaine vitreux pour  $0,905 < x \leq 1$ . Très peu d'informations structurales ont été reportées dans la littérature mise à part l'évolution des paramètres de maille de la solution solide cubique en fonction de la composition ( $5,62 \text{ \AA} \leq a \leq 5,67 \text{ \AA}$ ) et la proposition du groupe d'espace  $P2_12_12_1$  pour la solution solide orthorhombique. Les phases cubiques ont également été mises en évidence plus récemment par Pöppl et Szaller [58] avec des conditions de synthèse différentes (chauffage jusqu'à la fusion et refroidissement jusqu'à 400°C à 10°C·min<sup>-1</sup>). Ces auteurs relatèrent un domaine d'existence compris entre 54% et 100% en moles de  $\text{TeO}_2$  dans le système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (soit pour  $0,370 \leq x < 1$ ) sans plus de précisions. Ce sont précisément ces phases cubiques qui font l'objet de cette étude.

Szaller *et al* [59] et Lovas *et al* [60] ont travaillé en particulier sur la phase de composition  $x = 0,667$  (nommée  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{-}\beta$ ). Cette dernière cristallise selon le groupe d'espace  $\text{Fm-}3\text{m}$ , le paramètre de maille  $a = 5,636 \text{ \AA}$  et contient quatre unités formulaires dans la maille. Ces auteurs ont décrit cette phase comme une structure type fluorine déficitaire en anions quasi-parfaite, les atomes de tellure et de bismuth étant aléatoirement distribués sur les sites  $4a$  ( $0,0,0$ ), les atomes d'oxygène et les lacunes occupant les sites  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ). Les faibles facteurs de Debye-Waller obtenus par ces auteurs supposent un désordre de déplacement atomique quasi-inexistant, donc une structure relativement ordonnée. Ce résultat est particulièrement étonnant car une telle description implique des distances Te-O d'environ 2,44 Å, ce qui ne correspond pas aux distances habituellement observées dans les structures tellurites.

Dans le paragraphe suivant, nous allons nous intéresser aux caractéristiques structurales des polymorphes de  $\text{TeO}_2$ . Nous décrirons ces structures exclusivement à l'aide des polyèdres de coordination du tellure. En ce qui concerne le bismuth qui, comme le tellure, possède une paire électronique libre, son environnement est très variable d'une structure à l'autre. En effet, sa coordination peut aller de 5 à 8 selon les composés considérés. Ce fait nous a, entre autres, conduit à ne pas apposer de contraintes au bismuth lors de l'échafaudage du modèle structural décrit dans le chapitre VI. En conséquence, très peu d'informations à son sujet seront fournies dans la suite de ce mémoire, ceci pouvant constituer une perspective à ce travail.

### III.2. Caractéristiques structurales des polymorphes du dioxyde de tellure

Le tellure appartient à la catégorie des éléments du bloc p de la classification périodique possédant une paire d'électrons de valence non liante (paire libre E). Dans les composés oxydes, l'activité stéréochimique de la paire libre du tellure engendre des polyèdres de coordination fortement asymétriques, ce qui est peu courant. Comme nous pouvons le voir sur la *Figure 22*, le polyèdre peut être contenu dans deux demi-ellipsoïdes [61].



*Figure 22* : Représentation de la bipyramide trigonale  $\text{TeO}_4\text{E}$  selon deux demi-ellipsoïdes. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.

Le demi-ellipsoïde noté I contient les électrons de valence liants qui forment des liaisons chimiques relativement courtes avec les premiers voisins situés de ce côté de l'atome de tellure IV. Quatre atomes d'oxygène forment deux liaisons équatoriales courtes, largement covalentes ( $\text{Te-O}_{\text{eq}}$ ) et deux liaisons axiales longues ( $\text{Te-O}_{\text{ax}}$ ). Le demi-ellipsoïde noté II

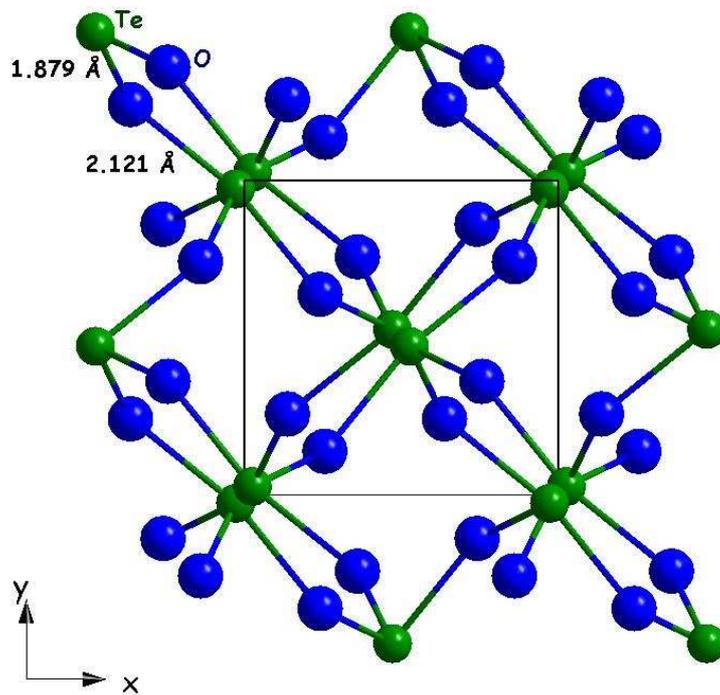
contient le nuage électronique inerte autour duquel les premiers voisins, plus éloignés que ceux du premier demi-ellipsoïde, interagissent faiblement avec l'atome de tellure IV (interactions Te-O non liantes). Ainsi les atomes de tellure se trouvent au centre d'une bipyramide à base triangulaire  $\text{TeO}_4\text{E}$  dont les sommets sont représentés par les atomes d'oxygène. Le doublet électronique non lié, noté E, occupe un des sommets de la base triangulaire qui constitue le plan équatorial de l'entité géométrique. Le polyèdre est appelé disphénoïde  $\text{TeO}_4$  et est considéré classiquement comme l'unité structurale de base pour la construction du cristal.

Les structures cristallines construites à partir de ces entités structurales contiennent des cavités, des tunnels ou des plans dans lesquels les paires libres interagissent plus ou moins entre elles.

### III.2.1. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

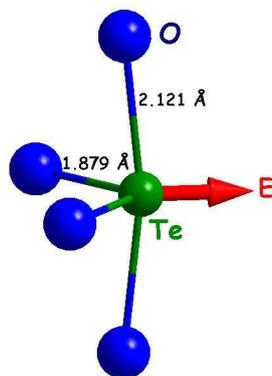
La structure de la paratellurite  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ , seule variété thermodynamiquement stable, a été résolue pour la première fois en 1949 par diffraction des rayons X [62] et fut ensuite affinée dans les études ultérieures [63, 64]. La dernière étude en date, menée par Thomas en 1988 [65], donne les positions atomiques affinées les plus justes.

Cette phase cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace  $\text{P4}_1\text{2}_1\text{2}$  (n°92),  $\text{D}_4^4$  et les paramètres de maille :  $a = b = 4,8082(3) \text{ \AA}$  et  $c = 7,612(1) \text{ \AA}$ . Elle est souvent décrite comme des enchaînements de disphénoïdes  $\text{TeO}_4$  (cf. *Figure 23*).



*Figure 23 : Projection de la structure de la paratellurite  $TeO_2-\alpha$  selon le plan  $xOy$ .*

Dans le disphénoïde représenté sur la *Figure 24*, les deux liaisons équatoriales sont plus courtes (1,879 Å) que les deux liaisons axiales (2,121 Å). Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de tellure (par une liaison axiale et une liaison équatoriale).



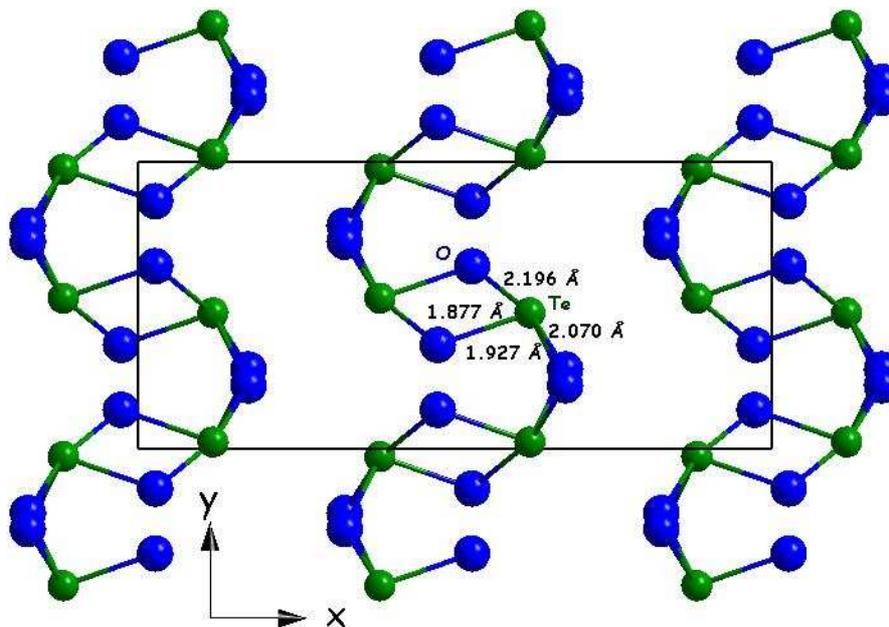
*Figure 24 : Représentation du disphénoïde  $TeO_4$  dans la structure de la paratellurite. La flèche indique la direction vers laquelle est dirigée la paire libre.*

L'enchaînement des disphénoïdes liés par leurs sommets permet de décrire le réseau tridimensionnel de la phase paratellurite. Les atomes de tellure sont donc connectés les uns aux autres via des ponts Te-O-Te asymétriques.

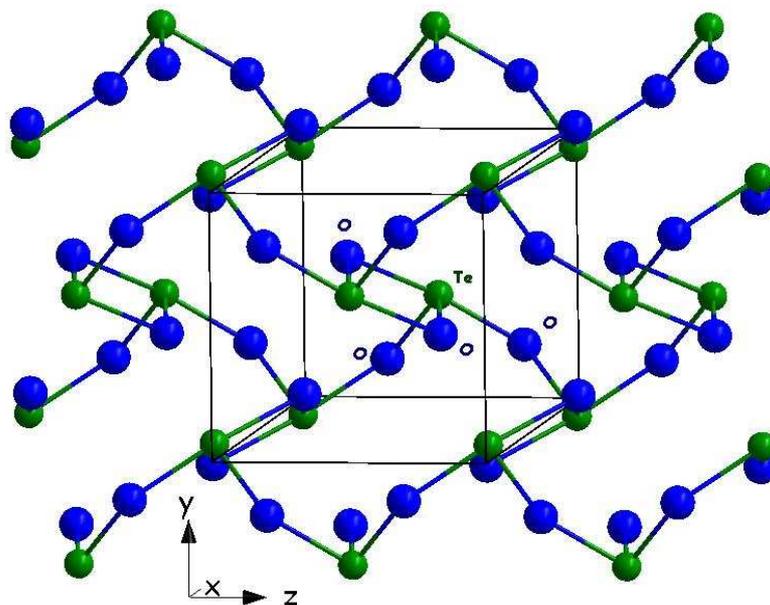
Cette structure a été décrite plus rarement comme un réseau quasi-moléculaire d'entités  $\text{TeO}_2$  [65-67]. Il apparaît en effet que les liaisons équatoriales du disphénoïde correspondent à des liaisons chimiques proches de doubles liaisons [68]. Les liaisons axiales quant à elles doivent plutôt être considérées comme des interactions Te-O relativement fortes [51], qui permettent d'assurer la cohésion du réseau tridimensionnel.

### III.2.2. La variété $\text{TeO}_2$ - $\beta$

La phase tellurite  $\text{TeO}_2$ - $\beta$ , forme naturelle métastable du dioxyde de tellure, cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $Pbca$  ( $n^\circ 61$ ),  $D_{2h}^{15}$ , et les paramètres de maille :  $a = 12,035(6)$  Å,  $b = 5,464(3)$  Å et  $c = 5,607(3)$  Å [69]. Cette structure peut également être décrite à partir du disphénoïde  $\text{TeO}_4$ . Cependant dans cette phase, les deux liaisons équatoriales (qui restent les plus courtes) et les deux liaisons axiales n'ont plus la même longueur. Les distances Te-O sont de 1,88 Å et 1,93 Å pour les liaisons équatoriales et de 2,07 Å et 2,20 Å pour les liaisons axiales. L'enchaînement de ces entités  $\text{TeO}_4$  est différent de celui observé dans la paratellurite puisqu'elles s'enchaînent par mise en commun alternativement d'un sommet axial et d'une arête (axial-équatorial) comme représenté sur la *Figure 25*, formant ainsi des feuilletés plissés parallèles aux plans (100) représentés sur la *Figure 26*). La présence de ponts simples Te-O-Te et de ponts doubles  $\text{Te}\langle\text{O}\rangle\text{Te}$  est alors mise en évidence.



*Figure 25* : Projection dans le plan  $xOy$  de la structure de la tellurite  $\text{TeO}_2$ - $\beta$ .



*Figure 26 : Visualisation en perspective d'un feuillet parallèle au plan (100) dans la structure de la tellurite  $TeO_2-\beta$ .*

Comme dans le cas de la paratellurite, la structure de la tellurite  $TeO_2-\beta$  peut être décrite sur la base d'un réseau quasi-moléculaire d'entités  $TeO_2$  [67].

### III.2.3. La variété $TeO_2-\gamma$

La phase métastable  $TeO_2-\gamma$  a été mise en évidence au laboratoire SPCTS en 1999 lors de la cristallisation d'un verre pur de dioxyde de tellure et de verres riches en  $TeO_2$  au sein des systèmes  $TeO_2-WO_3$  et  $TeO_2-Nb_2O_5$  [70, 71]. Elle cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $P2_12_12_1$  (n°19),  $D_2^4$ , et les paramètres de maille :  $a = 4,898(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,576(4) \text{ \AA}$ , et  $c = 4,351(2) \text{ \AA}$  [61, 72].

La structure tridimensionnelle de cette variété peut être décrite à l'aide du disphénoïde  $TeO_4$  représenté sur la *Figure 27*, toutefois très déformé par rapport à celui rencontré dans les variétés  $TeO_2-\alpha$  et  $TeO_2-\beta$ . Les distances des quatre liaisons Te-O sont en effet très différentes, à savoir  $1,86 \text{ \AA}$  et  $1,94 \text{ \AA}$  pour les deux liaisons équatoriales et  $2,02 \text{ \AA}$  et  $2,20 \text{ \AA}$  pour les deux liaisons axiales. L'enchaînement des disphénoïdes par mise en commun de sommets (représenté sur la *Figure 28*) crée ainsi le réseau tridimensionnel qui contient de larges tunnels pseudo-rectangulaires vers les centres desquels sont dirigés les doublets électroniques non liés E des atomes de tellure.

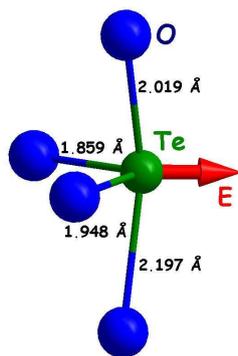


Figure 27 : Représentation du disphénoïde  $TeO_4$  dans la structure de  $TeO_{2-\gamma}$ .

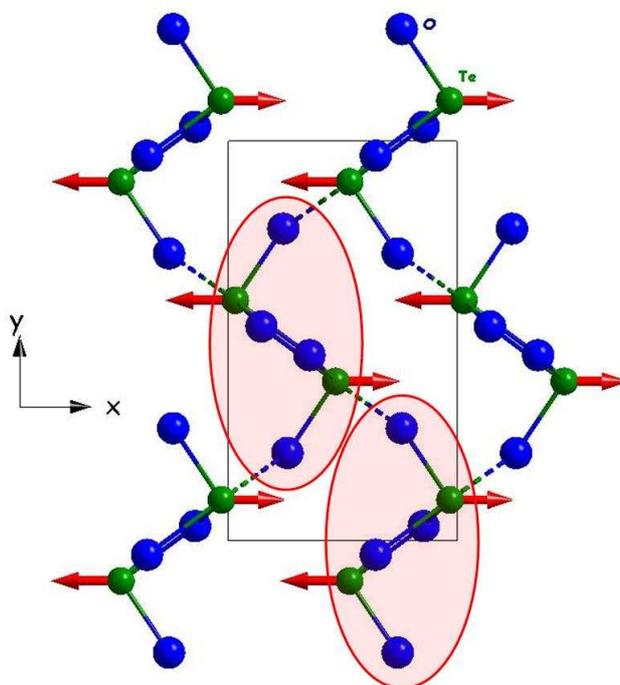


Figure 28 : Projection de la structure de la phase  $TeO_{2-\gamma}$  selon  $xOy$  (les pointillés correspondent aux liaisons  $Te-O$  les plus longues et les régions entourées correspondent aux chaînes hélicoïdales infinies).

En s'affranchissant de la distance  $Te-O$  la plus longue ( $2,20 \text{ \AA}$ ) qui ne peut s'apparenter à une liaison  $Te-O$  covalente, le nouveau polyèdre obtenu est une pyramide à base triangulaire notée  $TeO_3$ . Il s'agit d'un tétraèdre  $TeO_3E$  dans lequel la paire libre  $E$  est dirigée de manière à constituer le quatrième sommet du tétraèdre. Sur cette base, la structure peut être décrite comme un enchaînement de pyramides  $TeO_3$  liées par leurs sommets constituant ainsi des chaînes hélicoïdales infinies se développant selon l'axe  $c$ . Ces chaînes infinies et parallèles entre elles (représentées sur la [Figure 29](#)) sont connectées par le biais des liaisons  $Te-O$  les plus longues.

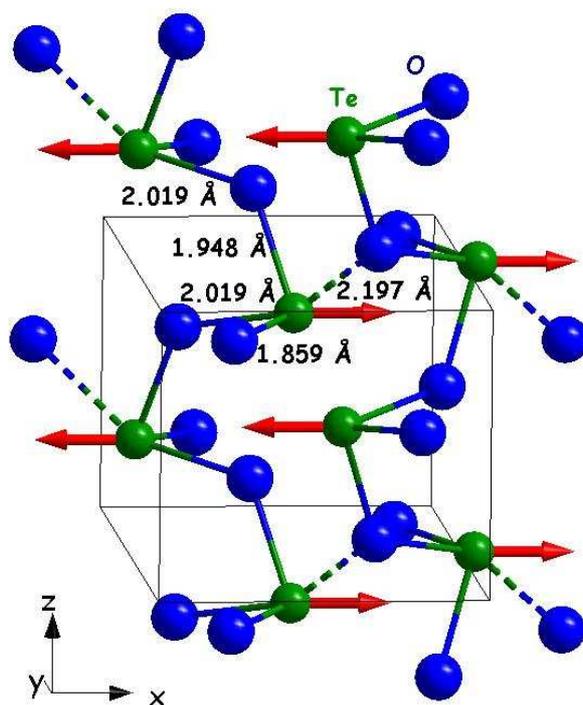


Figure 29 : Visualisation des chaînes hélicoïdales infinies dans la structure de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  (correspondant aux régions entourées sur la Figure 28).

Il existe une certaine analogie entre les structures des phases  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  et  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ . Elles sont en effet construites à partir de disphénoïdes relativement similaires, connectés les uns aux autres par des ponts simples  $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ . Cependant un seul type de pont (asymétrique, 1,88 Å - 2,12 Å) est présent dans la paratellurite alors qu'il en existe deux dans la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  : un quasi-symétrique (1,95 Å - 2,02 Å) et un autre très asymétrique (1,86 Å - 2,20 Å). L'irrégularité de l'enchaînement des disphénoïdes dans la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  par rapport à celui présent dans la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  conduit à l'existence de chaînes hélicoïdales (cf. Figure 29).

Dans cette variété, la structure ne peut être décrite comme un réseau quasi-moléculaire (réseau de molécules  $\text{TeO}_2$  quasi-isolées). En effet, la présence de liaisons terminales  $\text{Te-O}$  covalentes (1,86 Å) et de ponts  $\text{Te-O-Te}$  quasi-symétriques (1,95 Å - 2,02 Å) à caractère covalent indique plutôt une polymérisation des molécules  $\text{TeO}_2$  [51].

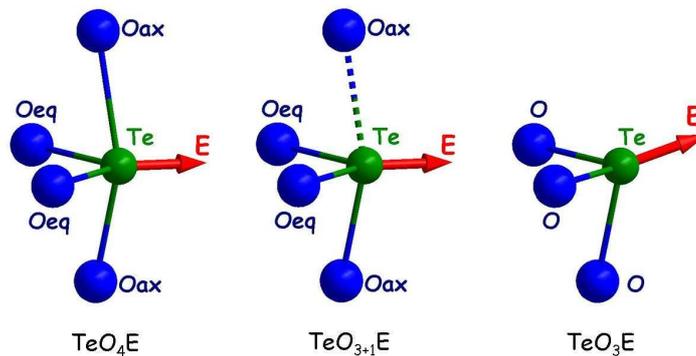
#### III.2.4. La variété $\text{TeO}_2\text{-}\delta$

Une variété dénommée  $\text{TeO}_2\text{-}\delta$  a également été mise en évidence au laboratoire lors de la cristallisation de verres très riches en dioxyde de tellure au sein des systèmes  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$  et  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  [70, 71]. Elle n'a jamais été observée à partir du verre pur de dioxyde de tellure.

Une étude succincte par diffraction des rayons X sur poudre a montré qu'elle possède une structure moyenne fluorine (groupe d'espace Fm-3m, n°225,  $O_h^5$ ) de paramètre de maille  $a = 5,691(1) \text{ \AA}$  [72] avec les atomes de tellure en position  $4a (0, 0, 0)$  et les atomes d'oxygène en position  $8c (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ . Les facteurs de déplacement affinés sont très élevés ( $B_{Te} = 4,8(6) \text{ \AA}^2$  et  $B_O = 3,9(9) \text{ \AA}^2$ ), ce qui révèle le caractère désordonné de cette phase. Cette phase s'apparente en fait aux phases désordonnées étudiées dans ce travail. Elle a cependant été synthétisée différemment.

### III.3. Les composés tellurites

L'analyse de la littérature traitant des caractéristiques structurales des composés tellurites révèle que l'ensemble de ces composés est décrit sur le modèle bien connu des silicates. Dans ces composés les entités  $TeO_4$  se transforment en entités  $TeO_3$  lors d'ajout d'oxydes modificateurs (cf. *Figure 30*) avec quelques nuances comme par exemple le passage par des étapes intermédiaires (entités  $TeO_{3+1}$ ).



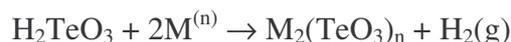
*Figure 30 : Différents environnements possibles autour de l'atome de tellure dans les matériaux à base de dioxyde de tellure (les pointillés matérialisent la liaison qui s'est allongée).*

Cependant, les recherches menées au SPCTS depuis plusieurs années sur ces phases nous ont amenés à préférer une autre description dans laquelle ce sont plutôt les "molécules"  $TeO_2$  qui se transforment en entités  $TeO_3$ . En effet, les études menées par spectroscopie vibrationnelle (diffusion Raman) ont montré clairement que les propriétés vibrationnelles des réseaux des tellurites révèlent un comportement quasi-moléculaire des entités  $TeO_2$  jusqu'à la présence de l'ion ortho-tellurite  $[TeO_3]^{2-}$  en passant par des entités intermédiaires plus complexes ( $Te_2O_5$  par exemple). Ceci constitue un cas bien différent des variétés de  $SiO_2$  qui sont formées invariablement de tétraèdres  $SiO_4$  (quatre liaisons Si-O équivalentes). Dans cette description

des tellurites, l'entité  $\text{TeO}_3$  est la forme ultime de la transformation des "molécules"  $\text{TeO}_2$ . Nous allons présenter ci-dessous cette description qui sera utilisée par la suite.

### III.3.1. Définition des matériaux tellurites

Formellement, les composés tellurites peuvent être définis comme des sels de l'acide tellureux  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  :

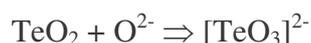


Cette définition suggère que la structure est constituée d'entités  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  (ions ortho-tellurites) isolées. De tels composés sont appelés « orthotellurites ».

En réalité, les composés tellurites sont le résultat de la réaction entre deux oxydes : le dioxyde de tellure  $\text{TeO}_2$  et un oxyde métallique  $\text{M}_a\text{O}_b$  (oxyde modificateur), selon la réaction :



Nous suggérons ici un mélange de  $n$  molécules neutres  $\text{TeO}_2$  et  $k$  ions  $\text{O}^{2-}$  apportés par l'oxyde modificateur  $\text{M}_a\text{O}_b$ . Ainsi, la formation d'un ortho-anion peut être considérée comme le résultat de la réaction entre une "molécule"  $\text{TeO}_2$  et un ion  $\text{O}^{2-}$  :



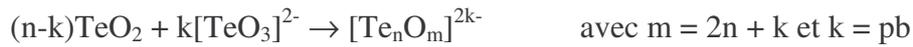
L'influence de la nature du cation de l'oxyde modificateur est importante puisque de sa nature dépend son aptitude à apporter des ions  $\text{O}^{2-}$ . Il convient alors de traiter séparément le cas des cations faibles et celui des cations forts.

### III.3.2. Influence de la nature du modificateur

#### III.3.2.1. Cas des cations faibles

Nous allons détailler le cas des cations faibles car il concerne le bismuth. Le cation est qualifié de faible s'il cède facilement ses atomes d'oxygène aux atomes de tellure pour former des anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ . Nous considérons alors un modificateur de réseau  $\text{M}_a\text{O}_b$  fort.

Les anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  peuvent ensuite s'associer entre eux ou avec des molécules  $\text{TeO}_2$  (n'ayant pas captées d'ions  $\text{O}^{2-}$ ), pour former des anions plus complexes présents dans les composés tellurites cristallisés :



La charge de l'anion complexe est définie par la quantité de modificateur  $pM_aO_b$  ajouté au dioxyde de tellure (donc la quantité d'atomes d'oxygène  $k=pb$  apportée aux atomes de tellure). Le tableau suivant regroupe l'ensemble des anions complexes pouvant être formés :

Charge=2k	-2	-4	-6	-8	-10	-12
	k=1	k=2	k=3	k=4	k=5	k=6
n=1	$\text{TeO}_3$	$\text{TeO}_4$	$\text{TeO}_5$	$\text{TeO}_6$	$\text{TeO}_7$	$\text{TeO}_8$
n=2	$\text{Te}_2\text{O}_5$	$\text{Te}_2\text{O}_6$	$\text{Te}_2\text{O}_7$	$\text{Te}_2\text{O}_8$	$\text{Te}_2\text{O}_9$	$\text{Te}_2\text{O}_{10}$
n=3	$\text{Te}_3\text{O}_7$	$\text{Te}_3\text{O}_8$	$\text{Te}_3\text{O}_9$	$\text{Te}_3\text{O}_{10}$	$\text{Te}_3\text{O}_{11}$	$\text{Te}_3\text{O}_{12}$
n=4	$\text{Te}_4\text{O}_9$	$\text{Te}_4\text{O}_{10}$	$\text{Te}_4\text{O}_{11}$	$\text{Te}_4\text{O}_{12}$	$\text{Te}_4\text{O}_{13}$	$\text{Te}_4\text{O}_{14}$
n=5	$\text{Te}_5\text{O}_{11}$	$\text{Te}_5\text{O}_{12}$	$\text{Te}_5\text{O}_{13}$	$\text{Te}_5\text{O}_{14}$	$\text{Te}_5\text{O}_{15}$	$\text{Te}_5\text{O}_{16}$
n=6	$\text{Te}_6\text{O}_{13}$	$\text{Te}_6\text{O}_{14}$	$\text{Te}_6\text{O}_{15}$	$\text{Te}_6\text{O}_{16}$	$\text{Te}_6\text{O}_{17}$	$\text{Te}_6\text{O}_{18}$
		n-k=5	n-k=4	n-k=3	n-k=2	n-k=1

Tableau 1 : Anions complexes  $[\text{Te}_n\text{O}_m]^{2k-}$  des matériaux à base d'oxyde de tellure (n : nombre d'atomes de tellure, k : nombre d'entités  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ , n-k : nombre de molécules  $\text{TeO}_2$ ).

Nous allons ainsi distinguer trois cas :

- Si  $n > k$  :

La quantité de modificateur ajoutée n'est pas suffisante pour transformer toutes les molécules  $\text{TeO}_2$  en anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  et (n-k) molécules de  $\text{TeO}_2$  ne captent pas d'ion  $\text{O}^{2-}$ . Les molécules  $\text{TeO}_2$  polaires et les anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  polaires s'associent par le biais de forces électrostatiques pour former des anions complexes  $[\text{Te}_n\text{O}_m]^{2-}$ .

Citons par exemple les anions complexes  $[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}$ ,  $[\text{Te}_3\text{O}_7]^{2-}$  et  $[\text{Te}_3\text{O}_8]^{4-}$  rencontrés lors de l'ajout d'un oxyde alcalin ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) [73-75], d'un oxyde d'alcalino-terreux ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ) [76-78], d'un oxyde de métal de transition ( $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ ) [79-83] ou d'un oxyde de métal du bloc p ( $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ) [54, 84, 85].

- Si  $n = k$  :

Une quantité suffisante de modificateur est ajoutée au dioxyde de tellure pour "saturer" toutes les molécules  $\text{TeO}_2$  en anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ . Ceci correspond au cas des orthotellurites.

Ce type de structures est rencontré lors de l'ajout d'un oxyde d'alcalin ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) [73, 86-89], d'un oxyde d'alcalino-terreux ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ) [90-92], d'un oxyde de métal de transition ( $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}_2\text{O}$ ) [93-98], d'un oxyde de métal du bloc p ( $\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ) [54, 99, 100] ou bien encore d'un oxyde de lanthanide ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ) [101, 102]. Les groupements orthotellurites n'apparaissent donc généralement que lorsque le dopant a une valence plus faible que celle de l'atome de tellure et beaucoup plus rarement lorsqu'elle est égale.

- Si  $n < k$  :

Dans ce cas, toutes les molécules  $\text{TeO}_2$  se transforment en anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ . Les atomes d'oxygène apportés par le modificateur sont en excès par rapport aux  $n$  molécules  $\text{TeO}_2$ . Certains atomes d'oxygène restent hors de la sphère de coordinence des atomes de tellure et ne participent donc pas à la formation des anions complexes. Ce phénomène est observé pour la phase cristallisée  $\text{BiNbTe}_2\text{O}_8$  [72].

#### III.3.2.2. Cas des cations forts

Dans ce cas, le cation du modificateur ne cède pas facilement ses atomes d'oxygène. Le modificateur de réseau  $\text{M}_a\text{O}_b$  est considéré comme faible. Il s'agit de cations de valence égale ou supérieure à celle du tellure IV. Dans cette situation, les atomes de tellure et les atomes de cation fort sont en compétition pour se lier à un maximum d'atomes d'oxygène. Les atomes de tellure ont tendance à conserver leur première sphère de coordinence, c'est-à-dire un environnement de type disphénoïde plus ou moins déformé. La structure est alors caractérisée soit par l'absence d'ortho-anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  [103, 104], soit par la transformation d'une infime partie des molécules  $\text{TeO}_2$  comme pour la phase cristallisée  $\text{Nb}_2\text{Te}_4\text{O}_{13}$  [72]. D'un certain point de vue, ce type de situation est similaire à ce qui est observé dans le cas des cations faibles avec  $n > k$ , sachant qu'il ne s'agit pas là d'un déficit d'ions  $\text{O}^{2-}$  disponibles.



## IV. ELABORATION ET CARACTERISATION DES PHASES DESORDONNEES

### IV.1. Elaboration des composés métastables

Les solutions solides du système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  étudiées lors de ce travail de thèse ont pour formule générale  $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_{(3+x)/2}$  avec  $x$  compris entre 0,5 et 1, soit entre 66,67 % à 100 % en moles de  $\text{TeO}_2$  dans le système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

#### IV.1.1. Les produits de départ

Le dioxyde de tellure ( $\text{TeO}_2$ ) utilisé pour la préparation des différentes compositions est la variété  $\alpha$ . Il est obtenu par décomposition thermique de l'acide orthotellurique  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  (produit Aldrich de pureté 99 %) à  $550^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. La réaction de décomposition est la suivante :



Le sesquioxyde de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) utilisé est un produit commercial Alfa de pureté 99,999 %. Il correspond à la variété  $\alpha$  (monoclinique).

#### IV.1.2. Conditions de synthèse

Afin de déterminer les conditions opératoires adéquates, nous avons réalisé des essais préliminaires en faisant varier certains paramètres de la synthèse tels que la température et le temps de palier, la vitesse de refroidissement...

Pour tous les essais, nous avons considéré le mode opératoire suivant. Les oxydes  $\text{TeO}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sont tout d'abord mélangés dans les proportions convenables, puis homogénéisés par broyages prolongés dans un mortier en agate et finalement placés dans des tubes, inertes chimiquement, qui sont ensuite scellés. Les mélanges sont portés à la fusion, depuis la température ambiante, avec une vitesse de montée en température de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et après maintien à la température de palier, ils sont trempés plus ou moins rapidement. Les températures de synthèse testées sont  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ . Pour la température de  $800^\circ\text{C}$ ,

nous avons utilisé des tubes en or. Pour les températures supérieures, il a été nécessaire d'utiliser des tubes en platine (plus chers et plus difficiles à sceller). Les temps de palier ont varié de 15 minutes (pour les températures les plus élevées) à 2 heures (pour la température la plus basse). Enfin, nous avons testé différents types de trempes. Le refroidissement des mélanges réactionnels a été réalisé soit à l'air à 20°C (trempe la plus douce), soit dans l'eau à environ 10°C, soit dans un mélange glace-éthanol-NaCl à environ -10°C (trempe la plus sévère). Le *Tableau 2* regroupe les différentes températures de synthèse testées, la nature des tubes utilisés et les temps de paliers correspondants.

<i>Température du liquide</i>	<i>Nature du tube scellé</i>	<i>Temps de palier</i>
800°C	Or	1 heure à 2 heures
900°C	Platine	30 minutes
1100°C	Platine	15 minutes

*Tableau 2 : Températures de synthèses et nature des tubes scellés utilisés.*

Notons enfin que nous avons pesé systématiquement les tubes avant et après le cycle thermique afin de contrôler que les mélanges réactionnels ne subissent aucune variation de masse. Une prise de masse peut indiquer en particulier une oxydation du mélange réactionnel. Après chaque synthèse, l'homogénéité et la nature des produits obtenus sont contrôlées par examen à la loupe binoculaire et par diffraction des rayons X. L'inertie chimique des tubes en or vis-à-vis des mélanges a été contrôlée en dosant l'or dans nos échantillons par fluorescence des rayons X. Ces analyses ont révélé que les échantillons contiennent moins de 0,01 % en moles d'or.

Quelle que soit la température de synthèse choisie, les tubes présentent un gonflement important, gonflement d'autant plus important que la température est élevée et que les temps de palier sont longs, pouvant conduire à l'éclatement du tube. C'est d'ailleurs pour cette raison que les temps de palier ont été limités à 2 heures. Ce problème est vraisemblablement dû à la tension de vapeur importante du dioxyde de tellure à ces températures.

L'utilisation de températures de synthèses élevées (900°C et 1100°C) n'a pas permis d'améliorer la qualité des produits obtenus. Au contraire, nous avons constaté que le refroidissement des mélanges réactionnels était moins rapide que dans le cas des synthèses à 800°C en tubes d'or, les produits obtenus étant des mélanges biphasés constitués des

composés définis du diagramme de phase. Ceci s'explique sans doute par la faible conductivité thermique du platine par rapport à celle de l'or ( $71,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour le platine contre  $317 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour l'or).

Ces différentes constatations nous ont conduit à ne retenir par la suite que la température de synthèse de  $800^\circ\text{C}$  en tube d'or. Notons qu'à cette température, les produits obtenus sont de la même nature quel que soit le temps de palier et nous avons sélectionné un temps d'une heure afin de concilier une diffusion suffisante dans le mélange réactionnel et un gonflement minimum du tube.

Enfin, concernant les différentes vitesses de refroidissement, nous avons observé que les trempes réalisées à l'air aboutissaient à la présence systématique de la phase secondaire  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  en quantité importante avec l'enrichissement en tellure. Pour les trempes réalisées dans le mélange glace-éthanol-NaCl, une phase secondaire vitreuse est observée en quantité décroissante avec l'appauvrissement en bismuth. Les trempes dans l'eau constituaient donc le meilleur compromis opératoire.

#### IV.1.3. Description des domaines de composition

Les conditions de synthèse retenues sont : une température de synthèse de  $800^\circ\text{C}$  en tubes d'or, un temps de palier d'une heure et une trempe dans l'eau. Les produits obtenus sont reportés dans le *Tableau 3* et illustrés sur la *Figure 31*.

Les phases métastables qui font l'objet principal de cette étude ont pu être synthétisées dans un domaine s'étendant de  $x = 0,538$  à  $x = 0,818$ . Ce domaine est dénommé par la suite Solution Solide Cubique (SSC). Pour la composition limite  $x = 0,538$ , nous observons la phase secondaire  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  (minoritaire). Notons qu'aucune condition de synthèse différente n'a permis d'étendre ce domaine.

Un autre domaine identifié correspond à une Solution Solide Orthorhombique (noté SSO). Il est obtenu pour les compositions  $0,869 < x \leq 0,942$ . La phase secondaire  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  et une phase vitreuse sont systématiquement présentes à partir de  $x = 0,905$ . Leurs quantités (faibles pour la composition  $x = 0,905$ ) augmentent avec le taux de tellure croissant.

Un étroit domaine vitreux est obtenu pour  $0,961 \leq x \leq 1$ .

Enfin, nous obtenons un domaine intermédiaire entre  $x = 0,852$  et  $x = 0,869$ , noté Solution Solide Non Identifiée (SSNI). Ce domaine est constitué d'une phase non indexée à ce jour et d'une proportion de verre en quantité variable. La périphérie des échantillons se refroidissant plus vite que le cœur, le verre provient vraisemblablement de la proportion de mélange liquide présent à proximité des parois internes du tube lors du refroidissement.

<i>Compositions</i>		<i>Nature des produits obtenus</i>	<i>Masse volumique expérimentale en g.cm<sup>-3</sup> (±0.05)</i>	<i>Couleur des poudres</i>
<i>x (taux de tellure)</i>	<i>Pourcentage molaire de TeO<sub>2</sub> dans le mélange TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>			
1	100	Verre	5,60	Jaune pâle
0,980	99	Verre	5,71	Jaune pâle
0,961	98	Verre	5,83	Jaune pâle
0,942	97	SSO + TeO <sub>2</sub> -α + verre	5,99	Bleue pâle
0,923	96	SSO + TeO <sub>2</sub> -α + verre	5,99	Bleue pâle
0,905	95	SSO + TeO <sub>2</sub> -α + verre	6,04	Bleue pâle
0,887	94	SSO	6,09	Bleue pâle
0,869	93	SSNI + verre	6,13	Bleue pâle
0,852	92	SSNI + verre	6,20	Jaune pâle
0,818	90	SSC	6,25	Jaune pâle
0,786	88	SSC	6,39	Jaune pâle
0,739	85	SSC	6,55	Jaune pâle
0,667	80	SSC	6,81	Jaune pâle
0,600	75	SSC	7,01	Jaune
0,538	70	SSC + Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	7,24	Jaune

*Tableau 3: Nature, masses volumiques et couleurs des produits obtenus pour différentes compositions du système TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de formule générale Bi<sub>(1-x)</sub>Te<sub>x</sub>O<sub>(3+x)/2</sub>.*

*SSO : Solution Solide Orthorhombique, SSC : Solution Solide Cubique, SSNI : Solution Solide Non Identifiée.*

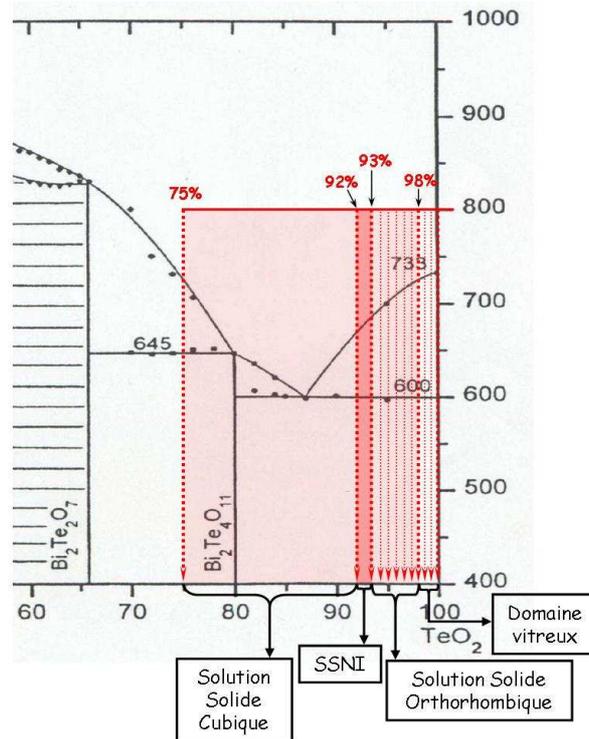


Figure 31 : Visualisation des domaines d'existence des solutions solides et du domaine vitreux dans le diagramme de phase  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  (partie riche en  $\text{TeO}_2$ ). La synthèse a été réalisée par trempe à l'eau de mélanges d'oxydes maintenus une heure à  $800^\circ\text{C}$ . SSNI : Solution Solide Non Identifiée.

Nous avons également reporté dans le Tableau 3 les masses volumiques et les couleurs des produits obtenus. Les poudres sont de couleur jaune, jaune pâle ou bleu pâle selon le domaine considéré. Les synthèses ayant été réalisées en tubes scellés et de plus, l'intégrité du mélange réactionnel ayant été vérifiée, il est peu probable que la couleur bleutée des produits de la solution solide orthorhombique provienne d'une oxydation des mélanges réactionnels. Les verres obtenus sont transparents et homogènes. Les densités augmentent logiquement de  $5,60 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $7,24 \text{ g.cm}^{-3}$  avec le taux croissant de bismuth.

#### IV.1.4. Homogénéité en composition des échantillons de la solution solide cubique

L'examen des diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons du domaine de la solution solide cubique a révélé que les profils de toutes les raies de Bragg sont systématiquement dissymétriques vers les faibles angles. Cette dissymétrie étant trop importante pour être expliquée par l'instrument (effet de la divergence axiale des faisceaux), elle est donc attribuable à l'échantillon. Notons qu'aucune condition de synthèse testée n'a permis d'éliminer cette dissymétrie. Très vite, nos soupçons quant à l'origine de cette

dissymétrie se sont portés sur la présence de variations de compositions au sein de nos échantillons. Il existe en effet peu d'autres causes pouvant induire une dissymétrie des raies de diffraction. Citons par exemple les fautes d'empilement qui produisent une dissymétrie dépendant des directions cristallographiques ( $hkl$ ) [16] ou des causes plus atypiques comme la présence d'inclusions dans une matrice [105].

La diffraction des rayons X étant une méthode quantitative de mesure des variations de compositions, nous l'avons utilisée dans ce travail afin de caractériser l'inhomogénéité de nos échantillons, dont l'origine n'est pas comprise à l'heure actuelle. Notons également qu'il a été nécessaire de modéliser cette dissymétrie afin d'envisager l'étude de l'élargissement des raies présentée au chapitre VI.

L'effet des variations de compositions sur le profil des raies de diffraction a fait l'objet de nombreuses études (voir par exemple [106, 107] pour une revue sur le sujet). Les méthodes et la théorie de l'analyse de variations de composition par diffraction des rayons X diffèrent selon la présence ou non de gradient de concentration à l'intérieur des domaines cohérents (ou cristallites) constituant l'échantillon.

Afin de vérifier l'existence de variations au sein de nos échantillons et de déterminer les échelles de ces variations, nous avons effectué une analyse préliminaire par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Cette technique d'analyse élémentaire semi-quantitative utilise les rayonnements de fluorescence X des différents éléments présents dans l'échantillon. La source excitatrice est un faisceau d'électrons primaires qui irradie un volume d'environ  $1 \mu\text{m}^3$ . Ce type d'analyse requiert des échantillons plans et polis miroirs. Nos échantillons étant pulvérulents, nous avons plutôt analysé des fragments de poudre présentant des surfaces relativement planes. Nous avons tout d'abord vérifié les compositions moyennes de trois échantillons de compositions  $x = 0,667$ ,  $x = 0,739$  et  $x = 0,818$ , mesurées sur des surfaces de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Les compositions obtenues sont respectivement  $x = 0,68$ ,  $x = 0,74$  et  $x = 0,83$  ce qui est en bon accord avec les valeurs attendues. Ensuite nous avons sondé linéairement les fragments point par point sur des distances de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ . Les mesures ont été réalisées sur une dizaine de grains sélectionnés aléatoirement pour chaque échantillon. La *Figure 32* reporte un exemple de résultats obtenus pour l'échantillon de composition  $x = 0,667$  où nous pouvons constater des variations significatives. De plus, ces variations interviennent sur des échelles de quelques

$\mu\text{m}$ , dimensions bien supérieures à la taille des domaines cohérents présents dans nos échantillons, mesurée au chapitre VI ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ).

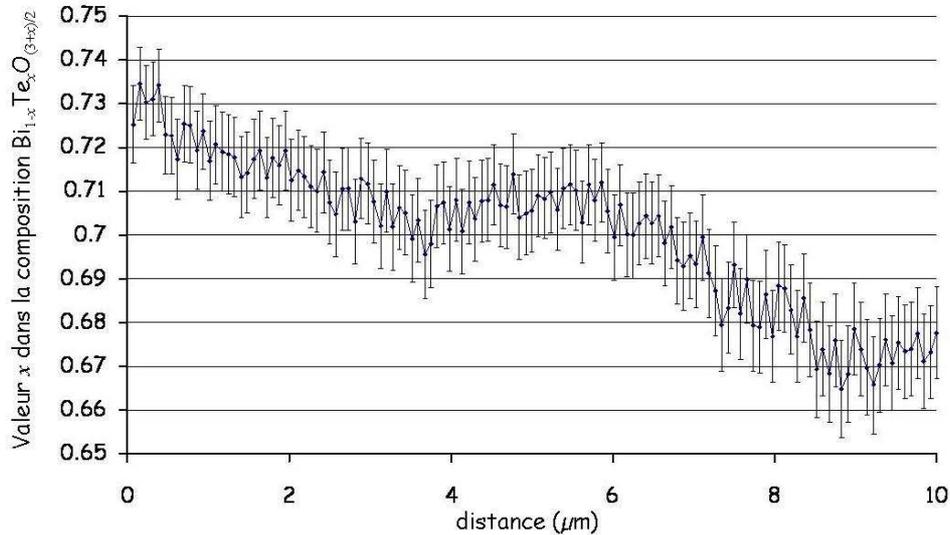


Figure 32 : Variation de  $x$  dans la composition  $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_{(3+x)/2}$  obtenue par analyse EDS sur une distance de  $10 \mu\text{m}$  pour l'échantillon  $x = 0,667$ .

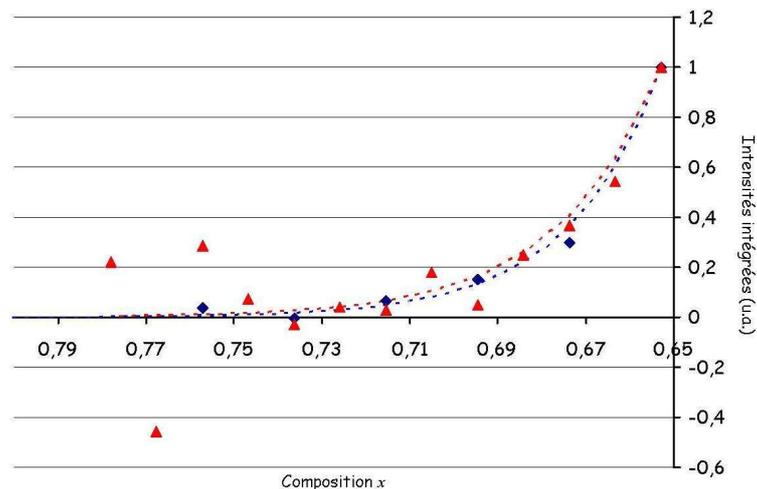
Pour cette raison, nous allons considérer dans notre démarche, le cas d'une poudre constituée de cristallites de compositions variables. La composition dans chaque cristallite est supposée constante mais peut varier d'une cristallite à l'autre. Nous allons présenter la démarche suivie dans le cas de la composition  $x = 0,667$ , phase présentant les raies les plus dissymétriques. Dans ce cadre, chaque cristallite individuelle à une composition déterminée par  $x_i$  ( $\text{Bi}_{1-x_i}\text{Te}_{x_i}\text{O}_{(3+x_i)/2}$ ) la composition moyenne de la poudre étant donnée par  $\langle x \rangle = \sum \alpha_i x_i$  où  $\alpha_i$  représente la fraction volumique de la phase  $i$  de composition  $x_i$ .

Chaque profil de raie expérimentale peut être décrit comme la superposition d'une série de pics individuels dont la position angulaire dépend de la composition  $x$  et dont l'intensité dépend de la fraction volumique. La position des pics et la composition de la phase peuvent être obtenues si l'évolution du paramètre de maille  $a$  en fonction de la composition  $x$  est connue. Cette évolution a été déterminée pour les phases cubiques et sera présentée au chapitre VI. Elle suit une loi de Vegard s'exprimant par :

$$a = -0,1437(3) x + 5,6909(1) \quad 4.1$$

Dans un premier temps, nous avons considéré que seul l'élargissement de l'instrument intervenait, c'est-à-dire qu'aucune source d'élargissement structural n'était présente. Cependant, les pics individuels constituant le profil total ne reproduisant pas correctement les profils expérimentaux, il a été nécessaire de considérer un élargissement supplémentaire dû à l'échantillon. Afin de simplifier le problème, nous avons supposé que cet élargissement était le même pour tous les pics individuels (cette approximation est valable car les variations de composition sont relativement faibles). L'élargissement supplémentaire est traité au chapitre VI, chapitre dans lequel nous détaillerons la détermination et la modélisation du profil instrumental ainsi que les fonctions utilisées pour modéliser les raies de diffraction.

Divers essais ont été réalisés en décomposant les profils expérimentaux avec un nombre de pics allant de 7 à 13. Le profil instrumental étant fixé au préalable, seules les intensités des pics individuels et l'élargissement supplémentaire ont été affinés. Nous avons reporté sur la *Figure 33* la distribution des intensités intégrées, obtenues par affinement des moindres carrés de la raie de diffraction la plus intense, en fonction de la composition  $x$  dans le cas d'une décomposition en 7 et 13 pics. Nous pouvons constater qu'il y a peu de différences, excepté la dispersion des derniers points pour le deuxième cas. Cette dispersion s'explique par le grand nombre de degré de liberté de l'affinement qui rend ce dernier numériquement instable.



*Figure 33* : Distribution des intensités intégrées expérimentales moyennes pour chaque pic individuel composant le profil expérimental (le plus intense) en fonction de la composition. Les points en bleu représentent le cas de 7 profils individuels et les points en rouge, le cas de 13 profils individuels. Les courbes en pointillés représentent la modélisation par une fonction analytique exponentielle pour chaque cas.

Par la suite nous avons utilisé une décomposition en 13 profils, ceci permettant notamment de reproduire parfaitement l'ensemble des profils expérimentaux, en particulier aux grands angles où les raies sont plus larges et peu intenses. Cependant, afin de stabiliser les ajustements, nous avons contraint la décroissance des profils expérimentaux à suivre une fonction analytique. Comme nous pouvons le voir sur la *Figure 33*, une fonction exponentielle permet de rendre compte correctement de l'évolution observée. Ainsi, un seul paramètre est affiné pour ajuster la dissymétrie des raies.

L'ajustement très satisfaisant de quelques raies du diagramme de diffraction des rayons X pour la composition  $x = 0,667$  est présenté dans le paragraphe VI.1.3., *Figure 69*. Les valeurs du coefficient de la fonction exponentielle ajustées pour chaque raie sont reportées dans le *Tableau 4*. Ces valeurs sont relativement identiques, à l'erreur expérimentale près.

<i>Indices (hkl) de la réflexion expérimentale</i>	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
<i>Coefficient de la fonction exponentielle</i>	1,04(2)	0,90(3)	1,08(3)	1,06(3)	1,08(4)
<i>Indices (hkl) de la réflexion expérimentale</i>	(400)	(331)	(420)	(422)	(333)
<i>Coefficient de la fonction exponentielle</i>	1,13(7)	1,15(4)	1,10(4)	1,09(4)	1,09(4)

*Tableau 4 : Valeurs affinées du coefficient de la fonction exponentielle utilisée pour modéliser les profils expérimentaux des variations de compositions pour chaque famille de réflexions de Bragg dans le cas de la phase  $x = 0,667$ .*

Sur la *Figure 34* est représentée la distribution des fractions volumiques des différentes phases présentes dans l'échantillon. La composition moyenne obtenue est  $\langle x \rangle = 0,668$  avec un écart type  $\sigma(x)$  de 0,035 pour une valeur attendue de  $x = 0,667$ .

L'ensemble de cette démarche est cohérent dans la mesure où, d'une part toutes les raies expérimentales sont correctement reproduites par une décomposition en plusieurs pics individuels, d'autre part les dissymétries des raies correspondent à un même profil de concentration. Enfin, la composition moyenne obtenue est quasiment celle attendue. Les variations de compositions observées dans nos échantillons interviennent donc au moins sur des échelles plus grandes que la taille des cristallites. Ces variations, bien que malheureusement présentes, restent suffisamment faibles pour ne pas perturber la suite de

l'analyse. En ce qui concerne les autres échantillons de la solution solide cubique ( $x = 0,739$  et  $x = 0,818$ ), ces variations sont encore plus faibles (et quasiment nulles pour la composition  $x = 0,818$ ), les profils des raies présentant une dissymétrie de plus en plus faible. D'ailleurs les mesures réalisées par analyse EDS témoignent de variations moins importantes pour ces compositions.

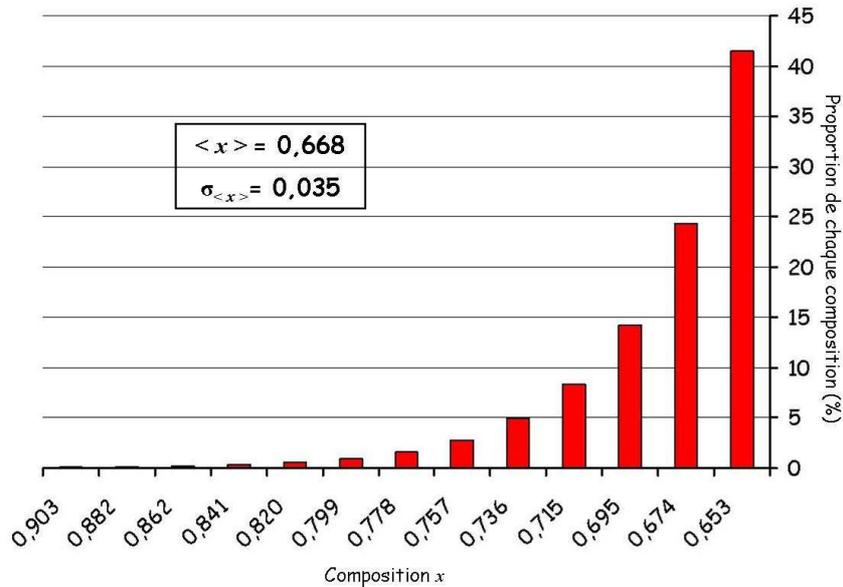


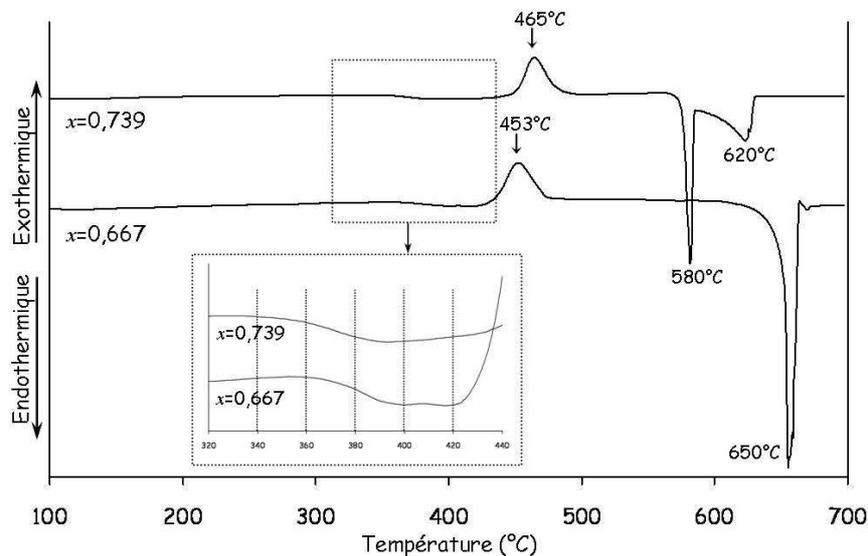
Figure 34 : Distribution de la fraction volumique de chaque phase dans l'échantillon  $x = 0,667$  en fonction de leur paramètre de maille.

## IV.2. Caractérisation thermique des composés métastables

Les phases étudiées étant métastables, il était intéressant d'obtenir des informations sur leur stabilité thermique. Pour ce faire, nous avons réalisé des analyses calorimétriques différentielles (DSC). L'appareil utilisé est un appareil de type TA Instruments. Les échantillons pulvérulents, de masse d'environ 30 mg, sont placés dans des creusets en platine. Les expérimentations sont réalisées sous un flux d'azote, de la température ambiante jusqu'à 700°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C.min<sup>-1</sup>. Une nacelle en platine vide sert de référence pour déterminer l'énergie associée aux événements thermiques, mesurée à partir de l'aire des pics correspondants. L'identification des phases a été effectuée par diffraction des rayons X. Nous avons utilisé pour cela un montage de type Debye-Scherrer avec l'échantillon plan, irradié en réflexion asymétrique. Les échantillons métastables ont été préalablement chauffés à la température souhaitée (choisie en fonction des phénomènes thermiques observés par DSC), puis refroidit brutalement dans l'eau.

### IV.2.1. Solution solide cubique

A titre d'exemple sont reportées sur la *Figure 35* les courbes de DSC des phases de composition  $x = 0,667$  et  $x = 0,739$ .



*Figure 35* : Courbes de DSC des échantillons de compositions  $x = 0,667$  et  $x = 0,739$ .

En ce qui concerne la composition  $x = 0,667$  (correspondant au composé défini  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ), nous constatons un évènement endothermique débutant vers  $360^\circ\text{C}$  puis un évènement exothermique dont le maximum est situé à  $453^\circ\text{C}$ . Au-delà de ce pic exothermique, la ligne de base reste stable jusqu'au pic endothermique de forte amplitude situé vers  $650^\circ\text{C}$ .

Le pic exothermique à  $453^\circ\text{C}$  correspond à la transformation de la variété cubique en la variété monoclinique (notée  $\alpha$ ) du composé défini  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ . Notons que lors du refroidissement ce pic n'est pas observé signifiant une transformation irréversible. Ce résultat est en accord avec les études précédentes [60]. La mesure de l'aire du pic conduit à une enthalpie de  $-18,9 \text{ J.g}^{-1}$ . Le pic endothermique observé vers  $650^\circ\text{C}$  correspond à la fusion de la variété monoclinique du composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  en accord avec le diagramme de phase. L'évènement endothermique débutant vers  $360^\circ\text{C}$  pourrait être attribué au phénomène thermique lié à la mobilité des atomes.

Pour la phase de composition  $x = 0,739$ , la courbe présente une allure similaire à la précédente jusqu'à environ  $500^\circ\text{C}$  avec toutefois des températures caractéristiques différentes. Le début de l'évènement endothermique est situé vers  $350^\circ\text{C}$  et présente une amplitude plus faible. Le

maximum du pic exothermique est situé vers 465°C. Au-delà, nous distinguons deux évènements endothermiques situés vers 580°C et 620°C.

Le pic exothermique vers 465°C correspond à la décomposition de la phase métastable vers les composés définis  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$  et  $\text{TeO}_{2-\alpha}$ . L'énergie mise en jeu lors de cette transformation est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour la composition  $x = 0,667$ . Les pics endothermiques observés vers 580°C et 620°C correspondent respectivement au palier eutectique et au liquidus, en accord avec le diagramme de phase.

En ce qui concerne les autres compositions de la solution solide cubique, des évolutions similaires sont observées, toujours en accord avec le diagramme de phase. Cependant, la température du pic exothermique, caractéristique de la décomposition de la phase métastable vers les composés définis  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$  et  $\text{TeO}_{2-\alpha}$ , augmente légèrement avec le taux croissant de tellure (*i.e.* 476°C pour  $x = 0,818$ ).

Il semble donc que la stabilité thermique des phases de la solution solide cubique augmente avec le taux de tellure.

#### IV.2.2. Solution solide orthorhombique

Sur la *Figure 36*, nous avons reporté les courbes d'analyse calorimétrique différentielle des phases de la solution solide orthorhombique de composition  $x = 0,887$ , et  $x = 0,905$ .

Ces deux courbes présentent la même allure. Les lignes de base restent relativement plates jusqu'à un pic endothermique situé vers 580°C. Au-delà, un autre pic endothermique est observé vers 680°C et 690°C respectivement pour les phases de composition  $x = 0,887$  et  $x = 0,905$ . Pour la phase de composition  $x = 0,905$ , la courbe présente en plus un pic exothermique de faible intensité vers 325°C.

Le pic endothermique à 580°C correspond au palier eutectique et les pics à 680°C et 690°C correspondent au liquidus. Pour la composition  $x = 0,905$ , le pic exothermique situé vers 325°C peut être attribué à la cristallisation du verre (présent en faible quantité dans l'échantillon) en  $\text{TeO}_{2-\alpha}$ .

Nous constatons donc que les phases de la solution solide orthorhombique sont stables jusqu'à 580°C, température du palier eutectique.

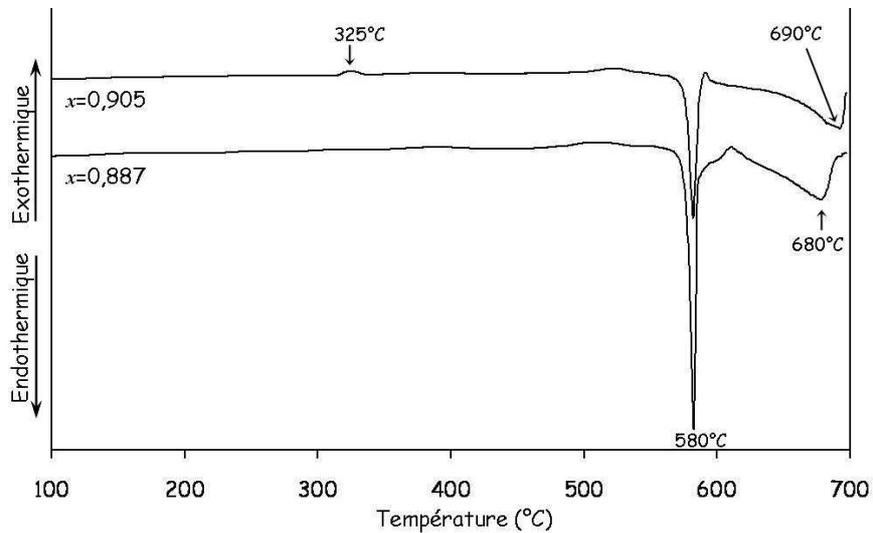


Figure 36 : Courbes de DSC des échantillons de compositions  $x = 0,887$  et  $x = 0,905$ .

### IV.2.3. Cristallisation des verres

Afin de suivre l'évolution structurale de l'échantillon en fonction de la température, le montage de diffraction des rayons X a été équipé d'un four (cf. Figure 37). Le porte-échantillon est un tube d'alumine présentant l'échantillon pulvérulent plan en son sommet. La dilatation de l'échantillon et du porte-échantillon est compensée automatiquement selon l'axe z à l'aide d'une translation motorisée. Le four permet des mesures jusqu'à 1250°C avec des vitesses de montée en température variables.

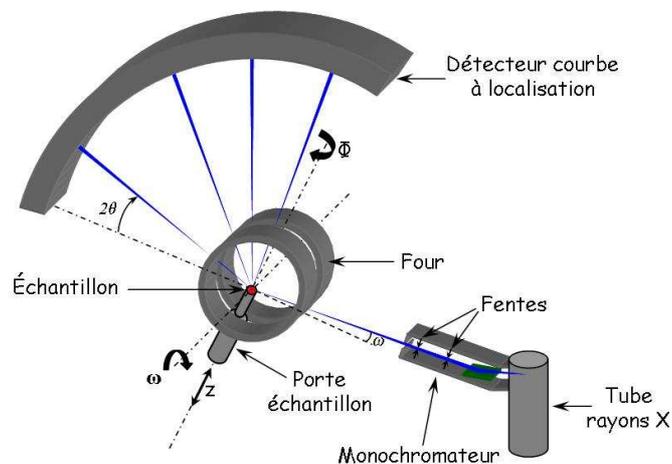
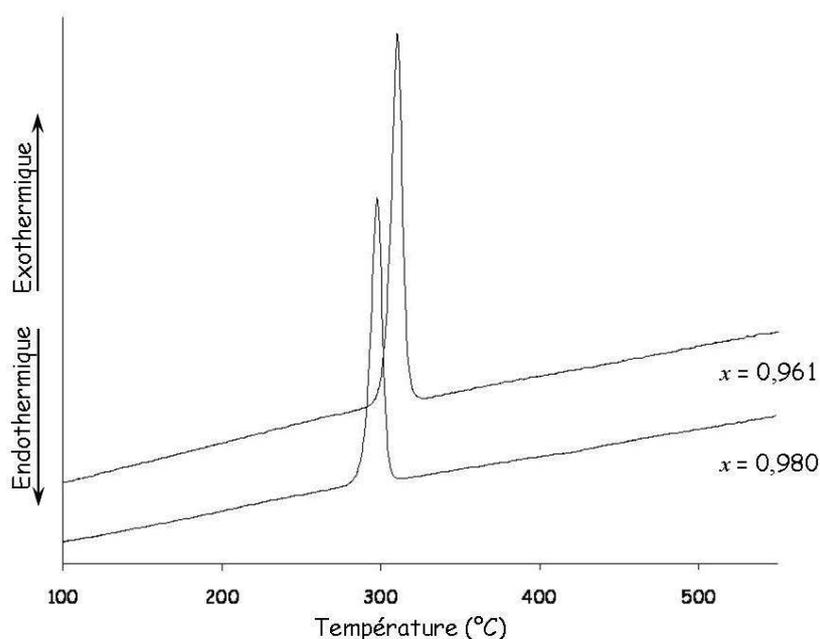


Figure 37 : Schéma du montage de diffraction des rayons X en température.

Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés pendant 30 minutes après des paliers de 10 minutes à chaque température avec une vitesse de montée en température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

L'évolution des courbes d'analyse calorimétrique différentielle en fonction de la composition est reportée sur la *Figure 38*. Pour chaque échantillon, un seul pic exothermique est observé. Il correspond à la température de cristallisation ( $T_c$ ). Les accidents des lignes de bases caractéristiques des transitions vitreuses ( $T_g$ ) ne sont pas visibles, ils pourraient se situer dans les pieds des pics de cristallisation. Dans ce cas, ces verres présenteraient des stabilités thermiques (mesurées par l'écart entre  $T_g$  et  $T_c$ ) extrêmement faibles ce qui expliquerait la difficulté d'obtention dans un domaine restreint de composition même sous des conditions de trempé sévères. La température de cristallisation augmente avec le taux croissant de bismuth.



*Figure 38* : Courbes de DSC des échantillons vitreux du système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Les thermodiffractogrammes X du verre de composition  $x = 0,980$  sont reportés *Figure 39*. La cristallisation se produit vers  $300^{\circ}\text{C}$ , en accord avec l'analyse des courbes de DSC, avec apparition quasi-simultanée d'une phase orthorhombique et de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ . Au-delà de  $310^{\circ}\text{C}$  et jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ , il y a coexistence des deux phases. Un comportement identique est obtenu pour le verre de composition  $x = 0,961$ .

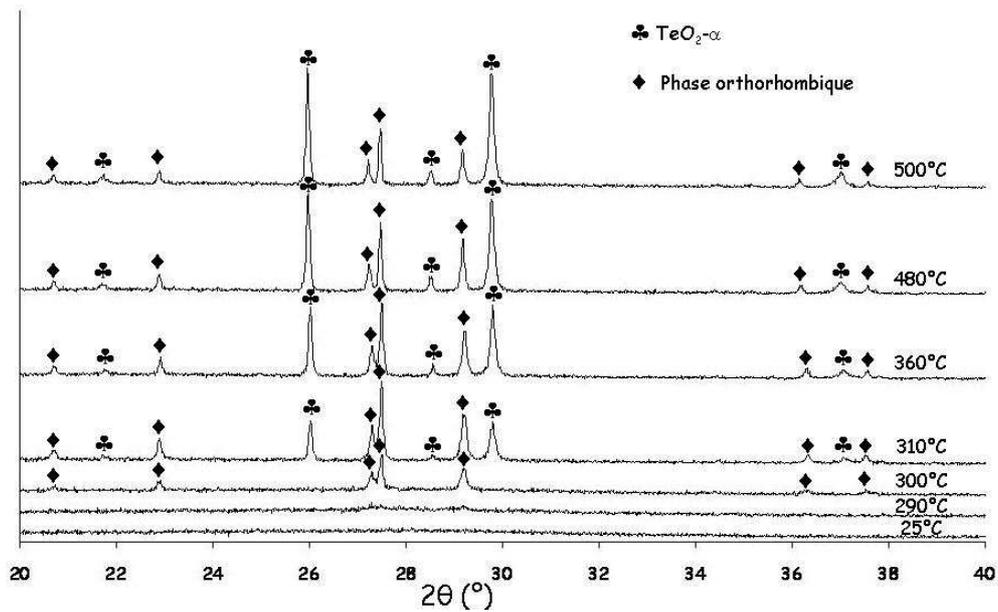


Figure 39 : Diagrammes de diffraction des rayons X à différentes températures de l'échantillon vitreux de composition  $x = 0,980$ .

### IV.3. Caractérisation optique des composés métastables

Il est bien connu que les matériaux à base de dioxyde de tellure possèdent des propriétés optiques non linéaires remarquables. Nous avons cherché à savoir si les phases des solutions solides présentaient des propriétés optiques, en particulier la génération de seconde harmonique.

#### IV.3.1. Génération de seconde harmonique

L'expression générale de la polarisation est décomposée comme la somme d'une polarisation permanente et d'une polarisation induite (par exemple sous l'action d'une onde électromagnétique intense) [108] :

$$P = P^0 + \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \tilde{E}(\omega) + \frac{1}{2} \chi^{(2)} \tilde{E}^2(\omega) + \frac{1}{6} \chi^{(3)} \tilde{E}^3(\omega) + \dots \right]$$

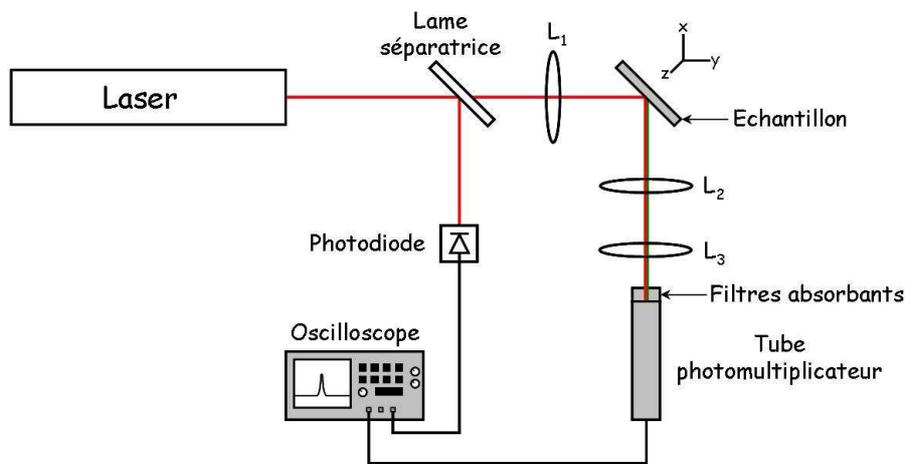
$P_0$  correspond à la polarisation permanente,  $\varepsilon_0$  est la permittivité du vide,  $E(\omega)$  correspond au champ électrique fonction de la pulsation  $\omega$  et  $\chi^{(n)}$  aux susceptibilités diélectriques d'ordre  $n$ .

La génération de seconde harmonique fait référence à la susceptibilité d'ordre 2,  $\chi^{(2)}$ . Elle correspond à un doublage de la fréquence de l'onde excitatrice se propageant dans le

milieu non linéaire. Ce phénomène ne concerne que les matériaux non isotropes et non centrosymétriques car la présence d'un centre d'inversion dans la structure implique que toutes les susceptibilités diélectriques d'ordre pair s'annulent.

### IV.3.2. Méthode de mesure

La mesure de génération de seconde harmonique, réalisée sur des échantillons pulvérulents, est basée sur le travail de Kurtz et Perry [109]. Le montage expérimental utilisé est présenté *Figure 40*.



*Figure 40* : Schéma du montage de mesure de la génération de seconde harmonique sur échantillons pulvérulents ( $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$  : lentilles de focalisation).

La source est un laser Nd-YAG fournissant un faisceau fondamental de longueur d'onde 1064 nm polarisé verticalement. La fréquence des impulsions est de 5,4 kHz et leurs largeurs de 600 ps avec une puissance moyenne de 87 mW. Une lame séparatrice à la sortie du laser permet de mesurer l'intensité de l'onde fondamentale par l'intermédiaire d'une photodiode. L'onde incidente est focalisée à l'aide d'une lentille dans le but d'irradier l'échantillon avec un faisceau de 1 mm de diamètre. L'orientation des grains étant aléatoire, ce diamètre de faisceau permet de sonder une large zone et de s'assurer que le nombre de grains impliqués dans la mesure est suffisant pour détecter correctement le signal diffusé. La seconde harmonique générée est collectée par une unité de détection constituée de plusieurs éléments : deux filtres vitreux colorés BG-18 pour l'absorption de l'onde fondamentale, un filtre interférentiel de bande passante centrée sur la longueur d'onde 532 nm avec une largeur à mi-hauteur de 10 nm et un tube photomultiplicateur (P25 A, Electron tubes Ltd., UK) d'efficacité maximum dans la région verte du spectre.

Les poudres sont placées dans des cavités de 1 cm de diamètre et 0.3 mm de profondeur, perforés dans du ruban adhésif double-face, le tout étant pris en sandwich entre deux lames de verre. Le signal de seconde harmonique est comparé ensuite à celui mesuré sur un échantillon de quartz  $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ , très souvent utilisé comme référence. Nos échantillons contenant une proportion variable de phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ , il a été nécessaire de corriger le signal mesuré. Pour ce faire, nous avons supposé que l'intensité du signal mesuré est proportionnelle au volume irradié. L'intensité mesurée peut alors s'exprimer par :

$$I_{tot}^{GSH} = \alpha I_{\text{TeO}_2\text{-}\alpha}^{GSH} + (1 - \alpha) I^{GSH}$$

où  $I_{tot}$  représente l'intensité totale ;  $\alpha$  la fraction volumique de  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  et  $I_{\text{TeO}_2\text{-}\alpha}^{GSH}$  l'intensité du signal de seconde harmonique qu'elle délivre ;  $I^{GSH}$  l'intensité délivré par l'échantillon exempt de phase secondaire. Nous avons donc mesuré le signal de seconde harmonique généré par la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  ainsi que sa fraction volumique dans nos échantillons. Les fractions volumiques de chaque phase présente dans les échantillons ont été obtenues par affinements de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X, à l'aide du logiciel FULLPROF [110]. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau 5.

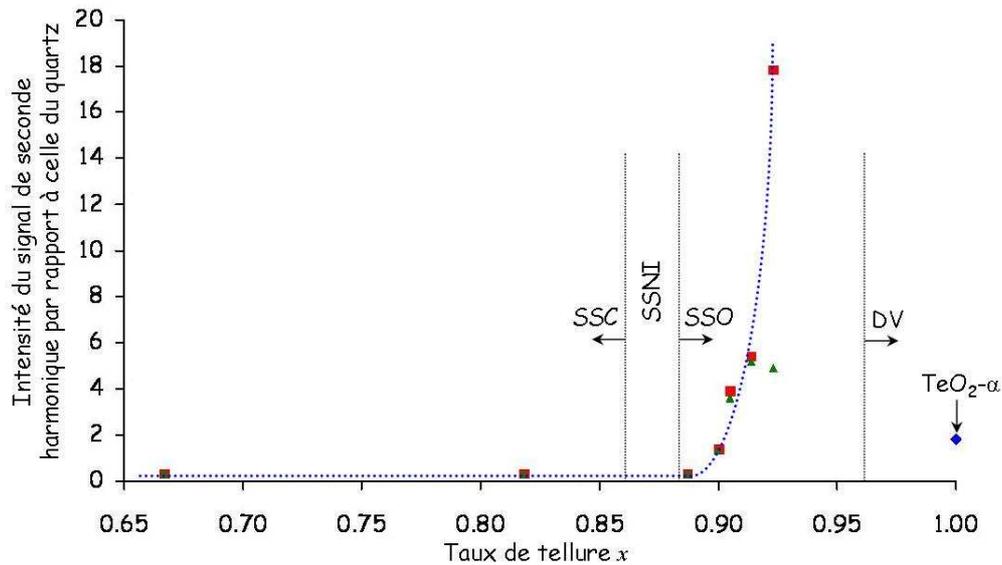
<i>Composition (taux x de tellure)</i>	<i>Composition (pourcentage molaire de <math>\text{TeO}_2</math> dans <math>\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3</math>)</i>	<i>Proportion de phase <math>\text{TeO}_2\text{-}\alpha</math></i>
0,923	96	0,75
0,914	95,5	0,41
0,905	95	0,04
0,900	94,75	0,02

Tableau 5 : Fraction volumique de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  dans les échantillons de la solution solide orthorhombique.

### IV.3.3. Résultats

La Figure 41 présente l'intensité du signal de seconde harmonique exprimée par rapport à celle de quartz en fonction des compositions analysées. Nous constatons des intensités nulles pour les compositions de la solution solide cubique alors que les compositions de la solution solide orthorhombique exhortent des intensités significatives qui augmentent avec le taux croissant de tellure. L'augmentation est brusque et présente un

caractère quasiment exponentiel sur un domaine très restreint de composition. Nous remarquons par ailleurs que la génération de seconde harmonique n'apparaît pas dès les premières compositions de la solution solide orthorhombique. Le changement de symétrie ne peut donc être la seule explication à cette évolution.



*Figure 41* : Intensités du signal de seconde harmonique (rapportées à celle du quartz) des phases de compositions  $Bi_{(1-x)}Te_xO_{(3+x)/2}$  en fonction du taux de tellure  $x$ . La courbe en pointillés sert à guider l'œil.

Les points expérimentaux représentés en vert sont ceux non corrigés de la proportion de phase  $TeO_2-\alpha$  et en rouge ceux corrigés. Le point représenté pour  $x = 1$  est l'intensité du signal de seconde harmonique de la phase  $TeO_2-\alpha$  rapportée à celle du quartz pour comparaison.

SSC : Solution solide cubique, SSNI : Solution Solide Non Identifiée, SSO : Solution solide orthorhombique, DV : Domaine vitreux.

## V. ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN DES COMPOSES DEFINIS DU SYSTEME $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Comme nous l'avons présenté au chapitre I et le verrons au chapitre VI, la diffusion totale des neutrons nous permet d'accéder à la fois à l'ordre à longue et à courte distances. Cependant, les informations sur l'ordre à courte distance ne sont atteintes qu'avec une résolution moyenne ne permettant pas de mesurer des évolutions subtiles de cet ordre. La spectroscopie vibrationnelle, et en particulier la diffusion Raman, constitue une technique complémentaire beaucoup plus fine vis-à-vis de la géométrie des fragments structuraux présents dans les structures.

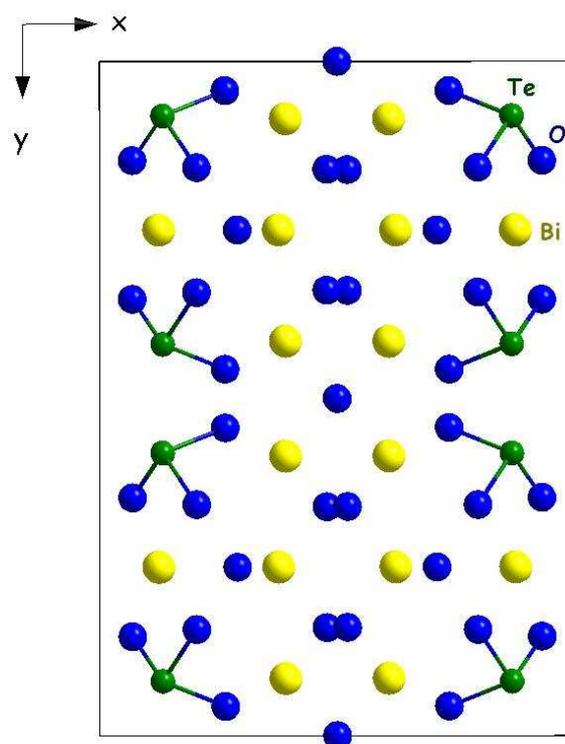
Dans un spectre vibrationnel, chaque bande est associée à un mode de vibration d'un fragment particulier. Les bandes de vibration caractéristiques des entités structurales habituellement rencontrées dans les structures tellurites solides ne se retrouvent pas toujours à la même fréquence selon le système considéré. L'identification des groupements structuraux présents dans les structures désordonnées nécessite un travail préalable sur les spectres Raman des phases cristallisées du système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . En conséquence, nous allons nous intéresser aux phases  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{-}\alpha$  qui présentent l'ensemble des fragments structuraux typiques des tellurites. Nous rappellerons également les données de la littérature [51, 61, 111] sur les caractéristiques du spectre Raman de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  dont nous aurons besoin par la suite.

### V.1. Etude de la phase cristallisée $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$

#### V.1.1. Synthèse et description de la structure

La synthèse de ce composé est réalisée en phase solide par réaction des deux oxydes  $\text{TeO}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans les proportions stoechiométriques. Les poudres sont soigneusement homogénéisées et broyées dans un mortier en agate puis placée dans un tube d'or scellé. L'ensemble est porté à  $700^\circ\text{C}$  pendant 24 heures avec des vitesses de montée et descente en température de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  [112]. Le produit obtenu est une poudre jaune plus ou moins compacte.

La structure de la phase  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  a été résolue en 1983 par Mercurio *et al* [112] puis réaffinée par Ok *et al* en 2001 [113]. Elle cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $\text{Abm2}$  (n°39),  $\text{C}_{2v}^{15}$  et les paramètres de maille :  $a = 11,572(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 16,458(2) \text{ \AA}$  et  $c = 5,524(5) \text{ \AA}$  (cf. *Figure 42*). La maille contient huit unités formulaires  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  ( $Z = 8$ ).



*Figure 42* : Projection de la structure cristalline de la phase  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  dans le plan  $xOy$  (les entités pyramidale  $\text{TeO}_3$  sont représentées avec les liaisons  $\text{Te-O}$ ).

Cette structure peut être décrite comme un empilement de  $2 \times 3 \times 1$  mailles fluorines déformées, déficitaire en oxygène, dans laquelle les atomes de tellure et de bismuth occupent les positions cationiques. Il existe trois types d'environnements anioniques autour des atomes de bismuth. Ils sont en coordinence 5, 6 ou 7. Les atomes de tellure ne présentent qu'un seul environnement oxygéné, la pyramide  $\text{TeO}_3$  bien connue qui est représentée *Figure 43*. Ces groupements  $\text{TeO}_3$  possèdent tous la même géométrie et constituent des entités isolées les unes des autres ; il s'agit d'une structure ortho-tellurite classique, c'est-à-dire une structure ne contenant pas de ponts chimiques  $\text{Te-O-Te}$ .

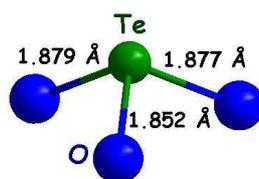


Figure 43 : Représentation de la pyramide  $TeO_3$  dans la structure de la phase  $Bi_2TeO_5$ .

La phase  $Bi_2TeO_5$  correspond au cas  $n < k$  avec un cation faible (cf. paragraphe III.3.1.), c'est-à-dire que les atomes d'oxygène apportés par le modificateur  $Bi_2O_3$ , peuvent saturer toutes les molécules  $TeO_2$  afin de former des ortho-anions  $[TeO_3]^{2-}$ .

### V.1.2. Attribution des bandes de vibration

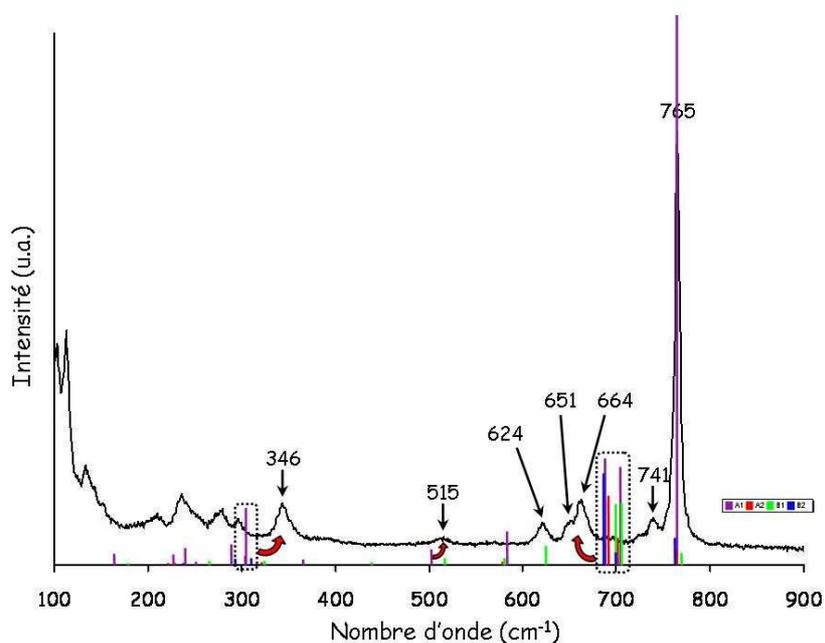
Le spectre expérimental de diffusion Raman sur poudre est présenté *Figure 44*. Il est caractérisé par la présence d'une seule bande intense dans la partie haute du spectre ( $600 - 800\text{ cm}^{-1}$ ). Les bandes de vibration de la partie haute sont généralement associées aux mouvements des atomes légers (oxygène dans notre cas) alors que celles de la partie basse ( $< 200\text{ cm}^{-1}$ ) sont généralement associées aux mouvements des atomes lourds (tellure et bismuth). La région intermédiaire ( $400 - 600\text{ cm}^{-1}$ ) se distingue par la présence d'une seule bande de très faible intensité ( $515\text{ cm}^{-1}$ ) dont l'interprétation est délicate.

La maille cristalline primitive contenant quatre unités formulaires  $Bi_2TeO_5$  (soit 32 atomes), 96 degrés de liberté sont attendus. Ils sont répartis uniformément entre les quatre représentations irréductibles du groupe  $C_{2v}$ . La théorie des groupes prévoit  $96-3 = 93$  vibrations actives en Raman :  $24A_1 + 22A_2 + 25B_1 + 22B_2$  tandis que les 3 translations sont réparties comme suit :  $1A_1 + 1B_1 + 1B_2$ .

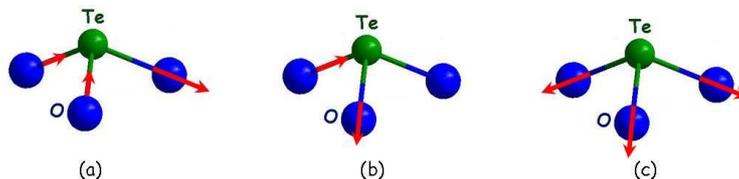
Le spectre de diffusion Raman a été modélisé en ajustant les constantes de forces associées aux liaisons Te-O et Bi-O jusqu'à ce que les bandes calculées coïncident au mieux avec les bandes expérimentales. Le spectre calculé est reporté *Figure 44*. Les différences observées s'expliquent par le fait que toutes les interactions interatomiques ne sont pas prises en compte et que la courbe  $K_{Bi-O}=f(\ell_{Bi-O})$  est encore mal déterminée. Néanmoins l'accord entre les données calculées et expérimentales est satisfaisant.

Etant donné que cette structure ne contient que des ortho-anions  $[TeO_3]^{2-}$  isolés, toutes les liaisons Te-O sont des liaisons terminales. 12 vibrations sont attendues puisque la maille primitive contient 4 pyramides  $TeO_3$ . La modélisation fournit ces 12 vibrations dans la région

600 – 800  $\text{cm}^{-1}$  Parmi ces 12 vibrations, les 4 pulsations des pyramides (une par pyramide) occupent le domaine 700 – 800  $\text{cm}^{-1}$ . La bande la plus intense située à 765  $\text{cm}^{-1}$  (calculée à 764  $\text{cm}^{-1}$ ) est attribuée à la pulsation *synchrone* de toutes les pyramides (mode A1) comme représentée sur la *Figure 45-(c)*. Sa forte intensité est justifiée par l'addition de toutes les variations de la polarisabilité des liaisons terminales de toutes les pyramides présentes dans la maille. Les vibrations observées autour de 741  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à leurs trois pulsations *asynchrones* (A2 + B1 + B2).



*Figure 44* : Spectre de diffusion Raman expérimental et fréquences calculées (bâtonnets) pour la phase cristallisée  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ . Les flèches précisent au lecteur à quelles bandes expérimentales sont associées les bandes calculées.



*Figure 45* : Représentation des mouvements de vibration non symétriques (a, b) et de pulsation des liaisons Te-O terminales (c) dans la pyramide  $\text{TeO}_3$ .

Les bandes observées entre 600  $\text{cm}^{-1}$  et 700  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux huit vibrations non symétriques (quasi-dégénérées) des liaisons Te-O terminales, illustrées *Figure 45-(a) et (b)*.

Ces vibrations correspondent à l'allongement et au raccourcissement simultané des liaisons dans chaque pyramide.

La grande distribution des distances Bi-O implique une répartition cohérente des fréquences de vibrations, sur l'ensemble du spectre, inférieures à  $600\text{ cm}^{-1}$ , la bande observée à  $515\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations des liaisons Bi-O les plus courtes ( $2,06\text{ \AA}$ ). Enfin, les bandes de vibration de la région  $200 - 400\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux mouvements de déformation angulaire des pyramides  $TeO_3$  tandis que les bandes dans la région inférieure à  $200\text{ cm}^{-1}$  sont plutôt associées aux déplacements des atomes lourds (tellure et bismuth).

## V.2. Etude de la phase cristallisée $Bi_2Te_2O_7$

### V.2.1. Synthèse et description de la structure

La préparation de la phase  $Bi_2Te_2O_7$  est plus délicate puisque ce composé possède une forte tendance à s'oxyder pour aboutir à la phase  $Bi_2Te_2O_8$  [114]. Les poudres de  $TeO_2$  et  $Bi_2O_3$  sont homogénéisées, broyées dans un mortier en agate puis séchées dans une étuve à  $70^\circ\text{C}$ . Le mélange est ensuite placé dans un tube d'or rempli d'argon et scellé. L'ensemble est porté à  $620^\circ\text{C}$  pendant 12 heures avec une vitesse de montée en température de  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  puis refroidit lentement ( $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  où le tube est trempé à l'air. Le mélange réactionnel subit à nouveau le même traitement (broyage et traitement thermique) mais avec un palier de 24 heures au lieu de 12 heures. Le produit obtenu est une poudre jaune clair.

La structure de la phase  $Bi_2Te_2O_7$  a été résolue par Mercurio *et al* en 1998 [115]. Elle cristallise dans le système orthorhombique, groupe d'espace  $Pbcn$  ( $n^\circ 60$ ),  $D_{2h}^{14}$  avec les paramètres de maille :  $a = 22,794\text{ \AA}$ ,  $b = 5,526\text{ \AA}$  et  $c = 22,065\text{ \AA}$  (*Figure 46*). La maille contient seize unités formulaires  $Bi_2Te_2O_7$  ( $Z = 16$ ).

De manière analogue à la phase  $Bi_2TeO_5$ , la structure peut être décrite sur la base d'une surstructure de type fluorine. Il s'agit d'un empilement de  $4\times 1\times 4$  mailles fluorines déformées, déficitaire en anions. Là encore, les cations forment le réseau cubique à faces centrées et les anions occupent  $7/8$  des sites tétraédriques. La coordinence des atomes de bismuth varie de 5 à 7. Les atomes de tellure sont tous entourés de trois atomes d'oxygène et il existe quatre types de géométrie pour les entités pyramidales  $TeO_3$  dans la structure, non connectées entre elles. Ces quatre types de géométrie sont reportés *Figure 47*.

Cette phase correspond également au cas  $n < k$  avec un cation faible. Toutes les molécules  $\text{TeO}_2$  peuvent être saturées pour former des ortho-anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$ .

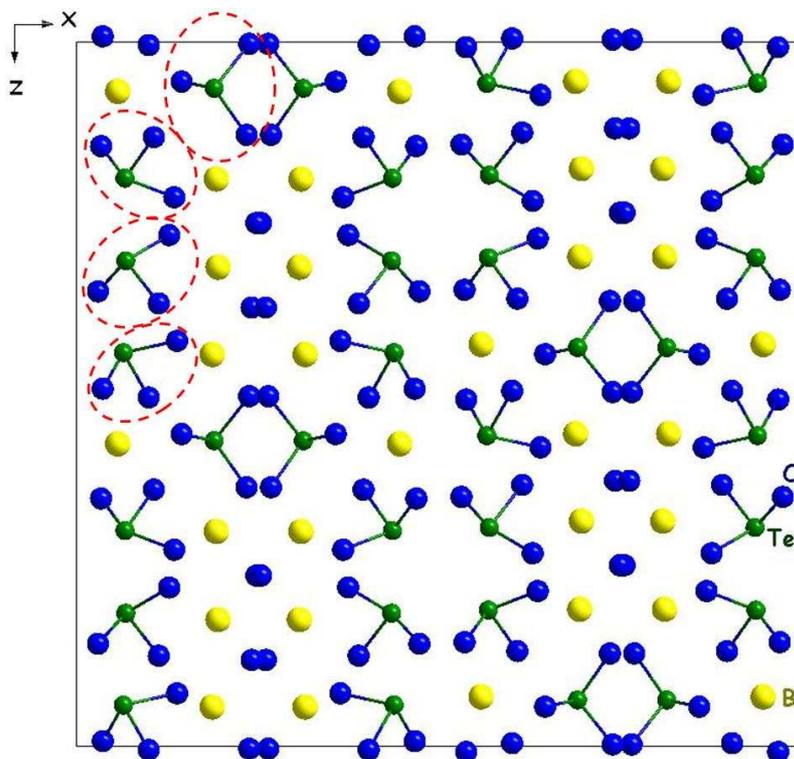


Figure 46 : Projection de la structure cristalline de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  dans le plan  $xOz$  (les quatre types d'entités  $\text{TeO}_3$  sont entourés en pointillés).

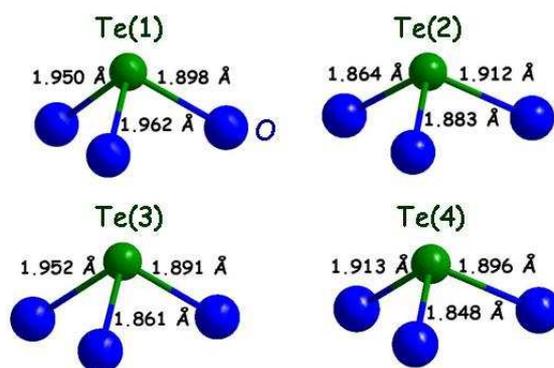


Figure 47 : Représentation des quatre types de pyramides  $\text{TeO}_3$  isolées, présentes dans la structure de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  (correspondant aux régions entourées en pointillés dans la Figure 46).

### V.2.2. Attribution des bandes de vibration

Le spectre de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  est reporté Figure 48. Comme pour le spectre de la phase  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ , le spectre expérimental de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  est caractérisé dans la partie

haute ( $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ) par la présence d'une série de bandes dont une est la plus intense du spectre. La région intermédiaire ( $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ) se distingue par la présence d'une seule bande de très faible intensité ( $550 \text{ cm}^{-1}$ ).

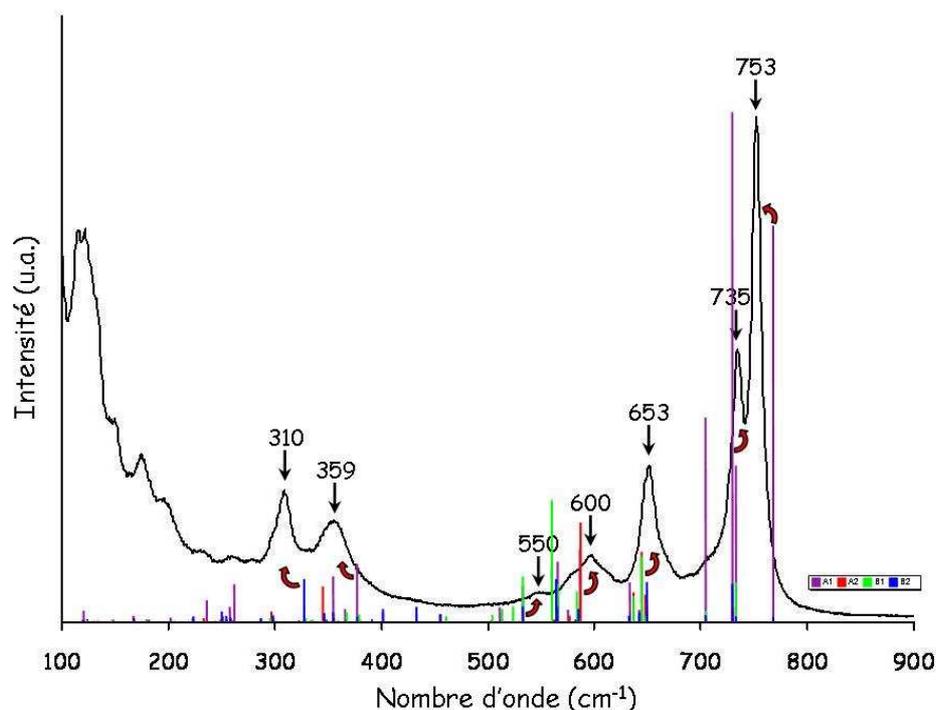


Figure 48 : Spectre de diffusion Raman expérimental et fréquences calculées (bâtonnets) pour la phase cristallisée  $Bi_2Te_2O_7$ .

La maille cristalline primitive contenant seize unités de formules  $Bi_2Te_2O_7$  (soit 176 atomes), 525 vibrations sont attendues. Elles sont réparties uniformément entre les huit représentations irréductibles du groupe  $D_{2h}$ . La théorie des groupes prévoit que 264 vibrations soient actives en Raman, soit :  $66A_g + 66B_{1g} + 66B_{2g} + 66B_{3g}$ .

Nous avons recherché dans ce spectre des similitudes avec celui de la phase  $Bi_2TeO_5$  puisque ces deux structures présentent les mêmes fragments structuraux. Comme la structure de la phase  $Bi_2Te_2O_7$  ne présente que des fragments structuraux  $TeO_3$  isolés, les liaisons Te-O sont uniquement terminales. Les pyramides sont ici de quatre types au lieu d'un seul et unique (cf. [Figure 47](#)) et la maille primitive en contient 32 en tout. Les liaisons terminales sont par conséquent au nombre de 96 et la modélisation fournie 48 fréquences de vibration actives en Raman dans la région  $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$  dont 16 concernent les pulsations (région  $700 - 800 \text{ cm}^{-1}$ ) et 32 concernent les vibrations non symétriques (région  $600 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ). Les calculs reproduisent à nouveau correctement la bande la plus intense située à  $753 \text{ cm}^{-1}$  (calculée à

$768\text{ cm}^{-1}$ ) correspondant à la pulsation *synchrone* des pyramides  $\text{TeO}_3$  (*Figure 48*). Le pendant *asynchrone* se retrouve autour de  $735\text{ cm}^{-1}$  (calculé à  $730\text{ cm}^{-1}$ ). Les bandes observées entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées là encore aux mouvements non symétriques des liaisons Te-O terminales.

La bande observée à  $550\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des liaisons Bi-O les plus courtes ( $2,16\text{ \AA}$ ) et les deux bandes situées à  $310\text{ cm}^{-1}$  et  $359\text{ cm}^{-1}$  (calculées respectivement à  $355\text{ cm}^{-1}$  et  $377\text{ cm}^{-1}$ ) correspondent aux déformations angulaires des pyramides  $\text{TeO}_3$ .

### V.3. Etude de la phase cristallisée $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$

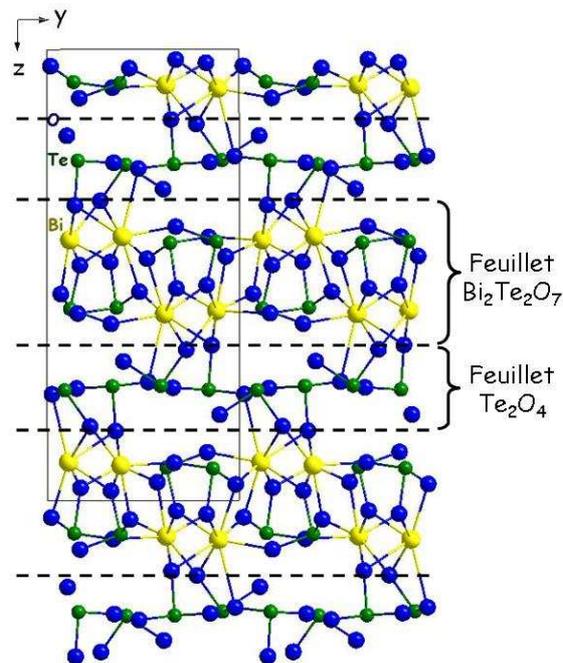
La phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$  est particulièrement intéressante pour notre étude puisque c'est le seul composé défini présent dans le domaine d'existence des phases désordonnées. Elle constitue donc un modèle structural de choix pour la description des phases désordonnées.

#### V.3.1. Synthèse

Les oxydes de départ  $\text{TeO}_2$  et  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sont mélangés et broyés dans un mortier en agate puis placés dans un tube d'or qui est scellé. L'ensemble est tout d'abord porté à  $730^\circ\text{C}$  (état liquide) avec une vitesse de montée en température de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Au bout d'une heure le mélange est refroidi jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  à  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et maintenu 10 heures avant de redescendre à la température ambiante. La poudre obtenue est blanche, légèrement jaunâtre.

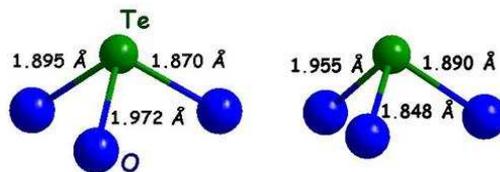
#### V.3.2. Description de la structure

La structure de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$  a été résolue en 1992 par Rossel *et al* [116]. Cette phase cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{P}2_1/\text{n}$  ( $n^\circ 14$ ),  $\text{C}_{2h}^5$  et les paramètres de maille :  $a = 6,9909(3)\text{ \AA}$ ,  $b = 7,9593(3)\text{ \AA}$ ,  $c = 18,8963(8)\text{ \AA}$  et  $\beta = 95,176(3)^\circ$ . La maille contient quatre unités formulaires  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ . Rossel décrit cette structure comme une surstructure fluorine déficitaire en anions où des feuillets de composition  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  et des feuillets de composition  $\text{Te}_2\text{O}_4$  peuvent être isolés (cf. *Figure 49*).

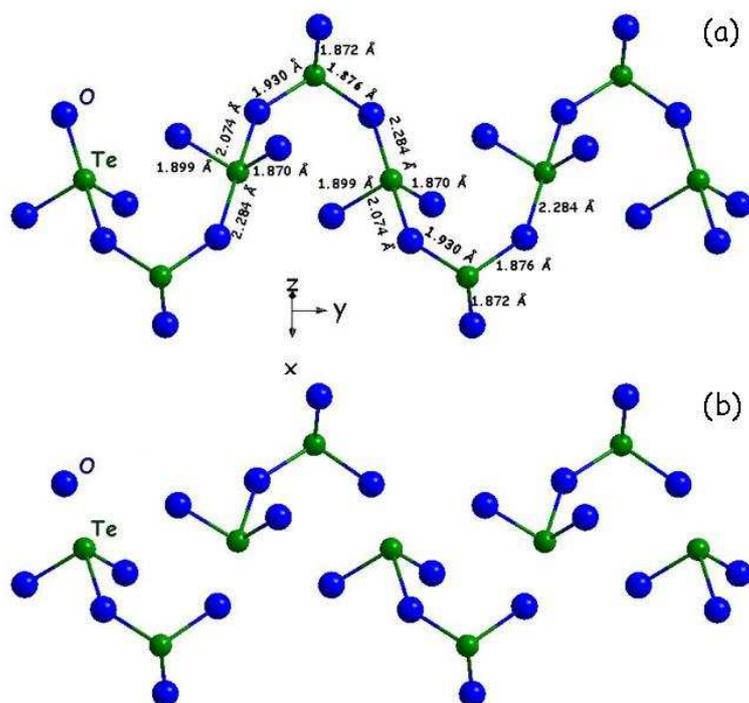


*Figure 49* : Projection de la structure cristalline de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$  dans le plan  $yOz$ .

Deux environnements anioniques sont observés pour les atomes de bismuth. Ils sont en coordinences 7 ou 8. Les atomes de tellure possèdent quatre environnements différents. Sur la *Figure 50* sont représentés les polyèdres de coordinence du tellure à l'intérieur de la couche de composition  $Bi_2Te_2O_7$ . Il s'agit de pyramides  $TeO_3$  isolées les unes des autres. D'après la description de Rossel, la couche de composition  $Te_2O_4$  est constituée de polyèdres  $TeO_3$  et  $TeO_4$ . L'enchaînement de ces polyèdres fait alors apparaître des chaînes sinusoïdales infinies, alternativement liés par des ponts Te-O-Te quasi-symétriques ( $2,07 \text{ \AA}$  -  $1,93 \text{ \AA}$ ) et des ponts Te-O-Te très asymétriques ( $1,87 \text{ \AA}$  -  $2,28 \text{ \AA}$ ) représentés sur la *Figure 51-(a)*.



*Figure 50* : Représentation des deux types de pyramides  $TeO_3$  à l'intérieur de la couche de composition  $Bi_2Te_2O_7$  dans la structure de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ -a.



*Figure 51* : Visualisation des chaînes sinusoïdales infinies dans la structure de  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  (couche de composition  $Te_2O_4$ ). (a) : Description sur la base d'un enchaînement de polyèdres  $TeO_3$  et  $TeO_4$ . (b) : Description sur la base d'un enchaînement de groupement  $Te_2O_5$ .

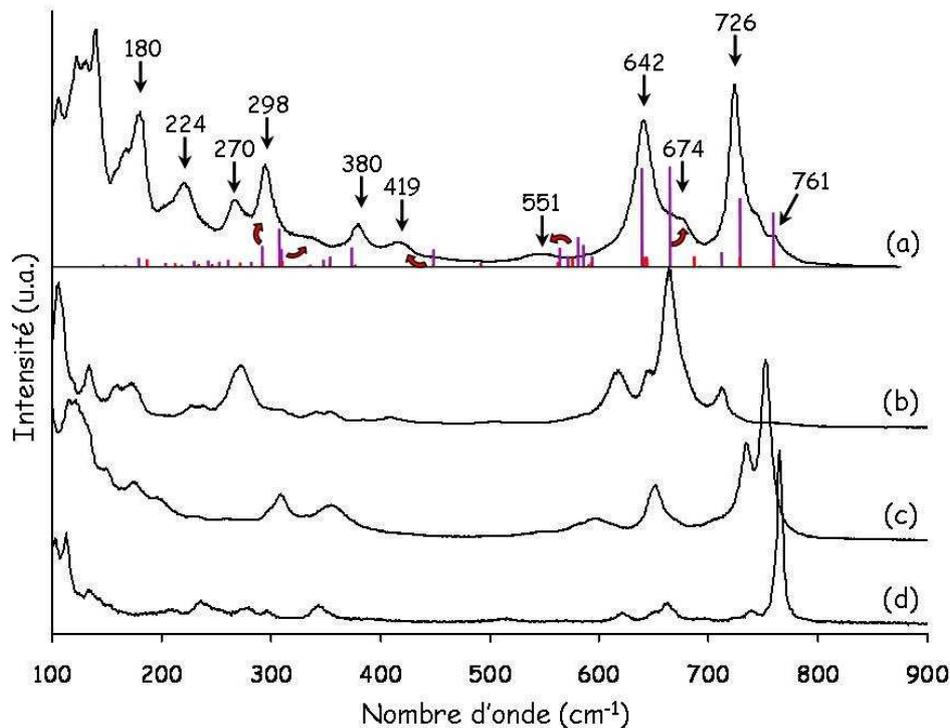
Cette description nous paraît cependant insuffisante. Selon nous, la distance Te-O la plus longue (2,28 Å) intervenant dans ces chaînes ne peut pas être considérée comme une véritable liaison chimique mais plutôt comme une interaction électrostatique relativement faible [51]. Les chaînes sinusoïdales infinies sont alors construites sur la base d'un enchaînement de groupements  $Te_2O_5$  (ou pyrogroupe) liés par des interactions électrostatiques entre un pôle positif (tellure) et un pôle négatif (oxygène) (*Figure 51*-(b)). Formellement, il s'agit de diortho-anions  $[Te_2O_5]^{2-}$ . L'existence de cette entité a déjà été suggérée par Szaller *et al* lors d'une étude par spectroscopie d'absorption infra-rouge [117] mais à notre connaissance, aucune étude n'a confirmé cette hypothèse. C'est ce que nous proposons de faire ici. Les distances Te-O terminales dans ce pyrogroupe sont équivalentes (1,870 Å, 1,899 Å, 1,872 Å et 1,876 Å) et le pont Te-O-Te est quasi-symétrique (2,07 Å-1,93 Å) contrairement à ce qui a pu être observé par exemple dans le pyrogroupe de la phase  $Tl_2Te_2O_5-\alpha$  [54].

Nous sommes dans le cas  $n > k$  avec un cation faible. Les atomes d'oxygène apportés par le modificateur ( $Bi_2O_3$ ) ne sont pas en quantité suffisante pour transformer toutes les molécules

$TeO_2$  en ortho-anions  $[TeO_3]^{2-}$ . Les molécules  $TeO_2$  et les ortho-anions s'associent alors pour former l'anion complexe  $[Te_2O_5]^{2-}$ .

### V.3.3. Attribution des bandes

Le spectre expérimental de diffusion Raman de la phase cristallisée  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  est présenté *Figure 52*. Ce spectre présente des particularités un peu différentes des spectres des phases cristallisées  $Bi_2TeO_5$  et  $Bi_2Te_2O_7$  notamment dans la région des hautes fréquences ( $600\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$ ). Nous observons deux bandes d'intensités quasiment équivalentes situées à  $642\text{ cm}^{-1}$  et  $726\text{ cm}^{-1}$  et une série de bande relativement intenses dans la région inférieure à  $400\text{ cm}^{-1}$ . La région intermédiaire ( $400\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ ) est caractérisée par la présence d'une seule bande de faible intensité vers  $551\text{ cm}^{-1}$ .



*Figure 52* : Spectres de diffusion Raman expérimentaux des phases cristallisées  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  (a) ;  $Tl_2Te_2O_5-\alpha$  (b) ;  $Bi_2Te_2O_7$  (c) et  $Bi_2TeO_5$  (d).

Avant de faire une analyse quantitative du spectre, nous pouvons effectuer une analyse qualitative préliminaire en le comparant aux spectres des phases  $Bi_2TeO_5$  et  $Bi_2Te_2O_7$  (structures ne contenant que des pyramides  $TeO_3$ ) et à celui de la phase  $Tl_2Te_2O_5-\alpha$  reportée dans la littérature [54] (structure présentant des groupements  $Te_2O_5$  similaires à ceux dont nous supposons l'existence dans la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$ ). Le spectre de la phase  $Tl_2Te_2O_5-\alpha$  est

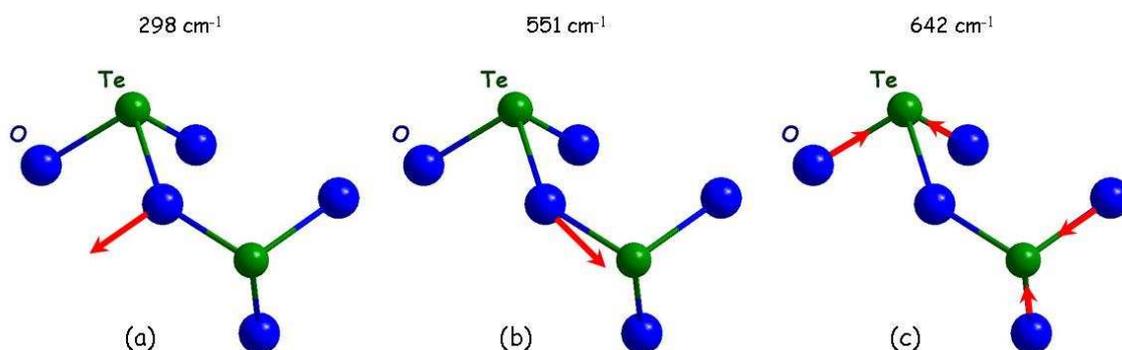
reporté dans la *Figure 52*. La bande la plus intense correspond aux mouvements d'élongation synchrone de toutes les liaisons terminales du groupement  $Te_2O_5$  et celle vers  $270\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration symétrique du pont Te-O-Te de ce même groupement [54].

On retrouve les mêmes particularités dans le spectre de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  que dans les spectres de ces trois phases cristallisées. Par comparaison avec les spectres des phases  $Bi_2TeO_5$  et  $Bi_2Te_2O_7$ , la bande la plus intense ( $726\text{ cm}^{-1}$ ) doit correspondre aux mouvements de pulsation synchrone de toutes les pyramides  $TeO_3$ . La bande intense située à  $642\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  n'a pas d'équivalente dans les spectres des phases  $Bi_2TeO_5$  et  $Bi_2TeO_7$ . En revanche, le spectre de la phase  $Tl_2Te_2O_5-\alpha$  présente une bande intense vers  $674\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique des groupements  $Te_2O_5$  présents dans la structure, qui pourrait correspondre. La bande vers  $642\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  serait alors caractéristique des vibrations synchrones des liaisons terminales des pyrogroupe. La bande de faible intensité vers  $551\text{ cm}^{-1}$  devrait quant à elle correspondre à la vibration antisymétrique du pont Te-O-Te du groupement  $Te_2O_5$ . Puisque son intensité est faible, son homologue symétrique devrait en conséquence posséder une intensité forte et se situer entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $300\text{ cm}^{-1}$ . La bande répondant à ces critères pourrait être celle située à  $298\text{ cm}^{-1}$ . Afin de vérifier nos hypothèses nous avons par la suite modélisé le spectre expérimental.

La maille cristalline contient quatre unités formulaires  $Bi_2Te_4O_{11}$  soit 68 atomes et 201 vibrations sont attendues, réparties uniformément entre les quatre représentations irréductibles du groupe  $C_{2h}$ . La théorie des groupes prévoit 101 vibrations actives en Raman :  $51A_g+50B_g$ .

Le spectre calculé est reporté *Figure 52*. Il reproduit correctement les bandes caractéristiques des mouvements d'élongation de liaisons Te-O terminales de la région  $600\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$ . La bande intense à  $726\text{ cm}^{-1}$  (calculée à  $729\text{ cm}^{-1}$ ) correspond effectivement à la pulsation synchrone des pyramides  $TeO_3$ . La bande observée à  $298\text{ cm}^{-1}$  (calculée à  $294\text{ cm}^{-1}$ ) est attribuée à un mouvement de vibration symétrique du pont Te-O-Te ( $2,07\text{ \AA} - 1,93\text{ \AA}$ ) du fragment structural  $Te_2O_5$ , son pendant antisymétrique se trouvant dans la bande très peu intense et large située à  $551\text{ cm}^{-1}$  comme schématisée sur la *Figure 53*. Par ailleurs, les vibrations des liaisons Bi-O les plus courtes ( $2,22\text{ \AA}$ ) participent également à l'intensité de cette bande ( $551\text{ cm}^{-1}$ ). Les mouvements d'élongations synchrones des liaisons Te-O terminales des pyrogroupe  $Te_2O_5$  (cf. *Figure 53*) engendrent la bande située à  $642\text{ cm}^{-1}$  (calculé à  $643\text{ cm}^{-1}$ ). Leurs mouvements synchrones, mais d'amplitudes différentes,

correspondent à l'épaule observé à  $674\text{ cm}^{-1}$  et calculé à  $665\text{ cm}^{-1}$ . La bande située à  $419\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration symétrique des ponts Bi-O-Te et celles situées à  $380\text{ cm}^{-1}$  et  $270\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux déformations angulaires des pyramides  $TeO_3$ . Enfin, les bandes situées dans la région inférieure à  $200\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux mouvements des atomes lourds.



*Figure 53* : Représentation des mouvements de vibrations du pyrogroupe  $Te_2O_5$  dans les chaînes sinusoïdales infinies de la structure de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  et fréquences associées. (a) : Vibration symétrique du pont Te-O-Te. (b) : Vibration antisymétrique du pont Te-O-Te. (c) : Elongation en phase des liaisons Te-O terminales du pyrogroupe.

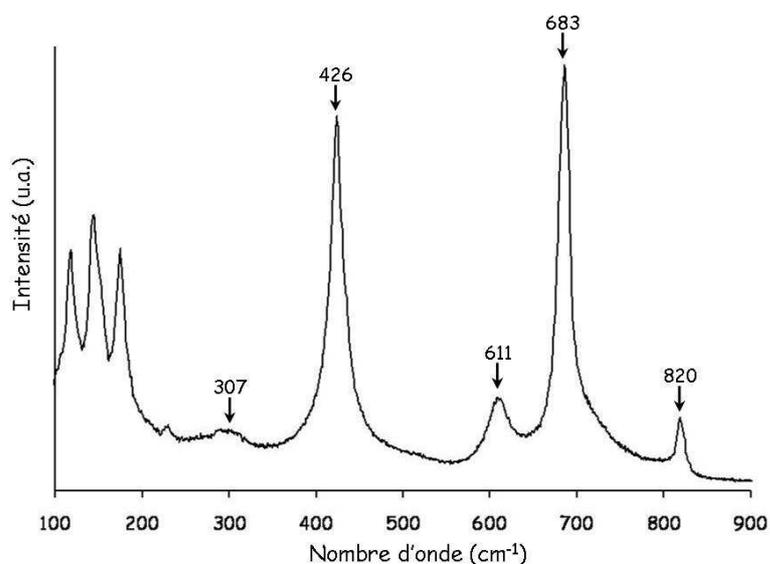
La modélisation des spectres démontre donc la pertinence de notre interprétation des groupements  $Te_2O_5$ . Les bandes situées à  $298\text{ cm}^{-1}$ ,  $551\text{ cm}^{-1}$  et  $642\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de leur présence.

#### V.4. La phase $TeO_2-\gamma$

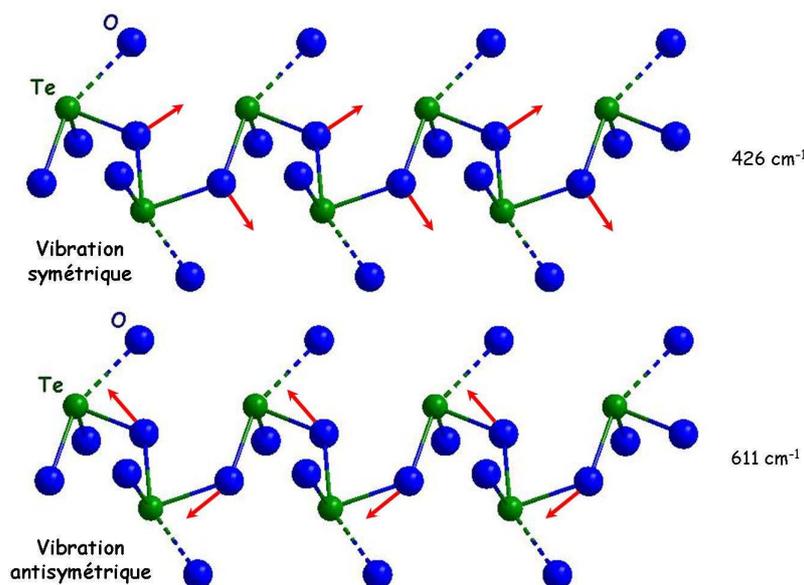
Cette phase a été obtenue par cristallisation d'un verre contenant entre 5 et 10 % d'oxyde modificateur  $WO_3$ ,  $Nb_2O_5$  et  $PbO$  [61, 70-72]. Elle cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $P2_12_12_1$  (n°19),  $D_2^4$  et les paramètres de maille :  $a = 4,898(3)\text{ \AA}$ ,  $b = 8,576(4)\text{ \AA}$ , et  $c = 4,351(2)\text{ \AA}$ . La structure est constituée de chaînes hélicoïdales infinies développées selon l'axe  $c$ , constituées de pyramides  $TeO_3$  liées par leurs sommets (cf. chapitre III, *Figure 28*). Les connections entre pyramides se font par le biais de ponts Te-O-Te quasi-symétriques ( $1,95\text{ \AA} - 2,02\text{ \AA}$ ), et dans chaque pyramide, la dernière liaison Te-O constitue une liaison terminale courte ( $1,86\text{ \AA}$ ).

Le spectre de la phase  $TeO_2-\gamma$  est reporté *Figure 54*. La bande la plus intense ( $683\text{ cm}^{-1}$ ) correspond aux mouvements d'élongation en phase des liaisons Te-O terminales et celle

présente à  $812\text{ cm}^{-1}$  aux mouvements d'élongation antisymétrique de ces mêmes liaisons terminales [51, 61, 67]. La vibration située à  $426\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux mouvements de vibrations symétriques, en phase, des ponts Te-O-Te symétriques ( $1,95\text{ \AA} - 2,02\text{ \AA}$ ) et la vibration située à  $611\text{ cm}^{-1}$  à son pendant antisymétrique comme schématisées sur la *Figure 55* [51, 67, 111].



*Figure 54* : Spectre Raman expérimental de la phase cristallisée  $TeO_2-\gamma$ .



*Figure 55* : Représentation des mouvements de vibrations symétriques et antisymétriques des ponts Te-O-Te dans la structure de la phase  $TeO_2-\gamma$  et fréquences associées.

L'intensité importante de la bande à  $426\text{ cm}^{-1}$  s'explique par la quasi-symétrie des ponts d'une part et par leurs vibrations en phase d'autre part. En effet, l'amplitude d'un mouvement de vibration d'un pont est reliée à la différence de polarisabilité des deux liaisons participant à ce pont. Ainsi, plus le pont est symétrique, plus la bande associée aux mouvements de vibrations symétriques est intense et plus celle associée aux mouvements antisymétriques est faible. Enfin, dans la région  $100 - 400\text{ cm}^{-1}$ , les bandes sont en partie attribuables à des mouvements de déformations des chaînes hélicoïdales infinies, les interactions Te-O et O-O intermoléculaires participant aussi à l'intensité.

## V.5. Conclusions

Cette étude préliminaire des spectres de diffusion Raman des composés définis du système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  avait pour but d'associer les bandes de vibration aux mouvements des fragments structuraux présents dans les structures cristallines. Comme habituellement rencontrées dans les structures tellurites, les bandes de vibration de la partie haute des spectres ( $600\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$ ) des phases  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$  sont associées aux mouvements d'élongations des liaisons Te-O terminales. Plus particulièrement, les bandes de la région  $700\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux pulsations synchrones et asynchrones des pyramides  $\text{TeO}_3$ . Dans les spectres des phases  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_7$  les bandes de la région  $600\text{ cm}^{-1} - 700\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations non symétriques des liaisons terminales. Les bandes associées aux déformations angulaires des pyramides sont observées dans la région inférieure à  $400\text{ cm}^{-1}$  et les vibrations des liaisons Bi-O les plus courtes ne sont jamais rencontrées au-delà de  $551\text{ cm}^{-1}$ .

En ce qui concerne la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$ , la bande située à  $298\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des mouvements de vibration symétrique des ponts Te-O-Te du fragment  $\text{Te}_2\text{O}_5$ . L'élongation synchrone des liaisons Te-O terminales de ce groupement structural se traduit par la bande large positionnée entre  $600\text{ cm}^{-1}$  et  $700\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité importante de cette bande est justifiée par le fait que les liaisons terminales vibrent en phase. Formellement, la formule  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  se décompose comme suit :  $(\text{Bi}^{3+})_2[\text{Te}_2\text{O}_5]^{2-}([\text{TeO}_3]^{2-})_2$ . Les deux pyramides  $\text{TeO}_3$  et le pyrogroupe  $\text{Te}_2\text{O}_5$  constituent trois fragments quasi-localisés, c'est-à-dire non connectés entre eux.



## VI. STRUCTURE DES COMPOSES METASTABLES DU SYSTEME $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, les phases métastables existent dans un domaine de composition relativement étendu. A l'intérieur de celui-ci, nous distinguons trois types de solutions solides, notée SSC (Solution Solide Cubique), SSNI (Solution Solide Non Identifiée) et SSO (Solution Solide Orthorhombique). Nous étudierons principalement la Solution Solide Cubique en commençant par la composition  $x = 0,667$ , variété métastable du seul composé défini ( $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ) présent dans l'ensemble des trois solutions solides. Par simplicité d'écriture, nous dénommerons cette phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{-}\beta$ , pour la différencier du composé défini  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{-}\alpha$  monoclinique, bien que  $\text{Bi}_{1-x}\text{Te}_x\text{O}_{(3+x)/2}$  avec  $x = 0,667$  soit plus correct. Nous étudierons ensuite l'évolution structurale lorsque le taux de tellure augmente et nous terminerons par l'étude de la Solution Solide Orthorhombique.

### VI.1. La phase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{-}\beta$

#### VI.1.1. Structure moyenne

Le diagramme de diffraction des rayons X est présenté sur la *Figure 56*. Les données ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre Siemens-Brücker D5000 de géométrie Bragg-Brentano ( $\theta\text{-}2\theta$ ), équipé d'un monochromateur arrière en graphite, avec les raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54518 \text{ \AA}$ ). Les raies de Bragg sont relativement fines, ce qui indique que le réseau cristallin est cohérent à relativement longue distance. Elles présentent néanmoins un élargissement structural (intrinsèque à l'échantillon) qui sera traité au paragraphe VI.1.3. Les intensités des raies décroissent rapidement avec l'angle de diffraction  $\theta$  et sont difficilement observables au-delà de  $2\theta = 100^\circ$ . Le paramètre de maille affiné vaut  $a = 5,641 \text{ \AA}$ .

L'ajustement du diagramme réalisé par la méthode de Rietveld à l'aide du logiciel FULLPROF [110] est également reporté à la *Figure 56*. Nous avons utilisé un modèle de la fluorine parfaite (groupe d'espace Fm-3m) avec les cations qui occupent les positions de Wyckoff  $4a$  (0,0,0) et les anions les positions  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ). Nous avons supposé une répartition aléatoire des cations avec une occupation  $2/3 - 1/3$ . Les résultats sont regroupés dans le *Tableau*

6. Nous pouvons constater que l'ajustement est plutôt bon, bien qu'imparfait. Les paramètres de déplacements atomiques isotropes sont très élevés ( $4,7 \text{ \AA}^2$  pour les cations et  $14,6 \text{ \AA}^2$  pour les anions), ce qui indique clairement de forts déplacements des atomes par rapport à leurs positions moyennes. En outre, les distances Te-O les plus courtes obtenues avec les positions atomiques moyennes valent  $2,44 \text{ \AA}$  ce qui est anormalement grand par rapport aux distances classiquement observées dans les structures tellurites.

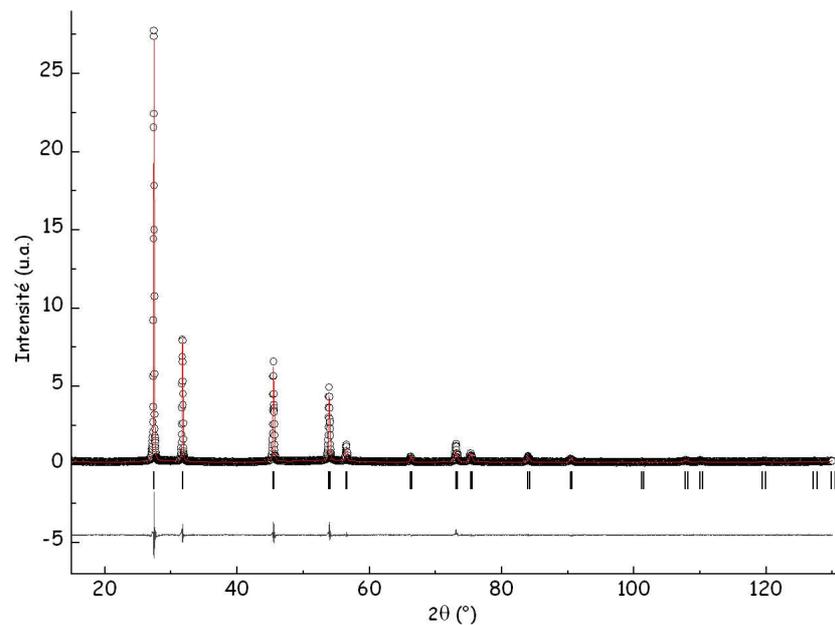


Figure 56 : Ajustement du diagramme de diffraction des rayons X par la méthode de Rietveld de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$ .  $R_p = 6,8 \%$  ;  $R_{wp} = 8,6 \%$  ;  $R_{Bragg} = 3,4 \%$  ;  $GoF = 1,4$  ;  $DW = 1,2$ .

		Paramètres du modèle				
Type d'atome	Nature du modèle	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	Occupation
Te/Bi	Fluorine parfaite	0	0	0	<b>4,7</b>	1
	Eclatement en $32f$	0,036	0,036	0,036	<b>0,5</b>	
O	Fluorine parfaite	0,25	0,25	0,25	<b>14,6</b>	11/12
	Eclatement en $32f$	0,211	0,211	0,211	<b>10,1</b>	

Tableau 6 : Résultats des affinements de Rietveld du diffractogramme des rayons X de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$  réalisés avec le modèle d'une fluorine parfaite (sites  $4a$  pour les cations et  $8c$  pour les anions) et un modèle avec un éclatement des sites atomiques en position  $32f(x,x,x)$ .

Nous avons également testé un affinement de structure avec éclatement des sites atomiques. Divers essais nous ont conduit à considérer les atomes dans les positions de Wyckoff  $32f$  ( $x,x,x$ ). Les résultats sont également regroupés dans le Tableau 6. L'affinement n'est pas vraiment amélioré par rapport au modèle de la fluorine parfaite ( $R_p = 6,76\%$  ;  $R_{wp} = 8,5\%$  ;  $R_{Bragg} = 3,2\%$ ). Les facteurs de déplacements des cations sont certes diminués de façon significative ( $0,5 \text{ \AA}^2$ ) mais en revanche les valeurs obtenues pour les anions ( $10,1 \text{ \AA}^2$ ) sont toujours importantes. La structure est représentée sur la Figure 57. Un tel modèle permet d'obtenir des distances Te-O plus proches des valeurs couramment observées dans les tellurites ( $1,97 \text{ \AA}$  ;  $2,20 \text{ \AA}$  et  $2,25 \text{ \AA}$ ) mais ne nous éclaire pas vraiment sur la structure réelle de cette phase.

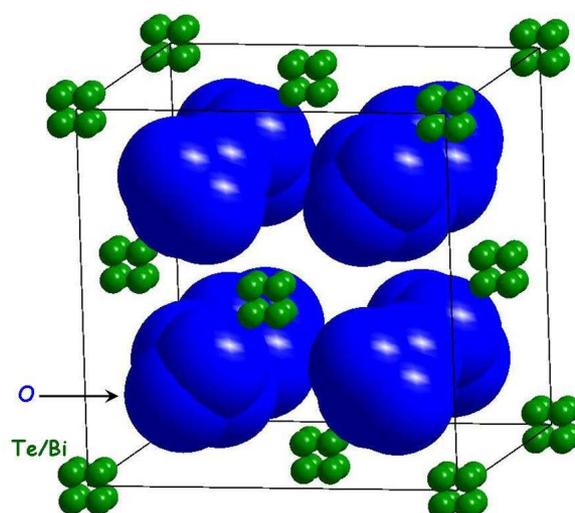


Figure 57 : Représentation de la structure moyenne de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$  avec un éclatement des sites atomiques en position  $32f$  ( $x,x,x$ ).  $B_{Te} = 0,5 \text{ \AA}^2$  et  $B_O = 10,1 \text{ \AA}^2$ .

## VI.1.2. Structure "réelle"

### VI.1.2.1. Etude préliminaire

Nous avons reporté sur la Figure 58 le spectre Raman de la phase métastable ainsi que celui de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  monoclinique étudiée au chapitre V. Le spectre de la phase désordonnée présente de larges bandes similaires à celles du spectre du verre pur de  $TeO_2$  reporté sur cette même figure pour comparaison. Les deux bandes intenses vers  $650 \text{ cm}^{-1}$  et  $750 \text{ cm}^{-1}$  coïncident avec celles du spectre de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$ . Nous observons également un large plateau dans la région  $200 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$  et aucune bande dans la région

intermédiaire ( $400\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$ ). Nous pouvons alors énoncer quelques caractéristiques de la structure locale.

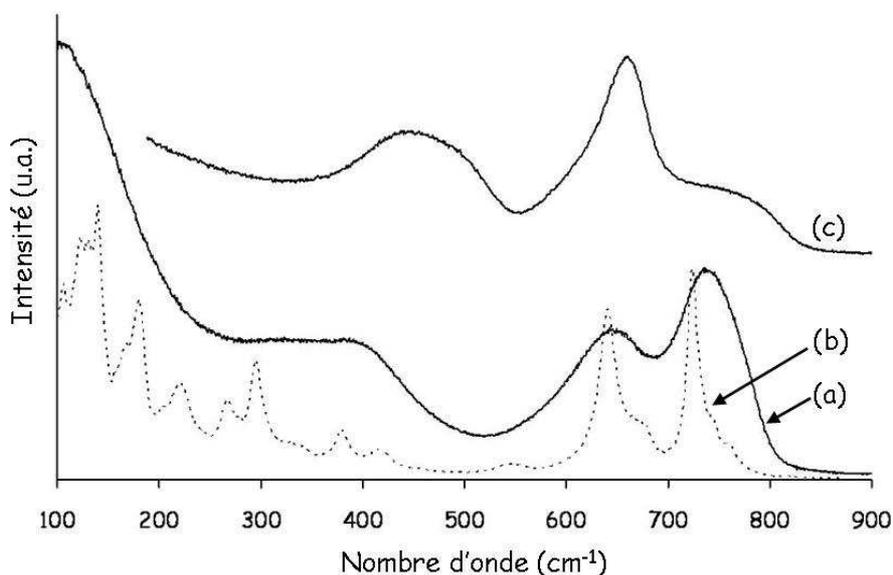


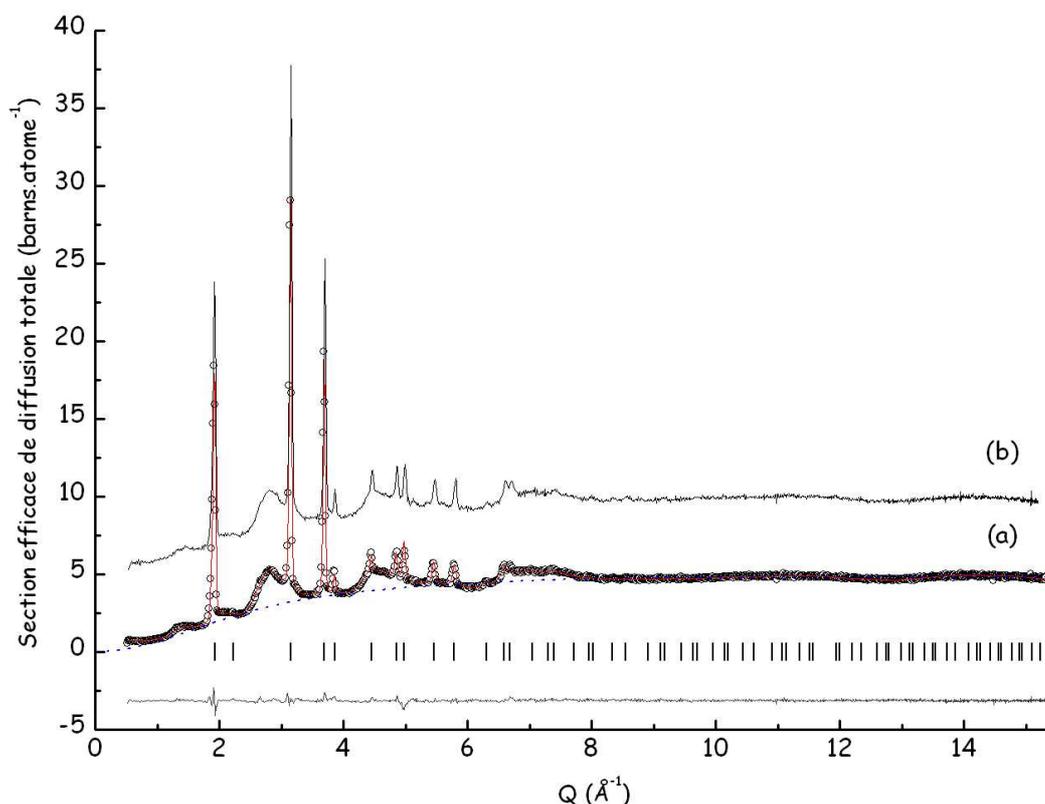
Figure 58 : Spectres de diffusion Raman des phases  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$  (a),  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  (b) et  $TeO_2$  vitreuse (c).

Les deux bandes intenses situées vers  $650\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  sont significatives de deux types de distances Te-O de longueurs  $1,95\text{ \AA}$  et  $1,85\text{ \AA}$  respectivement. Ce sont les distances classiques rencontrées dans les polyèdres  $TeO_4$  et  $TeO_3$  des structures tellurites.

Dans le spectre de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$ , la bande à  $642\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration en phase des liaisons Te-O terminales du groupement  $Te_2O_5$  présent dans cette structure. La bande située à  $298\text{ cm}^{-1}$  correspond quant à elle à la vibration symétrique du pont Te-O-Te de ce même groupement et celle à  $726\text{ cm}^{-1}$  à la pulsation synchrone des pyramides  $TeO_3$ . Nous en déduisons que la bande vers  $750\text{ cm}^{-1}$  du spectre de la phase désordonnée démontre la présence de pyramides dans la structure. Le large plateau entre  $200\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  indique que le spectre de la phase  $\beta$  ne présente pas de bande caractéristique du pont Te-O-Te du fragment  $Te_2O_5$  ( $298\text{ cm}^{-1}$ ) qui devrait clairement apparaître. La bande vers  $650\text{ cm}^{-1}$  est alors associée à la vibration de liaisons Te-O terminales d'un fragment  $TeO_4$  plutôt qu'à celle des liaisons terminales d'un fragment  $Te_2O_5$ .

Les polyèdres identifiés dans cette structure sont donc les polyèdres  $TeO_4$  et  $TeO_3$  typiques des structures tellurites. Ils sont cependant assez déformés comme en témoigne la largeur des bandes. De plus, les groupements  $Te_2O_5$  ne sont pas présents.

Sur la *Figure 59* nous avons représenté la section efficace de diffusion totale neutronique de la phase étudiée. Les données ont été enregistrées sur la ligne D20 de l'Institut Laüe-Langevin à Grenoble et corrigées par les procédures présentées au chapitre I [9].



*Figure 59* : (a) Diagramme de diffusion totale des neutrons à température ambiante de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\beta$  et affinement par la méthode de Rietveld (en rouge). Seules les intensités de Bragg sont affinées, le fond continu étant fixé point par point ( $R_p = 1,08$  %,  $R_{wp} = 1,56$  %,  $R_B = 6,1$  %,  $GoF = 1,2$  et  $DW = 1,35$ ). Courbe en pointillés bleus : Signal de diffusion diffuse calculé pour des déplacements atomiques non corrélés suivant une densité de probabilité Gaussienne (cf. texte). (b) Diagramme de diffusion totale des neutrons enregistré à 4 K, translaté dans un souci de clarté.

Ce diagramme fait apparaître clairement les pics de diffraction de la structure fluorine ainsi qu'un important fond de diffusion diffuse qui oscille autour d'un maximum aux grandes valeurs de  $Q$ . L'ajustement du diagramme de diffraction neutronique par la méthode de Rietveld (cf. *Figure 59*) fournit les mêmes résultats que ceux obtenus avec les données de diffraction des rayons X. Notons que dans cette analyse, seuls les pics de diffraction ont été affinés, le fond continu ayant été fixé point par point, ce qui explique la qualité relativement bonne de l'affinement. Nous retrouvons des facteurs de déplacements atomiques élevés et bien plus importants pour les anions que pour les cations ( $3,5 \text{ \AA}^2$  pour le bismuth et le tellure

et  $18,3 \text{ \AA}^2$  pour l'oxygène). Comme avec les données de diffraction des rayons X, l'éclatement des positions atomiques en  $32f$  pour les cations ( $x = 0,312$ ) et les anions ( $x = 0,035$ ) améliore légèrement la structure moyenne. Les facteurs de déplacements atomiques sont diminués de façon importante pour les cations ( $0,8 \text{ \AA}^2$ ) mais ceux des anions restent élevés ( $8,1 \text{ \AA}^2$ ).

L'important fond continu est clairement associé aux atomes d'oxygène. En effet, ce fond est visible car les longueurs de diffusion de l'oxygène et du tellure sont quasiment égales (cf. Tableau 7) alors qu'il n'est pas présent sur le diagramme de diffraction des rayons X qui est dominé par la diffusion des cations (Figure 56).

Type d'atome $j$	Longueurs moyenne de diffusion cohérente $\langle b_j \rangle$ (en $10^{-12} \text{ cm}$ )
Bismuth	0,8532
Tellure	0,58
Oxygène	0,5803

Tableau 7 : Longueurs moyennes de diffusion cohérente des neutrons (en barns) pour les trois types d'atome présents dans la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$ .

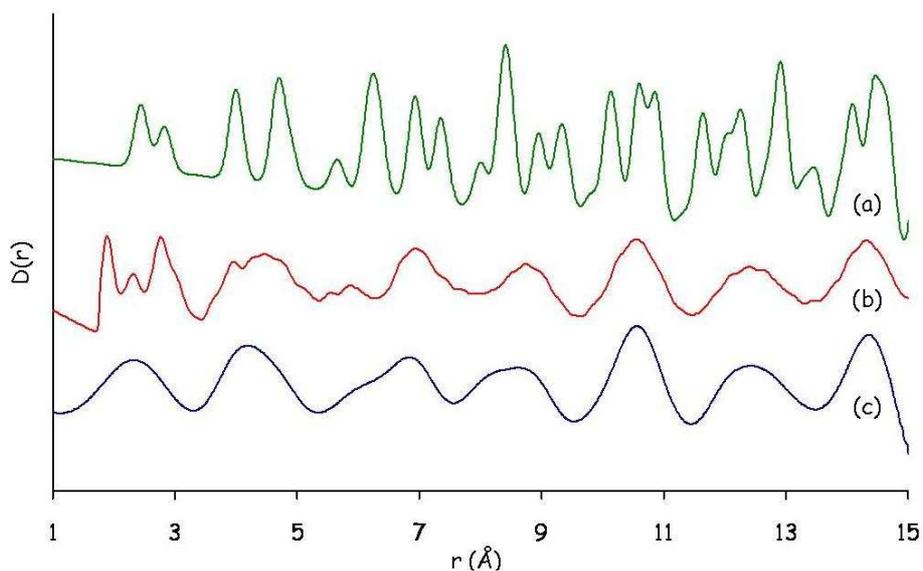
En considérant des déplacements atomiques indépendants les uns des autres et suivant une loi normale, le fond de diffusion diffuse peut être évalué à l'aide de la relation suivante [16] :

$$I_{diff}^{coh}(Q) = \sum_k c_k |b_k|^2 \left(1 - e^{-\frac{B_k Q^2}{8\pi^2}}\right)$$

En utilisant les valeurs des déplacements atomiques obtenues lors de l'affinement de Rietveld des données de diffusion totale des neutrons sans éclatement des positions atomiques ( $3,5 \text{ \AA}^2$  pour les cations et  $18,3 \text{ \AA}^2$  pour les anions), nous obtenons la courbe en pointillés bleus représentée sur la Figure 59. Celle-ci reproduit bien l'évolution globale de la diffusion diffuse expérimentale, en particulier son augmentation rapide avec  $Q$ . Cependant, certains détails comme les oscillations du signal expérimental ne sont pas du tout reproduits, signifiant que le désordre des atomes d'oxygène n'est pas complètement aléatoire et qu'il existe des corrélations entre les déplacements atomiques.

Sur la *Figure 59* est également reportée la section efficace de diffusion totale neutronique de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{-}\beta$  mesurée à 4 K. Nous ne distinguons quasiment aucune différence par rapport à l'expérience effectuée à température ambiante. Les pics de Bragg sont légèrement plus intenses aux grandes valeurs de  $Q$  mais l'important fond diffus est toujours présent. L'affinement de la structure moyenne avec ces données expérimentales conduit aux mêmes résultats que ceux obtenus avec les données enregistrées à la température ambiante (avec des valeurs de déplacements atomiques légèrement plus faibles). Ces informations nous indiquent qu'il est peu probable que les déplacements atomiques soient d'origine dynamique. Nous considérerons par la suite un désordre de nature statique.

Sur la *Figure 60* nous avons reporté la fonction de corrélation différentielle  $D(r)$  expérimentale de notre phase (obtenue à l'aide du programme MCGR [41]). Nous avons également reporté les fonctions  $D(r)$  calculées dans le cas d'une fluorine parfaite (avec des facteurs de déplacements de  $0,5 \text{ \AA}^2$  pour tous les atomes) et dans le cas de la structure moyenne affinée avec les données neutroniques, par la méthode de Rietveld (facteurs de déplacements isotropes de  $3,5 \text{ \AA}^2$  pour les cations et  $18 \text{ \AA}^2$  pour les anions).

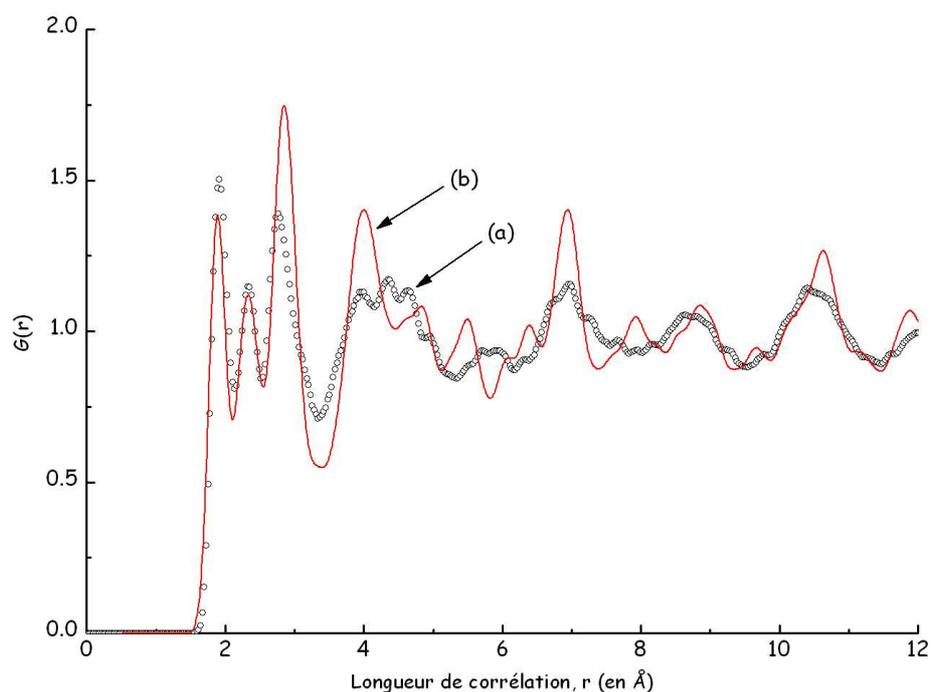


*Figure 60* : Fonctions de corrélations différentielles  $D(r)$ . (a) :  $D(r)$  d'une fluorine parfaite, calculée pour des facteurs de déplacements atomiques  $B=0,5 \text{ \AA}^2$  pour tous les atomes. (b) :  $D(r)$  expérimentale de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{-}\beta$ . (c) :  $D(r)$  calculée pour le modèle structural moyen (fluorine désordonnée avec  $B(\text{O}) = 18 \text{ \AA}^2$ ).

Nous constatons que la fonction de corrélation différentielle expérimentale (courbe (b) sur la *Figure 60*) présente des pics relativement fins pour des distances inférieures à 3 - 4 Å, de largeurs similaires à ceux du modèle d'une fluorine parfaite (avec  $B = 0,5 \text{ \AA}^2$ ) mais de

positions bien différentes. Au delà de 5 Å, les pics de corrélations sont quasiment similaires à ceux du modèle de la structure moyenne, tant en largeur qu'en position. La phase étudiée constitue donc en quelques sortes un cas intermédiaire entre les deux modèles. La description de la structure fluorine moyenne n'est adéquate que pour des distances supérieures à 4-5Å. Le désordre important des atomes d'oxygène affecte donc relativement peu les premières sphères de coordinence, ce qui est cohérent avec les informations obtenues par la diffusion Raman.

Sur la *Figure 61* sont représentées la fonction  $G(r)$  expérimentale et la fonction  $G(r)$  calculée pour la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$ . Il existe de nettes similitudes, en particulier pour les distances inférieures à 3 Å où les pics ont pratiquement les mêmes largeurs. L'ordre local dans la structure désordonnée est donc très proche de celui de la structure ordonnée. Nous pouvons attribuer sans ambiguïté le premier pic de corrélation situé à 1,9 Å aux distances Te-O et celui à 2,8 Å aux distances O-O observées dans les polyèdres  $TeO_3$  et  $TeO_4$  de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$ . Le second pic, situé à 2,4 Å, est attribué quant à lui aux longueurs de corrélation Bi-O.



*Figure 61* : (a) : Fonction de distribution des paires normalisée  $G(r)$  de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$ . (b) :  $G(r)$  de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  calculée pour des facteurs de déplacements isotropes de 0,5 Å pour tous les atomes.

Pour obtenir des informations quantitatives sur la coordinence des atomes de tellure, nous avons utilisé la fonction de distribution radiale  $R(r)$  (cf. chapitre I). Dans le cas d'un

système simple, pour lequel certains pics de corrélations peuvent être attribués à des paires particulières, il suffit d'évaluer l'aire de ces pics (en les ajustant par des fonctions Gaussiennes par exemple). Les aires de ces fonctions correspondent alors aux coordinences autour des premiers atomes constituant les paires. Cependant, dans notre cas le système est constitué de trois types d'atomes, ce qui donne six fonctions de paires partielles dans la fonction  $G(r)$ , et la décomposition des pics s'est avérée délicate. Nous avons ainsi obtenu des valeurs comprises entre 3 et 4 pour le tellure, ce qui est raisonnable mais insuffisamment précis.

Nous avons utilisé par la suite une approche alternative en modélisant la structure par la méthode de Monte-Carlo inverse. L'idée est ici d'obtenir un modèle structural dans l'espace réel, cohérent avec les données expérimentales enregistrées dans l'espace réciproque. Bien évidemment cette méthode ne produisant pas une solution unique, il est nécessaire de définir un bon modèle initial et des contraintes structurales pertinentes.

#### VI.1.2.2. Modélisation par la méthode de Monte-Carlo inverse

##### VI.1.2.2.1. Construction de la configuration initiale

Généralement, dans le cas des verres, la configuration initiale est construite à partir d'un arrangement aléatoire d'atomes dans une boîte cubique. Les dimensions de la boîte sont choisies afin d'avoir la densité atomique expérimentale. Des distances minimales d'approches entre paires et des contraintes sur la coordinence sont également définies. Différents essais avec ce type de configuration initiale ne nous ont pas permis d'obtenir un ajustement correct des données expérimentales, même avec un grand nombre de cycles. En particulier, la modélisation ne permet jamais de faire apparaître l'ordre à longue distance existant dans la structure de la phase désordonnée. Par ailleurs lorsque l'affinement était raisonnable, le modèle structural ne présentait que très peu de caractéristiques réalistes.

Nous avons donc essayé par la suite de construire une configuration initiale à partir d'un modèle cristallin. Nous nous sommes dirigés tout d'abord vers le modèle d'une fluorine parfaite. Le problème rencontré alors était l'uniformité de la distribution des cations Bi/Te dans le réseau cubique à faces centrées. En effet, il est difficile d'éviter la présence de clusters d'atomes de bismuth et/ou de lacunes anioniques dans la configuration initiale. De plus, l'ajustement des données expérimentales n'a jamais été satisfaisant, l'ordre à courte distance

du modèle étant très éloigné de celui de la phase désordonnée. Nous avons finalement utilisé la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  afin d'établir la configuration initiale. L'idée est supportée par le fait que l'ordre local dans la phase étudiée et dans la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  est similaire (*Figure 61*) et que cette dernière possède un sous-réseau cubique à faces centrées. Le passage de la sous-maille fluorine (indice F) à la maille monoclinique (indice M) est donné par la relation :

$$\begin{pmatrix} a_F \\ b_F \\ c_F \end{pmatrix} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} -4 & 0 & 1 \\ 2 & -3 & 1 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_M \\ b_M \\ c_M \end{pmatrix} \quad 6.1$$

Cependant, la phase monoclinique présente un ordre cationique Bi/Te et le sous-réseau cubique est distordu. Il a donc été nécessaire d'apporter des modifications pour obtenir une bonne configuration initiale. La construction du modèle initial a été réalisée en quatre étapes :

- Tout d'abord, nous avons extrait une "boîte" cubique composée de  $6 \times 6 \times 6$  sous-mailles fluorines. Ce nombre de sous-mailles permet à la fois de conserver la périodicité de la phase monoclinique mais aussi d'avoir un nombre d'atomes raisonnable. L'origine de la "boîte" est choisie sur un cation et ses dimensions sont d'environ  $34 \text{ \AA}$  avec environ 2500 atomes.
- Nous avons cherché ensuite à faire apparaître le sous-réseau fluorine non distordu avec le bon paramètre de maille (*Figure 62*). Pour cela, les paramètres de maille  $a_M$ ,  $b_M$ ,  $c_M$  et  $\beta$  ont été modifiés de sorte que  $a_F = b_F = c_F = 5,641 \text{ \AA}$  (relation 6.1). Ceci permet en outre d'obtenir la bonne densité atomique moyenne  $\rho_0$ .
- Afin de détruire partiellement l'ordre cationique à longue distance de la phase monoclinique, nous avons effectué des rotations de couches constituées de plusieurs sous-blocs cubiques, chaque sous-bloc étant constitué lui même de plusieurs mailles fluorine. De nombreux essais ont été nécessaires afin de déterminer le nombre de mailles fluorine adéquates pour constituer chaque sous-bloc cubique (*Figure 63*). La rotation de blocs de  $1 \times 1 \times 1$  maille fluorine détruisait trop l'ordre local alors que celle de blocs de  $3 \times 3 \times 3$  mailles fluorines ne détruisait pas assez l'ordre cationique à longue distance. Le meilleur compromis a été de considérer des blocs de  $2 \times 2 \times 2$  mailles fluorine. Les rotations de  $90^\circ$  ou  $180^\circ$  autour des axes x, y et z ont ensuite été engendrées aléatoirement et en séquence. Cette procédure pourrait être imagée en se

représentant le célèbre jeu du Rubik's cube. Plusieurs séquences de rotations ont là encore été testées sans effets notoires sur le résultat final.

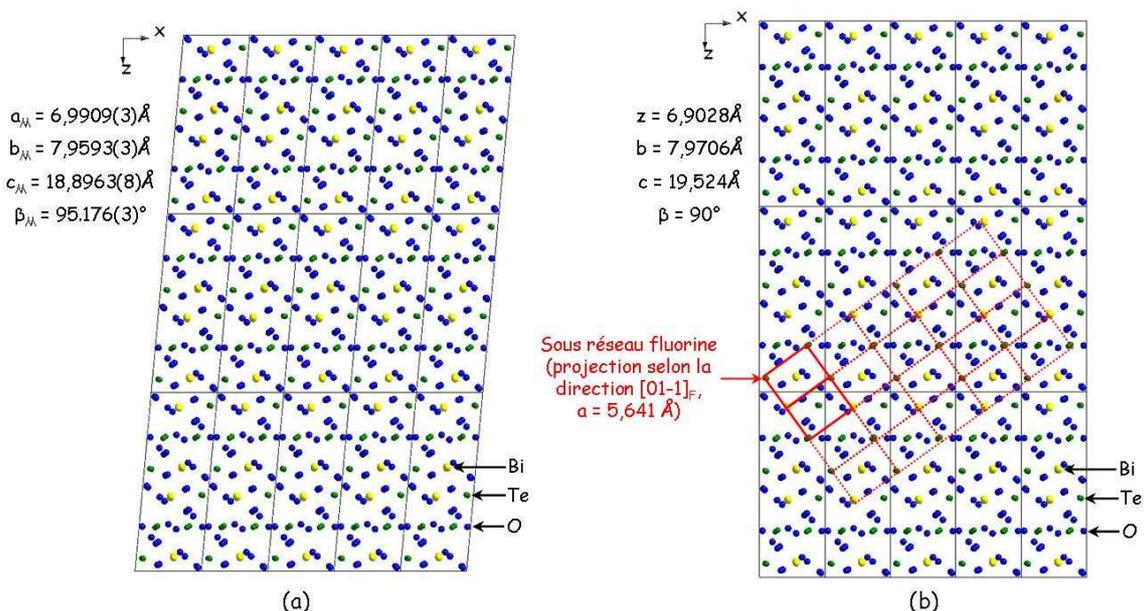


Figure 62 : (a) : Projection de la structure de la phase monoclinique  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$  (indice M) selon l'axe y. (b) : Même projection avec les paramètres de mailles modifiés et la visualisation du sous-réseau fluorine non distordu.

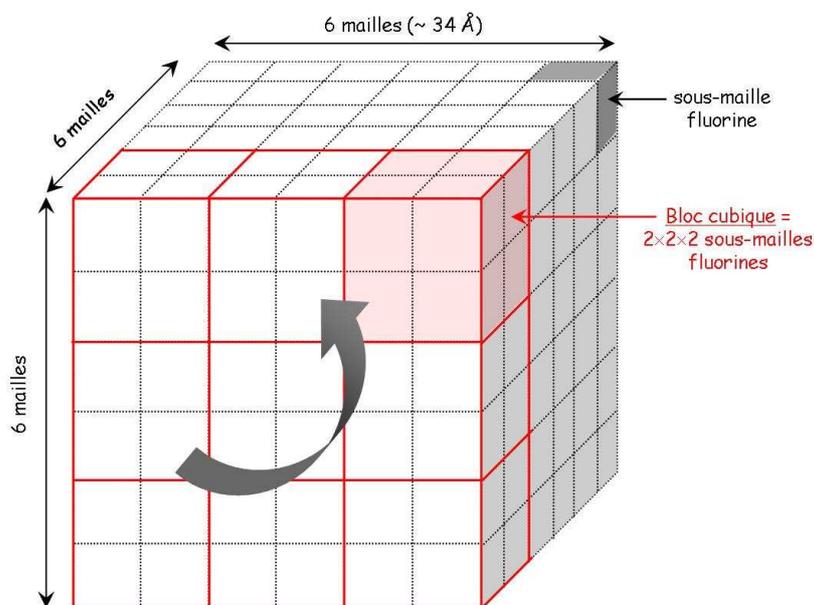


Figure 63 : Schéma représentant la construction de la configuration initiale du modèle de Monte-Carlo inverse de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$ . La rotation aléatoire de 9 blocs cubiques selon les trois directions de l'espace est effectuée à la manière du jeu de Rubik's cube.

- La dernière étape a consisté à modifier quelques positions atomiques de sorte que les distances d'approche minimums soient respectées. Nous avons pour cela utilisé des distances typiques des tellurites, en particulier de celles de la phase stable  $\alpha$  (cf. Tableau 8). Elles ont été fixées à des valeurs 10% plus faibles pour autoriser un certain désordre.

La configuration initiale finale contenait alors 2448 atomes dont 576 atomes de tellure, 1584 atomes d'oxygène et 288 atomes de bismuth) avec la densité atomique moyenne expérimentale  $\rho_0 = 0,0633 \text{ atome.}\text{\AA}^{-3}$ .

Sur la Figure 64 nous avons représenté la fonction  $S(Q)$  calculée à partir de cette configuration initiale ainsi que la fonction  $S(Q)$  expérimentale.

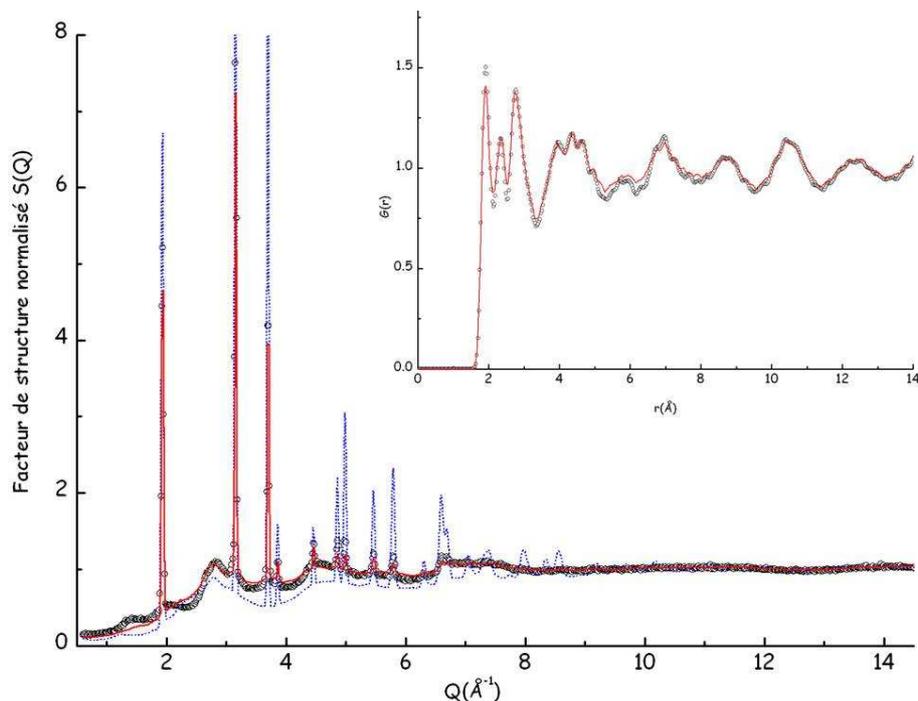


Figure 64 : Ajustement par la méthode de Monte-Carlo inverse (en trait plein rouge) du facteur de structure neutronique normalisé  $S(Q)$  expérimental de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\beta$ . La fonction  $S(Q)$  calculée à partir de la configuration initiale avant la simulation est en pointillés bleus. Incrustation : Ajustement de la fonction de distribution des paires normalisée  $G(r)$  expérimentale.

Il est intéressant de constater que les principales caractéristiques des données expérimentales sont déjà reproduites avant même le début de la simulation, en particulier la structuration du fond continu. Il est cependant un peu moins intense que le fond expérimental. Symétriquement, les raies de diffraction sont plus intenses que les raies expérimentales. Cela

montre que la configuration est encore un peu trop ordonnée par rapport à la structure réelle. Quoiqu'il en soit, le modèle initial contient déjà les traits significatifs de la structure réelle, à savoir un réseau cationique cubique à faces centrées sans ordre Bi/Te et un ordre à courte distance similaire à la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$ .

#### VI.1.2.2.2. Simulation

La simulation par Monte-Carlo inverse a été conduite en ajustant alternativement les fonctions  $G(r)$  à l'aide du programme RMCA [29] et  $S(Q)$  avec le programme RMCPOW [30]. Afin de ne pas perdre les caractéristiques structurales à courte distance de notre modèle initial, il a été nécessaire d'ajouter des contraintes supplémentaires. Nous avons utilisé des contraintes sur la coordinence et la valence de liaison. Pour les programmes RMCPOW et RMCA, les contraintes implémentées sont seulement des contraintes moyennes. Disposant des sources du programme RMCA, nous avons pu le modifier afin d'implémenter des contraintes locales, plus réalistes. Ainsi, la coordinence de chaque atome de tellure a été contrainte à 3 ou 4 (polyèdres  $TeO_3$  ou  $TeO_4$ ), celle de chaque atome d'oxygène à 1 ou 2 (atome pontant ou terminal) et aucune contrainte n'a été imposée aux atomes de bismuth dans la mesure où celui-ci s'accommode d'environnements plus variés. Les sommes des valences de liaisons ont été calculées pour des distances inférieures aux distances  $R_{max}^{val}$  reportées dans le Tableau 8, à l'aide de la relation exponentielle [118] :

$$V_{ij} = e^{-\frac{R_{ij}-d_{ij}}{b}}$$

avec  $b = 0,37$  ;  $d_{ij}$  distance entre les atomes  $i$  et  $j$  et enfin  $R_{ij}$  un paramètre dépendant de la nature des atomes  $i$  et  $j$ . La valence individuelle de chaque atome a été contrainte à une valeur de 4 pour le tellure et de 3 pour le bismuth. Un terme supplémentaire a été ajouté au critère de minimisation  $\chi^2$  :

$$\chi^2 = \dots + \sum \frac{(1-f_\alpha)^2}{\sigma^2}$$

$f_\alpha$  représentant la proportion d'atomes  $\alpha$  possédant la coordinence ou la valence de liaisons requises et  $\sigma$  le paramètre de pondération des contraintes par rapport aux données.

<i>Paire atomique</i>	$R_{\min}^{\circ}$ (Å)	$R_{\max}^{coord}$ (Å)	$R_{\max}^{val}$ (Å)	<i>Coefficients de Faber-Ziman <math>\gamma_{\alpha\beta}</math></i>
Te-Te	3,08	-	-	0,04967
Te-O	1,68	2,44	3,1	0,27333
Te-Bi	3,16	-	-	0,07307
O-O	2,40	-	-	0,37602
Bi-O	2,08	-	3,1	0,20104
Bi-Bi	3,16	-	-	0,02687

*Tableau 8* : Distances minimales d'approches  $R_{\min}^{\circ}$ , distances maximales utilisées pour calculer la coordinence  $R_{\max}^{coord}$  et la somme des valences de liaisons  $R_{\max}^{val}$ , coefficients de Faber-Ziman neutronique pour chaque paire atomique du modèle de Monte-Carlo inverse.

Les coefficients de Faber-Ziman (ici dans le cas des neutrons) sont également fournis dans le *Tableau 8*. Ils représentent le poids de chaque fonction partielle dans le signal de diffusion (cf. chapitre I). Il est aisé de vérifier que les neutrons "sondent" ici plus particulièrement les paires cations-anions et anions-anions.

Peu de cycles ont été nécessaires pour obtenir un ajustement satisfaisant des fonctions  $S(Q)$  et  $G(r)$  expérimentales (moins d'un million de déplacements sur l'ensemble de la boîte de simulation). Une illustration est donnée sur la *Figure 64*. Comme nous pouvons le constater, les fonctions  $G(r)$  et  $S(Q)$  sont bien reproduites avec des contraintes structurales (coordinence et valence de liaison) satisfaites à plus de 90% (cf. *Tableau 9*).

<i>Type d'atome</i>	<i>Satisfaction des contraintes</i>		<i>Moyenne des valences individuelles</i>
	<i>Coordinence</i>	<i>Valence</i>	
Te	92%	90%	3,9
Bi	-	92%	2,9
O	91%	-	-

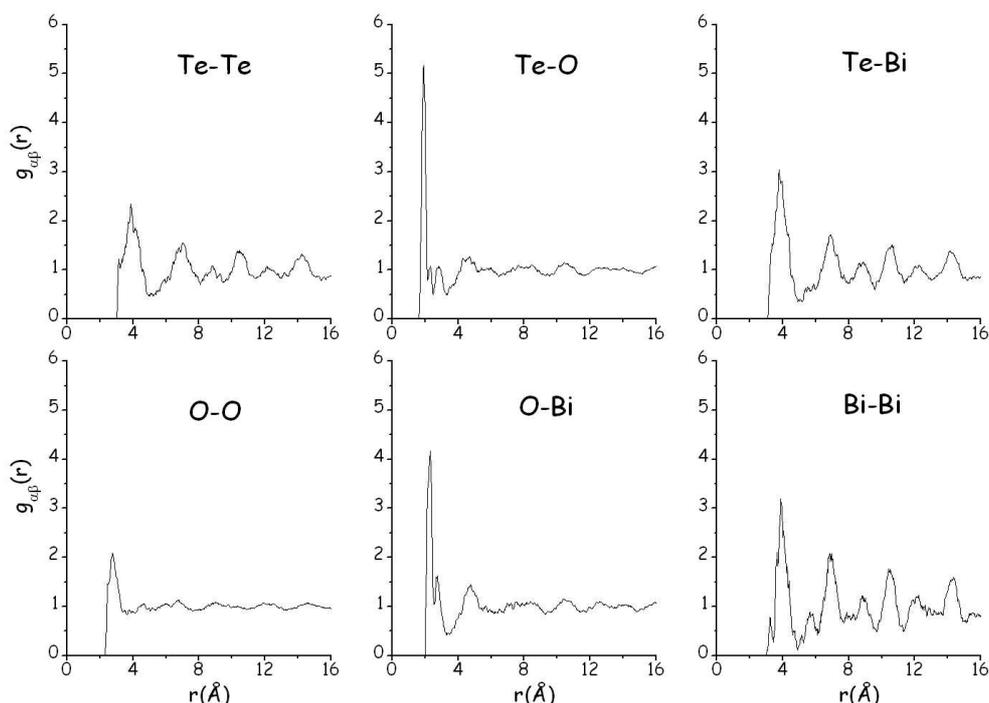
*Tableau 9* : Taux de satisfaction des contraintes appliquées au modèle Monte-Carlo de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$ .

L'ajustement n'est cependant pas parfait, en particulier le pré-pic vers  $1,5 \text{ \AA}^{-1}$  dans la fonction  $S(Q)$  n'est pas complètement reproduit. Ce pic indique qu'une surstructure de symétrie plus

basse commence à apparaître et comme nous le verrons par la suite, il s'agit d'un réseau orthorhombique qui est déjà plus ou moins formé dans les phases désordonnées cubiques.

Quoiqu'il en soit, la configuration affinée est donc physiquement et chimiquement réaliste et cohérente avec les données neutroniques expérimentales. Nous pouvons alors l'utiliser avec confiance pour la suite de nos investigations.

Les fonctions de paires partielles obtenues avec ce modèle sont représentées *Figure 65*.

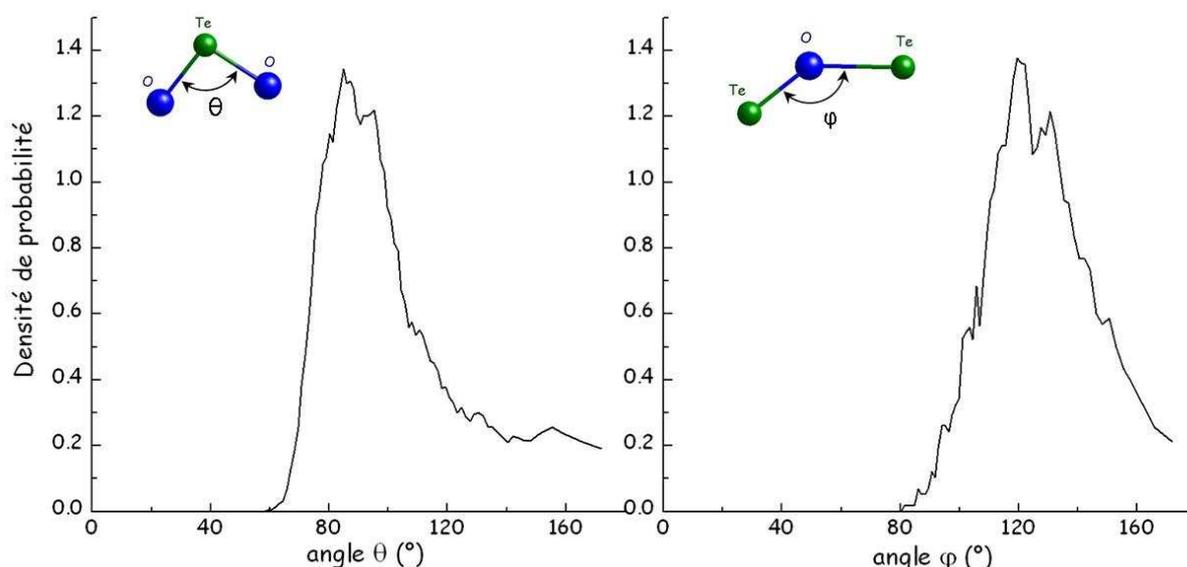


*Figure 65* : Fonctions de corrélations de paires partielles extraites du modèle structural de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$  obtenu par la méthode de Monte-Carlo inverse.

Nous constatons tout d'abord que les pics des fonctions de corrélations cations-cations (Te-Te, Te-Bi et Bi-Bi) sont plutôt bien résolus signifiant que les cations forment un réseau cubique à faces centrées relativement bien défini. La fonction de corrélation partielle O-O présente quant à elle un seul pic vers 2,8 Å (distances O-O dans les polyèdres  $TeO_4$  ou  $TeO_3$ ) au-delà duquel elle est pratiquement plate. Le sous-réseau anionique est donc presque complètement désordonné, l'oxygène n'étant organisé qu'à l'échelle des polyèdres de coordination. La présence de fragments  $TeO_4$  et  $TeO_3$  est confirmée avec les fonctions partielles cation-anion qui présentent des pics fins et intenses dans les basses régions de  $r$ . En effet, les deux fonctions Te-O et Bi-O présentent un premier pic fin à 1,9 Å et 2,4 Å

respectivement puis des oscillations de faibles amplitudes au-delà de 6 Å. Ainsi, il n'y a pas dans cette structure de désordre significatif dans les longueurs de corrélations Te-O et Bi-O de la première sphère de coordinence.

La *Figure 66* présente la distribution des angles des liaisons de valence O-Te-O. Ces angles ont été calculés à l'aide d'un programme fourni avec le programme RMCPOW. Nous pouvons constater un large pic centré autour de 90° indiquant que les polyèdres sont déformés, ce qui est cohérent avec les bandes larges des spectres Raman. Notons que la simulation de cette structure, dans laquelle aucune contrainte sur les angles n'a été considérée, n'a pas engendrée de fragments O-Te-O et Te-O-Te linéaires.



*Figure 66* : Distribution des angles des liaisons de valence O-Te-O et Te-O-Te extraites du modèle structural de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\beta$  obtenu par la méthode de Monte-Carlo inverse.

Les angles O-Te-O observés sont proches de ceux présents dans les polyèdres  $TeO_3$  et  $TeO_4$  de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\alpha$  et des différentes variétés polymorphiques de dioxyde de tellure. Habituellement, dans les groupements  $TeO_3$  ils varient de 85° à 100° et dans les groupements  $TeO_4$  ils valent environ 96° (pour les atomes d'oxygène équatoriaux) et 178° (pour les atomes d'oxygène axiaux).

Il était illusoire d'extraire précisément du modèle des proportions de polyèdres  $TeO_3$  et  $TeO_4$  significatives dans la mesure où la distribution des distances Te-O est assez continue et donc que la coordinence du tellure dépend du rayon de coupure choisi. Par exemple, en se basant sur les distances Te-O des polyèdres présents dans la structure de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\alpha$  (pour

un rayon de coupure de 2,4 Å), autant de polyèdres  $\text{TeO}_3$  que de  $\text{TeO}_4$  sont détectés. Enfin, pour le bismuth, nous relevons 20 % de coordinence 8, 50 % de coordinence 7 et 22 % de coordinence 6 puis une petite quantité en coordinences moins réalistes ( $< 6$ ). Dans la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$ , le bismuth possède clairement 7 ou 8 atomes d'oxygène dans son environnement le plus proche.

En plus de l'ordre local, il est intéressant de comprendre comment les entités  $\text{TeO}_4$  /  $\text{TeO}_3$  s'enchaînent dans la structure. Ce type d'informations peut être obtenu en analysant les angles des liaisons Te-O-Te. Les résultats sont présentés également sur la *Figure 66*. Nous constatons un large pic centré cette fois autour de  $120^\circ$ . Ces valeurs sont bien différentes des angles entre  $140^\circ$  et  $144^\circ$ , observés dans la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$ . En effet, dans la phase monoclinique, les polyèdres  $\text{TeO}_3$  et  $\text{TeO}_4$  interconnectés (au sein des feuillets) forment, comme dans la variété  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ , des chaînes sinusoïdales planes infinies (cf. chapitre V, *Figure 51*). Les connections entre polyèdres s'apparentent plus ici à celles observées par exemple dans la variété polymorphique  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  (entre  $125^\circ$  et  $135^\circ$ ). Nous pouvons donc supposer que les chaînes sinusoïdales présentes dans la structure de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$  n'existent pas dans la structure de la phase étudiée. Ce résultat est cohérent avec la diffusion Raman qui a montré que les groupements  $\text{Te}_2\text{O}_5$  (qui constituent ces chaînes) n'existent pas. Nous pouvons comprendre que la répartition aléatoire des atomes de bismuth ne permet pas à ces chaînes d'exister étant donné que pour ce faire, ils doivent être ségrégués dans des feuillets.

Enfin, nous avons inspecté "graphiquement" quelques caractéristiques du modèle structural. Nous avons remarqué la présence de longues chaînes ramifiées, d'anneaux et quelques fois de ponts doubles  $\text{Te}\langle\text{O}\rangle\text{Te}$ . Les anneaux sont des fragments structuraux constitués de  $n$  atomes de tellure ( $n \geq 3$ ) reliés entre eux par des atomes d'oxygène. Ils sont fréquemment proposés dans la structure des verres de tellurites comme par exemple les verres de tellurites de sodium [119]. Nous avons reportés sur la *Figure 67* la distribution de ces anneaux selon le nombre d'atomes de tellure qui les constituent. Les plus nombreux sont les anneaux triples puis viennent ensuite ceux à 4, 5, 6, ... atomes de tellure avec une population décroissante.

Même s'il n'est pas évident que tous ces détails structuraux soient réellement présents dans la structure, nous pouvons raisonnablement supposer que son ordre à moyenne distance est très différent de celui de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$  et sans doute beaucoup plus proche de celui observé dans les verres.

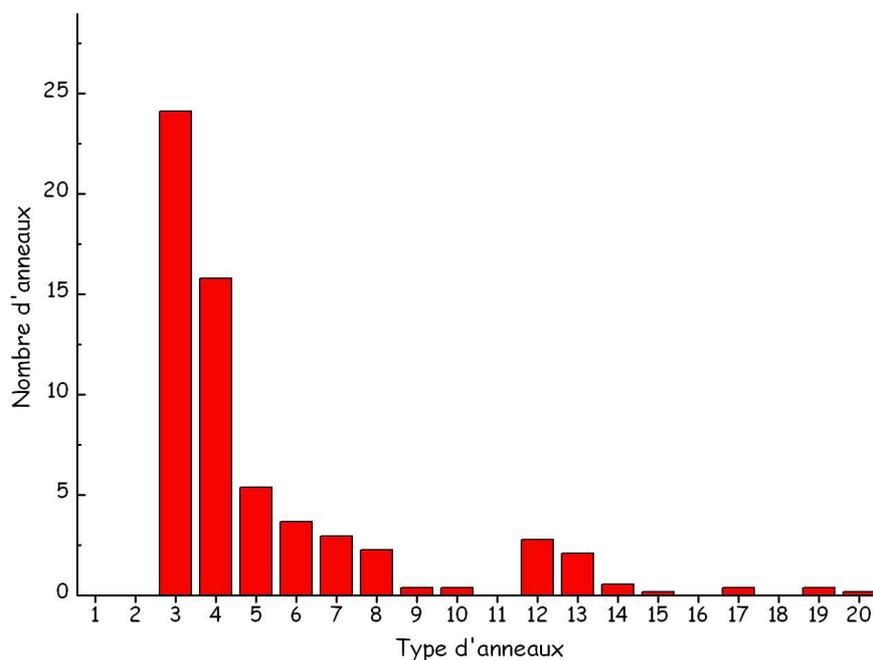
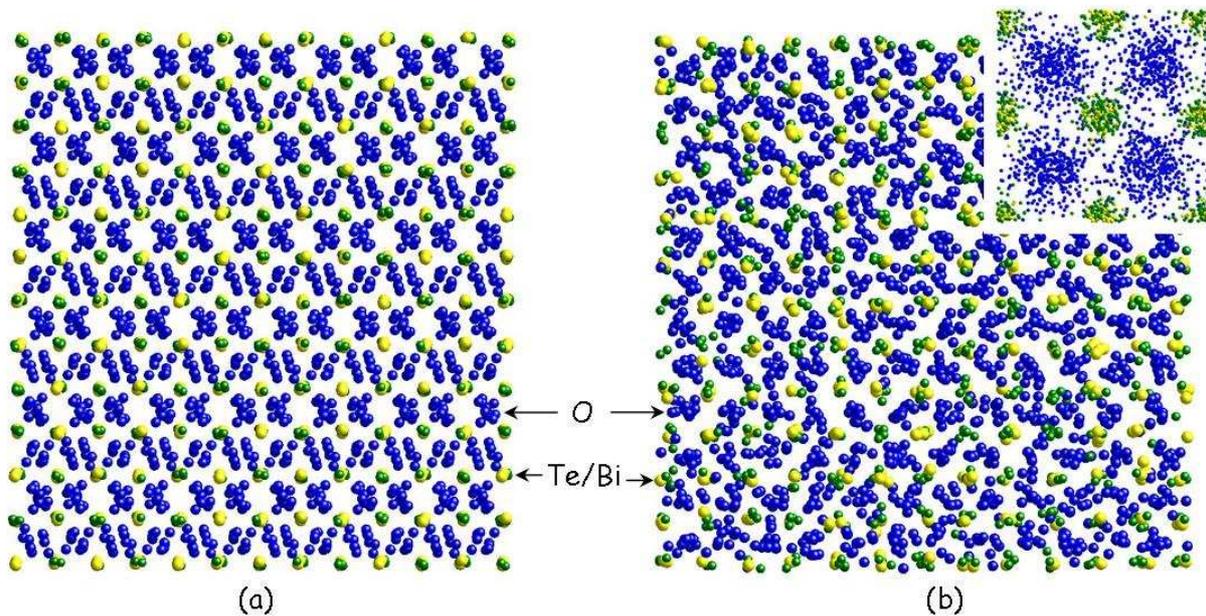


Figure 67 : Distribution du nombre d'anneaux selon leur type (nombre d'atomes de tellure les constituant).

L'ensemble des informations collectées indiquent donc que la structure est constituée de fragments  $TeO_4$ ,  $TeO_3$ . Les fragments  $TeO_4$  sont connectés afin de former des chaînes ramifiées ou des anneaux mais ne forment pas les chaînes sinusoïdales observées dans la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$ . Il n'existe pas non plus d'entités  $Te_2O_5$ . Le sous-réseau d'oxygène est presque complètement désordonné alors que le réseau cationique l'est beaucoup moins. Contrairement au modèle "antiglass" défini par Trömel qui définit la structure comme possédant un ordre à longue distance et pas d'ordre à courte distance, l'ordre local est ici bien présent (bien qu'imparfait) dans un réseau cationique relativement bien formé. L'ordre à moyenne distance (au-delà du premier polyèdre de coordination) est quant à lui quasi-inexistant.

Pour finir nous avons représenté sur la Figure 68 les boîtes de simulation initiale et résultante en projection suivant l'axe z. Nous retrouvons un réseau cubique à faces centrées cationique plutôt bien ordonné. La structure moyenne (toutes les sous-mailles fluorines projetées sur une seule) y est également représentée et nous retrouvons un désordre des atomes d'oxygène bien plus important que celui des cations.



*Figure 68 : Projection le long de l'axe z de la structure de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\alpha}$  (a) et du modèle structural de la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\beta}$  obtenu par la méthode de Monte-Carlo inverse (b). La structure moyenne est incrustée en haut à droite.*

### VI.1.3. Analyse de l'élargissement des raies de diffraction

Le désordre de déplacement présent dans la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11-\beta}$ , que nous avons décrit jusqu'ici, est implicitement un désordre dit de premier type. Dans ce cas, le réseau cristallin est en moyenne parfaitement défini sur de très grandes distances, les atomes étant déplacés par rapport aux nœuds d'un réseau parfait avec une densité de probabilité (nulle en moyenne) identique pour tous les nœuds du réseau. Ce type de désordre a pour effet, comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, d'atténuer les intensités intégrées des raies de diffraction aux grandes valeurs de  $Q$  (à travers le facteur de déplacement) et d'augmenter l'intensité du fond diffus. En revanche, les largeurs des raies de diffraction ne sont pas affectées.

Il existe un autre type de désordre, appelé désordre de second type, pour lequel les déplacements atomiques sont tels que même en moyenne, le réseau cristallin est distordu de façon non uniforme. Il finit par perdre sa cohérence sur des distances plus ou moins grandes. Dans ce cas, les raies de diffraction ne perdent pas d'intensité intégrée mais s'élargissent d'autant plus que les distorsions de réseau sont importantes. A cette cause d'élargissement

structural des raies s'ajoute celle due à la dimension finie, généralement inférieure à quelques centaines de nanomètres, des cristaux (encore appelés cristallites ou domaines cohérents) constituant l'échantillon. Ces phénomènes bien connus, englobés sous les termes d'effets de taille de grains et de microdéformations, ont été (et sont encore) largement étudiés dans la littérature [16, 120].

L'objet de ce paragraphe est d'analyser l'élargissement structural des raies de diffraction sur poudre de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}-\beta$ , afin d'évaluer le degré d'imperfection du réseau cristallin. La littérature étant abondante sur ce sujet, nous ne présenterons les notions nécessaires à la compréhension qu'au fur et à mesure du texte.

Toutes les données ont été enregistrées sur le montage décrit au chapitre IV qui est muni d'un détecteur courbe à localisation et d'un échantillon plan irradié en réflexion asymétrique (cf. *Figure 37*). Ce montage a l'avantage de posséder une bonne résolution angulaire et de collecter les données simultanément sur  $90^\circ$ , ce qui permet d'obtenir dans notre cas une bonne statistique de comptage avec des temps de pose raisonnables. Ce dernier point est particulièrement intéressant car les intensités des pics de Bragg de nos phases sont très faibles au-delà de  $2\theta = 100^\circ$ . Les temps de pose nécessaires ont été de l'ordre de quatre jours. Notons que le détecteur ne couvrant que  $90^\circ$ , l'acquisition des données a été effectuée en deux fois avec deux positions de détecteur (faibles et grands angles). Les données des deux diagrammes obtenus ont été traitées séparément et les largeurs de raies obtenues ont été moyennées dans la zone de recouvrement de l'acquisition.

Il est bien connu que l'instrument élargit également les raies de diffraction, le profil des raies expérimentales étant décrit comme la convolution des effets structuraux et instrumentaux [120]. Afin d'éliminer sa contribution, le profil instrumental doit donc être préalablement mesuré sur l'ensemble du domaine angulaire couvert par les raies de diffraction de l'échantillon étudié. Cette mesure est généralement réalisée en utilisant un échantillon présentant peu d'imperfections structurales. Nous avons utilisé l'hexaborure de lanthane ( $LaB_6$ ) standard distribué à cet effet par le National Institute of Standards and Technology (NIST).

La modélisation des profils de raies de diffraction a été effectuée en utilisant des fonctions de Voigt. La fonction de Voigt, introduite par Langford [121] dans le domaine de l'élargissement

des raies de diffraction, est très utilisée. Elle est définie comme la convolution d'une fonction Gaussienne et d'une fonction Lorentzienne, son profil est donc symétrique. Si  $\beta_G$  et  $\beta_L$  sont respectivement les largeurs intégrales (c'est à dire l'aire du pic divisé par sa hauteur) des fonctions Gaussienne et Lorentzienne, la largeur intégrale de la fonction de Voigt est alors donnée par la relation :

$$\beta = \frac{\beta_G e^{-k^2}}{1 - \text{erf}(k)} \text{ avec } k = \frac{\beta_L}{\sqrt{\pi} \beta_G}$$

Cette fonction a permis de reproduire correctement les profils structuraux de nos échantillons. Le profil instrumental est généralement plus complexe à modéliser car il contient un grand nombre de contributions [122]. Sa modélisation a nécessité l'utilisation complémentaire de la fonction de Finger-Cox-Jephcoat [123]. Cette dernière rend compte des effets de la divergence axiale des faisceaux diffractés. Convolué avec la fonction de Voigt elle a permis de modéliser correctement la dissymétrie observée pour les raies instrumentales. La convolution de deux fonctions de Voigt étant également une fonction de Voigt, la convolution du profil instrumental avec le profil structural est effectuée analytiquement sur les largeurs intégrales à l'aide des relations suivantes :

$$\begin{aligned} \beta_L &= \beta_L^I + \beta_L^S \\ \beta_G^2 &= \beta_G^{I^2} + \beta_G^{S^2} \end{aligned}$$

où les indices ( $I$ ) et ( $S$ ) représentent respectivement les contributions de l'instrument et de l'échantillon. Rappelons pour finir que le profil ainsi défini est ajouté à 12 autres profils identiques mais d'intensités et de positions différentes afin de prendre en compte la dissymétrie des raies due aux variations de concentration (cf. paragraphe IV.1.4). L'ajustement de ce modèle aux données expérimentales a été effectué par la méthode des moindres carrés avec le logiciel PEAKOC [124].

La *Figure 69* présente quelques résultats de l'ajustement des raies expérimentales. Comme nous pouvons le constater, l'accord est plutôt bon. Notons que certaines figures de mérite (GofF) sont médiocres. Cela s'explique en partie par la très bonne statistique de comptage de certaines raies (plusieurs centaines de milliers de coups). En outre

l'élargissement propre à l'échantillon est purement Lorentzien, les largeurs gaussiennes  $\beta_G^S$  affinées étant systématiquement nulles pour l'ensemble des raies modélisées.

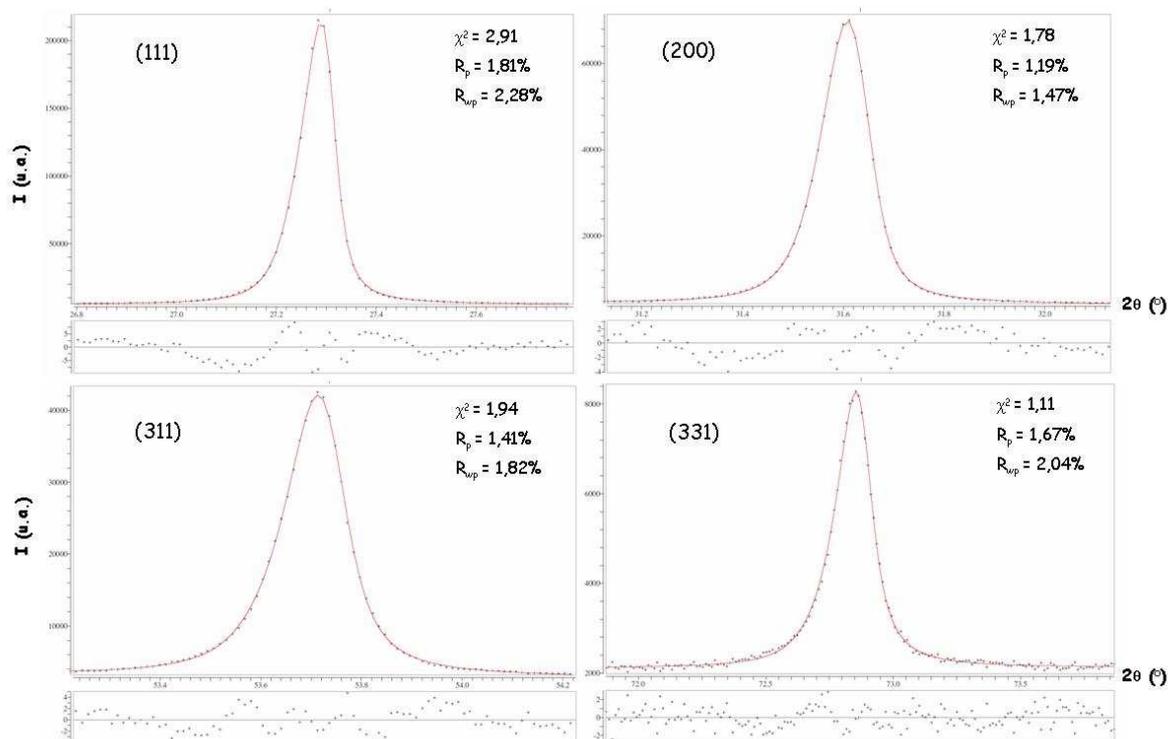


Figure 69 : Ajustements de quelques raies de Bragg du diagramme de diffraction des rayons X de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\beta$ . Sur chaque diagramme, la courbe inférieure représente la différence entre les points calculés et les valeurs mesurées.

Sur la Figure 70 sont reportées les largeurs (sans la contribution de l'effet de la divergence axiale) de l'instrument (obtenues avec le  $LaB_6$ ) et de l'échantillon (c'est à dire la largeur des 13 pics individuels constituant le profil total) en fonction de l'angle  $2\theta$ . Les largeurs Gaussiennes et Lorentziennes instrumentales ainsi que les polynômes de régression (de degré 4) nécessaires à la détermination des largeurs instrumentales à la position des raies de l'échantillon, sont également tracées sur cette figure. Ce tracé montre clairement qu'il existe un élargissement (structural) intrinsèque à l'échantillon. Il révèle en outre une anisotropie sensible de cet élargissement structural (supérieure à l'erreur expérimentale).

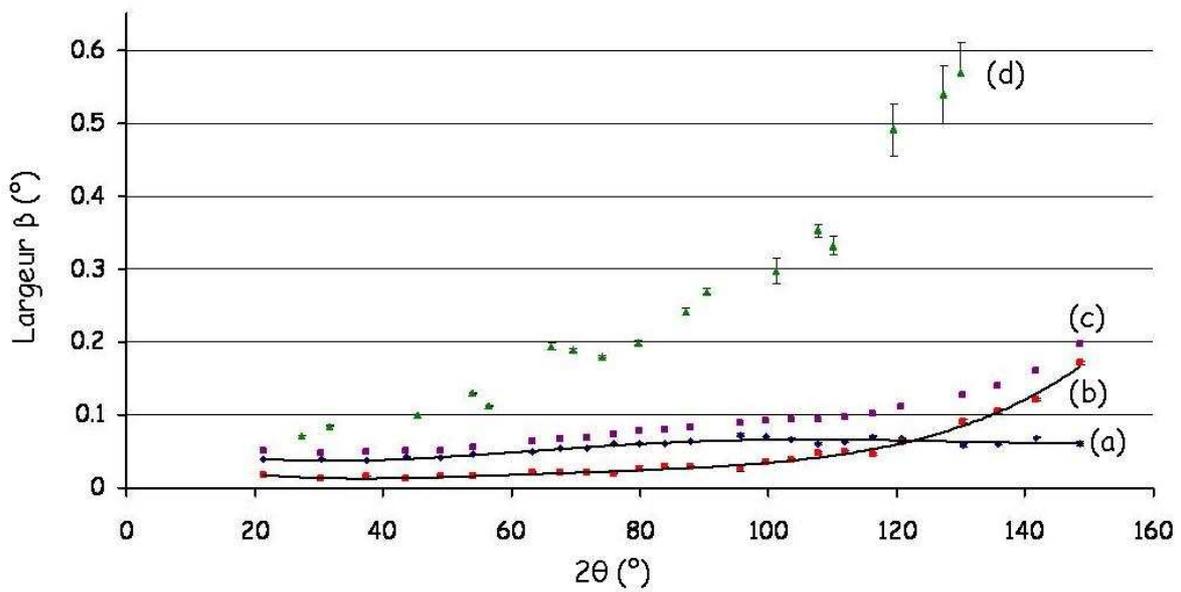


Figure 70 : Tracé des largeurs des raies de diffraction de l'instrument Gaussiennes (a), Lorentziennes (b) et totale (c) ainsi que celles de l'échantillon (d) en fonction de l'angle  $2\theta$ .

Nous avons reporté sur la *Figure 71* le tracé de Williamson-Hall [125] de l'échantillon. Ce tracé représente l'évolution des élargissements structuraux exprimés en unité du réseau réciproque  $\beta_{pur}^* = \beta^S \cos \theta / \lambda$  en fonction de  $d^* = Q/2\pi$ . Il constitue un moyen qualitatif simple pour séparer la part de l'élargissement due à la taille des cristallites de celle due aux distorsions de réseau. Cette séparation est fondée sur le fait que pour une famille de plans réticulaires donnée, l'élargissement de taille ne dépend pas de l'ordre de réflexion (c'est-à-dire de  $d^*$ ) alors que les microdéformations en dépendent. Plus précisément dans le cadre de la théorie de l'élargissement développée par Wilson [120],  $\beta_{pur}^*(taille) = 1/T$  et  $\beta_{pur}^*(microdeformations) = (\eta/2)d^*$ , où  $T$  et  $\eta$  représentent respectivement une mesure de la taille et des microdéformations dans la direction perpendiculaire aux plans réticulaires considérés. Lorsque l'élargissement des raies est anisotrope, comme dans le cas présent, la séparation des effets nécessite la mesure des largeurs d'ordres multiples de réflexions d'une même famille de plans.

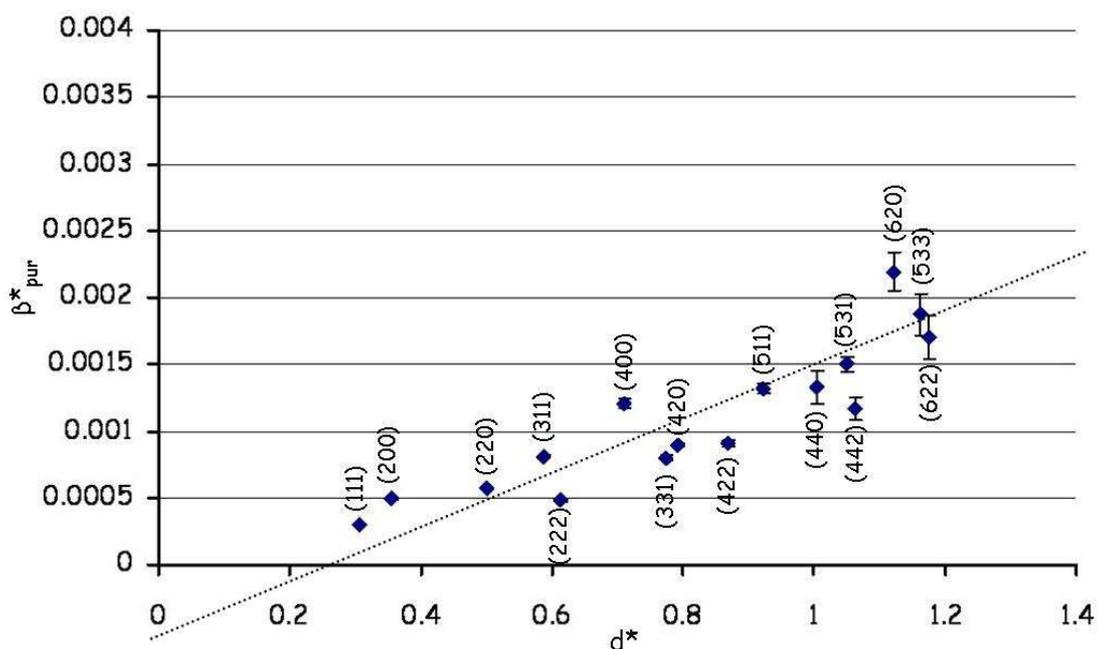


Figure 71 : Tracé de Williamson Hall pour la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$ . La droite de régression est représentée en pointillés.

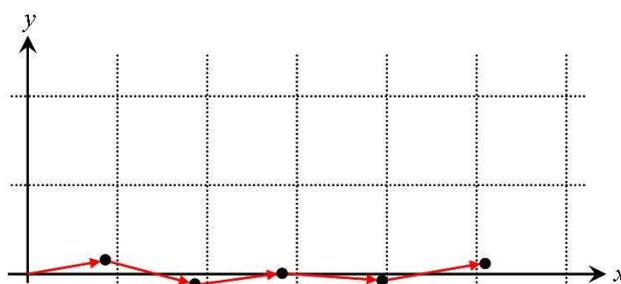
Comme nous pouvons le constater sur la *Figure 71*, le tracé n'est pas horizontal (c'est-à-dire que  $\beta^*$  dépend de  $d^*$ ) indiquant la présence de microdéformations. Nous retrouvons en outre l'anisotropie d'élargissement signalée précédemment. Cependant, il est également clair que l'ordonnée à l'origine de ce tracé (ou plutôt les ordonnées à l'origine si nous considérons les droites joignant deux ordres de réflexion d'une même famille de plans) est négative, ce qui correspond au cas irréaliste d'une taille moyenne de cristallites négative. Ce résultat est d'autant plus surprenant que les largeurs sont mesurées avec une bonne précision et que les élargissements structuraux sont Lorentziens. En effet, dans ce cas, la taille (apparente) moyenne des cristallites est exactement donnée par l'ordonnée à l'origine du tracé car les contributions de taille et de microdéformation sur la largeur des raies s'ajoutent.

Ce résultat inhabituel est obtenu quelles que soient les compositions étudiées comme nous allons le voir par la suite. Il est même encore plus marqué pour les phases de compositions plus riches en tellure. Il semble indiquer que le cadre de la théorie de Wilson sur l'élargissement des raies dû aux microdéformations (élargissement linéaire avec  $d^*$ ) n'est pas applicable ici. En fait, ce genre de résultat est fréquemment rencontré lors de l'analyse de la largeur des raies des matériaux polymères organiques [126]. Il correspond au fait que l'élargissement structural évolue quadratiquement (et non linéairement) avec  $d^*$ . Il a été

nettement moins reporté dans le cas de matériaux inorganiques. Citons cependant le cas de l'étude de ferrites de manganèse par Cervinka *et al.* [127]. Une des théories de l'élargissement qui permet de rendre compte de ce comportement est la théorie du paracristal développée par Hosemann *et al* [128, 129]. C'est dans ce cadre que nous allons nous placer pour analyser quantitativement l'élargissement structural présent dans nos phases. Notons que bien qu'il soit difficile dans notre cas de montrer que l'élargissement structural est effectivement proportionnel à  $d^{*2}$ , du fait que peu d'ordres de réflexion soient mesurables, la théorie des distorsions paracrystallines à l'avantage de donner ici des résultats cohérents. Elle rend compte également des autres particularités observées, à savoir l'anisotropie de l'élargissement et l'élargissement essentiellement Lorentzien.

### VI.1.3.1. Modèle du paracristal idéal

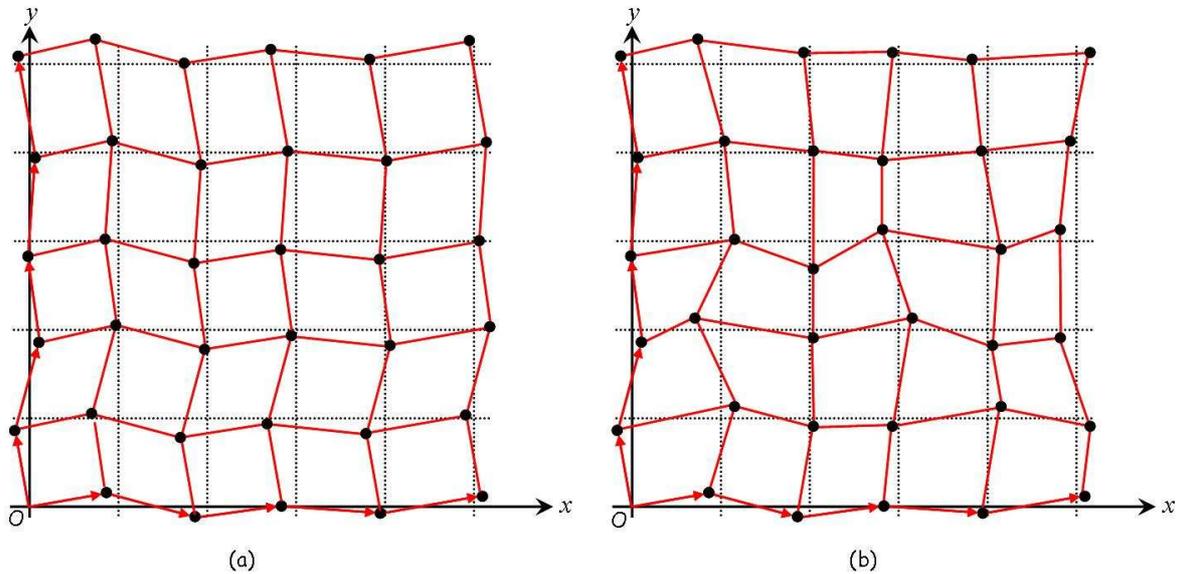
Dans le modèle du paracristal, les vecteurs de translation  $\vec{a}_i$  ( $i=1..3$ ) définissant la maille sont autorisés à varier aléatoirement en longueur et en direction. La loi de probabilité définissant ces variations est la même pour toutes les mailles. Le réseau paracrystallin est donc construit de manière séquentielle (un nœud à la fois) par déplacements aléatoires d'un nœud à un nœud voisin. Les distorsions de réseau sont par conséquent cumulatives et entraînent, à partir d'une certaine distance, la perte de cohérence du réseau. Ce modèle est bien défini à une seule dimension. Un exemple est donné sur la *Figure 72*.



*Figure 72* : Représentation des variations en norme et en direction des vecteurs de translation du réseau paracrystallin unidimensionnel idéal (le réseau en pointillé est un réseau périodique pour comparaison).

Son extension à plusieurs dimensions pose de nombreux problèmes statistiques non résolus à ce jour [130]. Ces difficultés ont été contournées par Hosemann en introduisant la notion de paracristal idéal tridimensionnel construit en convoluant trois réseaux paracrystallins monodimensionnels. La particularité de ce modèle est que les mailles gardent alors une forme parallélépipédique et que l'élargissement structural des raies est anisotrope. Une illustration

bidimensionnelle est donnée sur la *Figure 73* : le réseau du paracristal idéal est formé de parallélogrammes alors que celui du paracristal "réel" ne l'est pas.



*Figure 73* : Représentation schématique d'un réseau paracrystallin bidimensionnel idéal (a) et réel (b).

Dans ce cadre, l'élargissement structural des raies est Lorentzien avec des largeurs intégrales données par [128-131] :

$$\beta^* = \pi^2 d_{HKL} g_{HKL}^2 d^{*2}$$

où  $d_{HKL}$  est la distance inter-réticulaire de la famille de plans d'indices  $(HKL)$  (les indices  $H$ ,  $K$  et  $L$  sont premiers entre eux) et  $g_{HKL}$  est défini par :

$$g_{HKL} = \frac{\sqrt{d_{HKL}^2 - \overline{d_{HKL}^2}}}{d_{HKL}}$$

Ce dernier terme correspond aux fluctuations quadratiques moyennes relatives des distances entre plans d'une même famille. Ces fluctuations sont évidemment dépendantes des fluctuations des vecteurs de base  $\vec{a}_i$  du réseau. Dans le cas d'une métrique de réseau orthogonale,  $g_{HKL}$  peut s'exprimer à l'aide des neuf composantes notées  $\Delta^2_{ij}$  (cf *Figure 74*) représentant les fluctuations quadratiques moyennes des trois vecteurs de base dans les trois directions de l'espace.

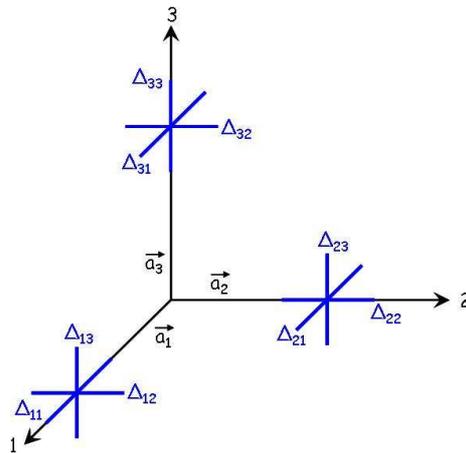


Figure 74 : Fluctuations statistiques  $\Delta_{ij}$  des vecteurs unitaires dans un réseau paracrystallin orthogonal. L'indice  $i$  désigne le vecteur concerné et l'indice  $j$  la direction de la fluctuation.

L'élargissement des raies peut également s'écrire :

$$\beta^* = \frac{\pi^2}{a^3} \Delta^2 x_a (h^2 + k^2 + l^2)$$

où  $\Delta^2 x_a = \frac{a^2 g_{HKL}^2}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}$  et  $a$  est le paramètre de maille.

Pour une structure cubique, ce qui est le cas ici, la symétrie impose les conditions  $\Delta^2_{11} = \Delta^2_{22} = \Delta^2_{33} = \alpha^2$  et  $\Delta^2_{ij} = \beta^2$  pour  $i \neq j$ . Les fluctuations des vecteurs de base sont donc représentées par deux paramètres ( $\alpha^2$  et  $\beta^2$ ) seulement. La Figure 75 illustre la géométrie des fluctuations possibles des vecteurs unitaires pour trois cas limites ((a) :  $\alpha^2 \gg \beta^2$ , (b) :  $\alpha^2 \ll \beta^2$ , (c) :  $\alpha^2 = \beta^2$ ).

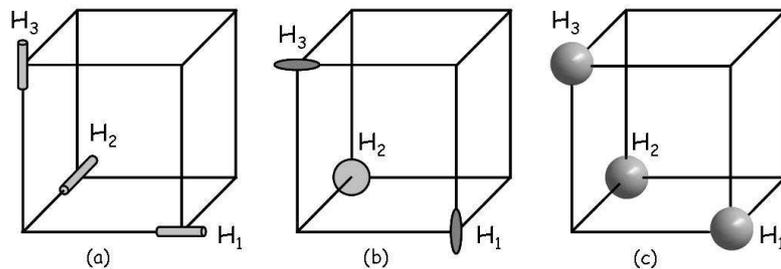
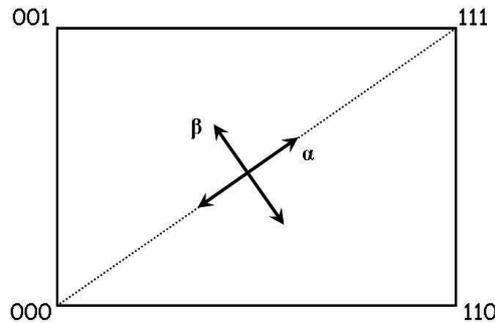


Figure 75 : Forme des fonctions de densité de probabilité  $H_i$  ( $i=1..3$ ) définissant les fluctuations statistiques des vecteurs de base  $\vec{a}_i$  pour trois cas limites : (a) : forme cylindrique, (b) : forme discale, (c) : forme sphérique.

L'analyse des élargissements reportés sur la *Figure 77* montre que les élargissements les plus faibles sont mesurés pour les familles de plans ( $hhh$ ), alors que les élargissements les plus importants sont mesurés pour les familles de plans ( $h00$ ). Les élargissements correspondant aux autres familles de plans se trouvent à des valeurs intermédiaires. Pour rendre compte de ces observations avec le modèle paracristallin, il est nécessaire de considérer que les fluctuations des différentes distances inter-réticulaires ne sont pas fixées par les fluctuations des vecteurs de base mais plutôt par celles des plans ( $III$ ). Ceci est cohérent avec le fait que dans notre structure, qui possède un réseau cubique à faces centrées de cations, les plans directement en contacts ne sont pas les plans ( $100$ ) mais plutôt les plans ( $111$ ).

En définissant cette fois les paramètres  $\alpha^2$  et  $\beta^2$  comme respectivement les fluctuations quadratiques moyennes des positions atomiques dans la direction  $[111]$ , c'est à dire perpendiculaire aux plans ( $111$ ), et dans les directions parallèles aux plans ( $111$ ) (cf. *Figure 76*), il vient :

$$\Delta^2 x_a = \frac{2}{3} \alpha^2 (H + K + L)^{\frac{3}{2}} + 2\beta^2 \left( \frac{(H^3 + K^3 + L^3)(H + K + L)}{H^2 + K^2 + L^2} - \frac{(H + K + L)^{\frac{3}{2}}}{3} \right).$$



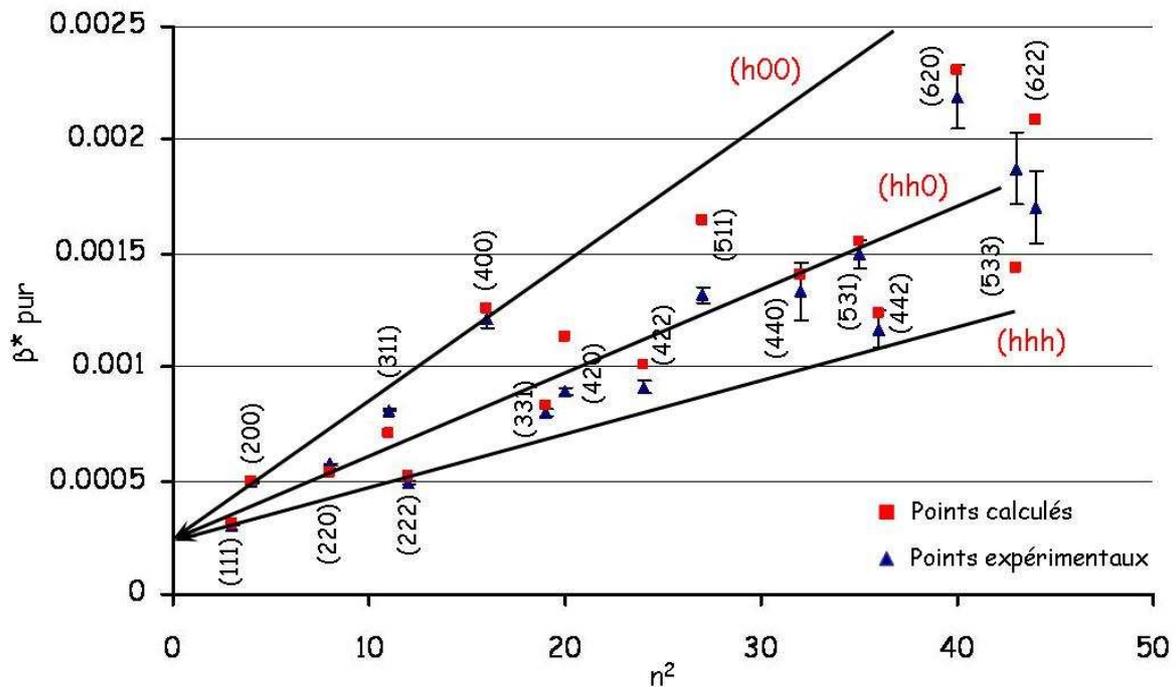
*Figure 76* : Représentation des paramètres des fluctuations  $\alpha$  et  $\beta$  utilisés dans cette étude.

Finalement, en tenant compte de l'effet de taille de grains et en supposant que le profil de raie associé est Lorentzien (ce qui est raisonnable dans notre cas car les profils structuraux sont majoritairement Lorentziens), l'élargissement structural total peut s'écrire :

$$\beta^* = \frac{1}{T} + \frac{\pi^2}{a^3} \Delta^2 x_a (h^2 + k^2 + l^2)$$

VI.1.3.2. Résultats

Nous avons reporté sur la *Figure 77* les valeurs  $\beta^*$  mesurées et calculées en fonction de  $n^2 = (h^2 + k^2 + l^2)$ . Les valeurs calculées ont été obtenues en affinant par la méthode des moindres carrés les paramètres de notre modèle, à savoir  $T$ ,  $\alpha^2$  et  $\beta^2$ . Nous constatons que le modèle reproduit relativement bien les données expérimentales. L'anisotropie d'élargissement est en particulier très bien expliquée. Les droites reliant les largeurs des ordres multiples de réflexion sur une même famille sont également représentées. Elles convergent toutes vers la même ordonnée à l'origine (positive) montrant que la taille des cristallites est en moyenne isotrope.



*Figure 77* : Tracé des largeurs pures expérimentales de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\beta$  et des largeurs calculées avec le modèle du paracristal.

Les valeurs affinées sont  $\alpha = 0,01895$ ,  $\beta = 0,02614$  et  $T = 410$  nm. Le réseau réticulaire de cette phase perd donc sa cohérence au-delà de 400 nm, ce qui n'est pas vraiment faible au regard du fort désordre de déplacement atomique (de premier type) relaté dans le paragraphe précédent. Les distorsions du réseau peuvent également être décrites par des fluctuations des distances entre plans ( $111$ ) ainsi que des légers glissements parallèlement aux plans ( $111$ ).

Pour finir, nous avons considéré une relation empirique établit à partir d'un grand nombre de cas expérimentaux présentant des élargissements de raies de nature paracristalline. Celle-ci

relie la dimension moyenne des cristallites mesurée dans une direction  $hkl$  avec le paramètre de déformation  $g_{HKL}$  selon [129] :

$$\sqrt{N_{hkl}} \cdot g_{hkl} = \alpha^*$$

où  $N_{hkl}=T/d_{hkl}$  est le nombre de plans ( $hkl$ ) constituant le cristal dans la direction  $[hkl]$  et  $\alpha^*$  le paramètre déterminé empiriquement. Sa valeur se situe entre 0,1 et 0,2 avec une valeur moyenne de 0,14. Il caractérise le fait que plus les fluctuations de distances inter-réticulaires sont importantes moins le réseau va pouvoir se former à longue distance. En ce qui concerne cette analyse nous avons obtenu une valeur de 0,16. Cette relation empirique est donc également vérifiée ici, ce qui conforte la cohérence de nos résultats.

#### VI.1.4. Transformation $\beta \rightarrow \alpha$

Nous proposons dans ce paragraphe d'apporter des informations supplémentaires quant aux étapes de la transformation de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}-\beta$  vers la phase  $Bi_2Te_4O_{11}-\alpha$  à l'aide de la diffusion Raman en température. Les informations reportées dans la littérature révèlent une mise en ordre des cations le long de la direction  $[111]$  de la maille cubique aboutissant à la séparation en deux couches de composition  $Te_2O_4$  et  $Bi_2Te_2O_7$  [60].

La *Figure 78* présente l'évolution des spectres Raman avec la température. Aucune différence n'est observée entre les spectres enregistrés aux différentes températures de palier jusqu'à 410°C. A cette température nous observons l'apparition de bandes à 270  $cm^{-1}$ , 298  $cm^{-1}$ , 380  $cm^{-1}$  et 642  $cm^{-1}$ . Toutes ces bandes voient leurs intensités s'affiner jusqu'à 450°C (température correspondant au maximum du pic exothermique de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  dans la courbe DSC, cf. paragraphe IV.2.1., *Figure 35*), température à partir de laquelle le phénomène semble ne plus évoluer. Nous avons également reporté le spectre de la phase stable  $Bi_2Te_4O_{11}-\alpha$  enregistré après retour à la température ambiante.

La bande à 298  $cm^{-1}$  correspond à la vibration symétrique des ponts Te-O-Te des pyrogroupe  $Te_2O_5$  identifiés lors de l'étude préliminaire de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}-\alpha$  (cf. chapitre V). La bande à 642  $cm^{-1}$  est attribuée à la vibration des liaisons terminales du groupement  $Te_2O_5$  et celle à 726  $cm^{-1}$  à la pulsation synchrone des pyramides. Enfin les deux autres bandes situées à 270  $cm^{-1}$  et 380  $cm^{-1}$  correspondent aux déformations angulaires des pyramides  $TeO_3$ . L'apparition de la bande à 298  $cm^{-1}$  signifie que les ponts Te-O-Te des entités  $Te_2O_5$  se

forment dans la structure. La diminution de l'intensité relative de la bande à  $726\text{ cm}^{-1}$  par rapport à celle à  $642\text{ cm}^{-1}$  suppose que le nombre de pyramides  $TeO_3$  diminue et que le nombre de pyrogroupe  $Te_2O_5$  augmente.

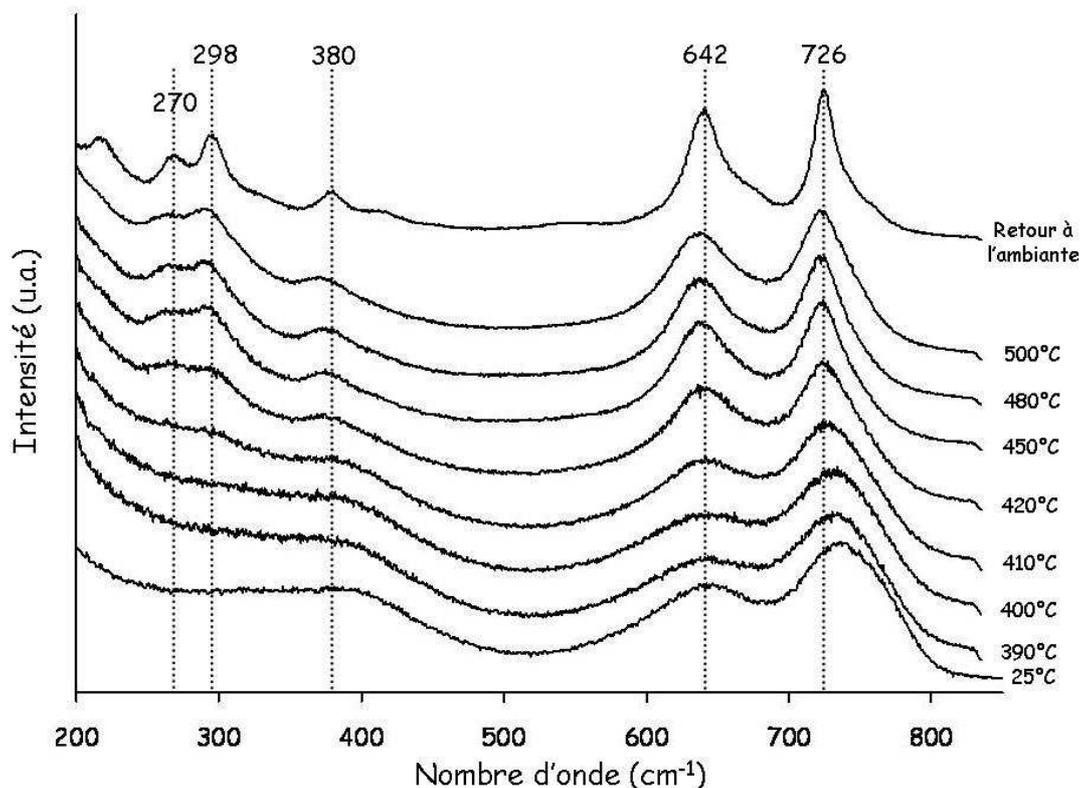


Figure 78 : Empilement des spectres de diffusion Raman de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$  en fonction de la température.

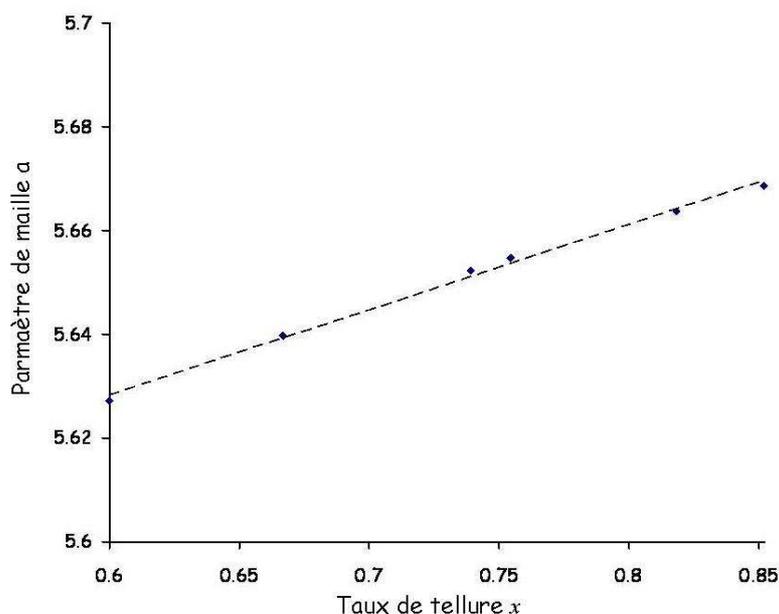
Selon notre approche concernant les fragments structuraux constituant les structures tellurites, nous sommes ici dans le cas  $n > k$  avec un cation faible (cf. chapitre III). Le nombre d'atomes d'oxygène n'étant pas suffisant pour saturer toutes les molécules  $TeO_2$  afin de les transformer en ortho-anions  $[TeO_3]^{2-}$ , l'anion complexe  $[Te_2O_5]^{2-}$  se forme. Ceci suppose qu'un groupement  $TeO_3$  partage un atome d'oxygène avec un fragment  $TeO_2$  voisin pour former le pyrogroupe  $Te_2O_5$ . Comme nous l'avons vu au chapitre IV, la courbe DSC de la phase  $Bi_2Te_4O_{11-\beta}$  présente un évènement endothermique autour de  $400^\circ C$  et nous avons supposé que ce pic pourrait être un phénomène thermique lié à la mobilité des atomes. Nous pensons qu'à cette température les fragments structuraux ( $TeO_3$  et  $TeO_2$  entre autres) acquièrent une mobilité suffisante pour permettre à un groupement  $TeO_3$  d'"orienter" un atome d'oxygène vers un groupement  $TeO_2$  voisin afin d'établir un pont Te-O-Te pour former le groupement

$Te_2O_5$ . Ce processus doit se réaliser simultanément avec la ségrégation des atomes de bismuth en couches.

Les informations de la diffusion Raman, corrélées à celles de l'analyse calorimétrique, suggèrent donc que la première étape de la transformation de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\beta$  vers la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\alpha$  est à la fois la mobilité des entités  $TeO_3$  et  $TeO_2$ , aboutissant à la formation des groupements  $Te_2O_5$ , et la ségrégation des atomes de bismuth à l'extérieur des feuillets contenant ces groupements  $Te_2O_5$ .

### VI.1.5. Evolution structurale avec le taux de tellure croissant

L'évolution du paramètre de maille  $a$ , relatée en fonction du taux de tellure  $x$  est présenté *Figure 79*. Elle suit une loi de Vegard (variation linéaire) croissante lorsque  $x$  augmente et dont la relation mathématique a été fournie au chapitre IV.



*Figure 79* : Evolution du paramètre de maille  $a$  des compositions  $Bi_{(1-x)}Te_xO_{(3+x)/2}$  de la solution solide cubique en fonction du taux de tellure  $x$ .

La substitution d'atomes de bismuth par des atomes de tellure entraînant l'augmentation du volume de la maille, nous en déduisons que le tellure (avec sa paire libre) occupe un volume plus important que le bismuth.

La *Figure 80* présente l'ensemble des spectres de diffusion Raman des compositions de la solution solide cubique. Nous y avons également reporté les spectres des phases  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\alpha$ ,

$\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  et  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  pour comparaison. Dans le spectre de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ , la bande située vers  $400\text{ cm}^{-1}$  est la signature des ponts  $\text{Te-axO}_{\text{eq}}\text{-Te}$  entre polyèdres  $\text{TeO}_4$ . La bande vers  $650\text{ cm}^{-1}$  correspond quant à elle aux vibrations des liaisons terminales des entités  $\text{TeO}_2$ . En ce qui concerne les spectres des phases désordonnées, nous observons trois bandes larges situées vers  $400\text{ cm}^{-1}$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  qui s'affinent lorsque le taux de tellure augmente.

L'intensité relative de la bande de vibration correspondant à la pulsation synchrone des pyramides  $\text{TeO}_3$  ( $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport à celle correspondant à la vibration des liaisons  $\text{Te-O}$  terminales des fragments  $\text{TeO}_2$  ( $\sim 650\text{ cm}^{-1}$ ) diminue lorsque  $x$  augmente. Ainsi la substitution progressive du bismuth par du tellure entraîne une diminution du nombre d'anions  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  et une augmentation du nombre de molécules  $\text{TeO}_2$  dans les structures soit une substitution de polyèdres  $\text{TeO}_3$  par des polyèdres  $\text{TeO}_4$ . La bande vers  $400\text{ cm}^{-1}$  révèle des connections entre les polyèdres proches de celles rencontrées dans les structures des phases  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$  ou  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ .

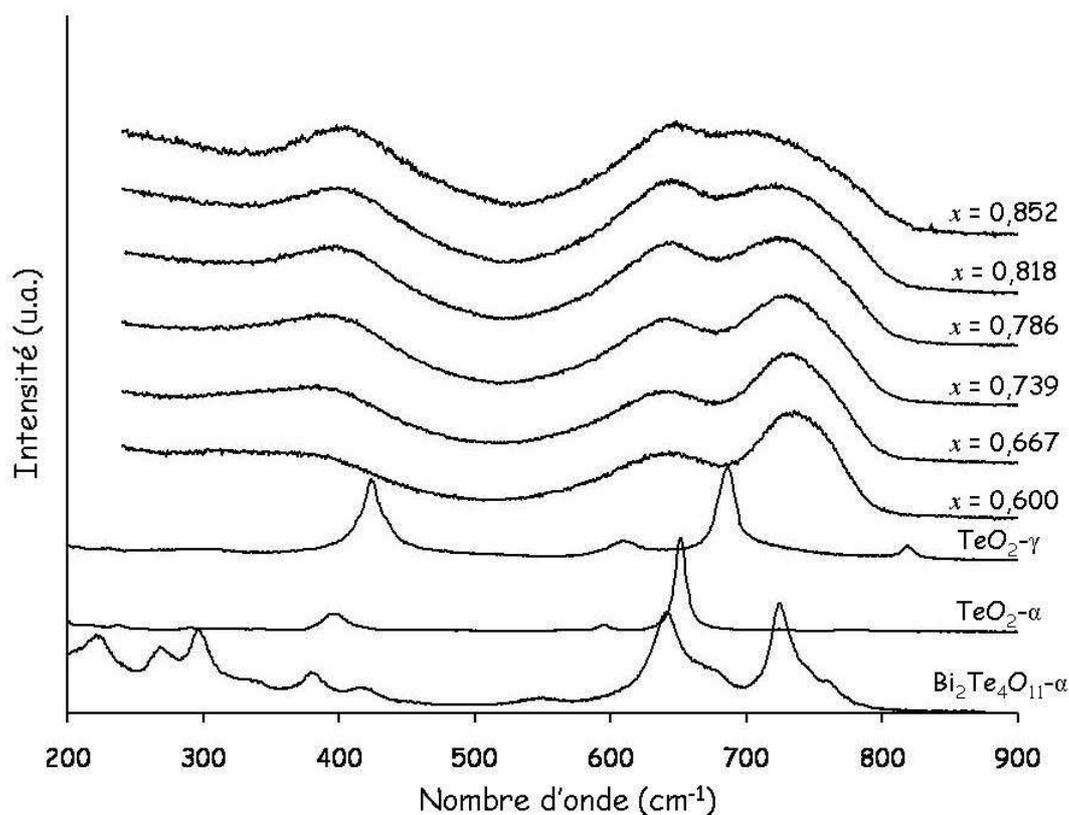
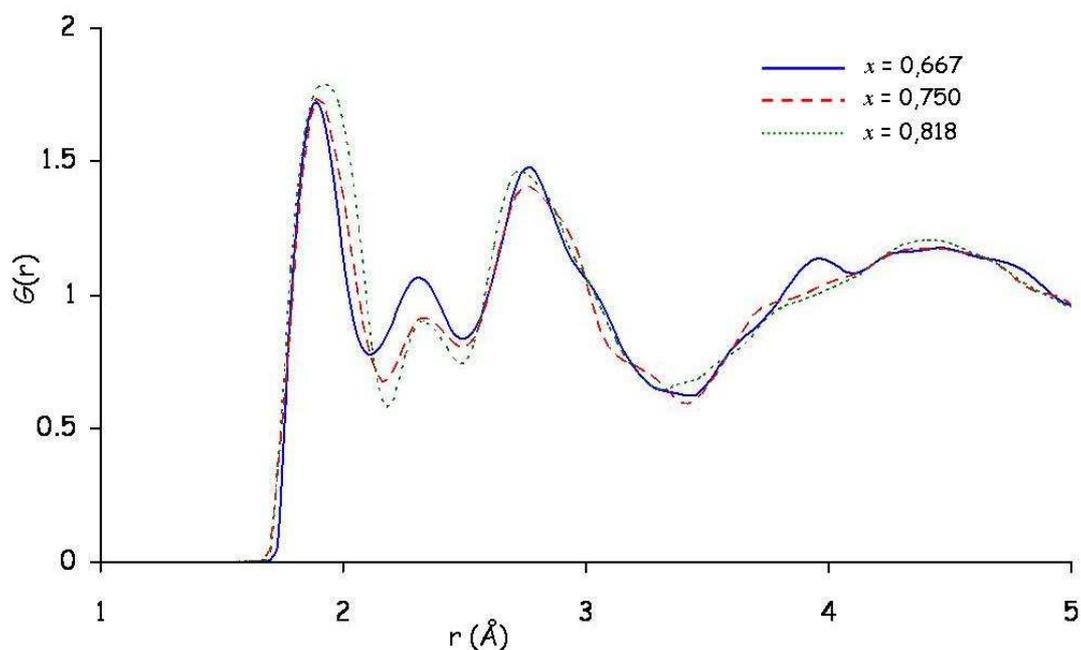


Figure 80 : Spectres Raman des compositions  $\text{Bi}_{(1-x)}\text{Te}_x\text{O}_{(3+x)/2}$  de la solution solide cubique, et des phases  $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ,  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  et  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}\text{-}\alpha$ .

L'examen des fonctions de distribution de paires pour les trois compositions  $x = 0,667$ ,  $x = 0,750$  et  $x = 0,818$ , présentées *Figure 81*, montre une augmentation sensible de l'aire du premier pic de corrélation. La coordinence moyenne du tellure augmente, confirmant les informations fournies par la diffusion Raman. Toutefois, peu de différences sont observées entre les différentes compositions. Ceci signifie que les structures peuvent toutes être décrites par le modèle de la structure de la phase  $Bi_2Te_4O_{11}$ - $\beta$  avec cependant une proportion plus importante de disphénoïdes que de pyramides lorsque le taux de tellure augmente.



*Figure 81* : Fonctions de distribution des paires des compositions  $Bi_{(1-x)}Te_xO_{(3+x)/2}$  de la solution solide cubique.

Afin d'évaluer l'évolution de la taille des domaines cohérents et des microdéformations lorsque le taux de tellure augmente, nous avons analysé l'élargissement des raies de diffraction pour les compositions  $x = 0,739$  et  $x = 0,818$ . Nous avons procédé de la même manière que pour la composition  $x = 0,667$  (cf. paragraphe VI.1.3.). Les *Figure 82* et *Figure 83* présentent les ajustements, relativement satisfaisant, de quelques raies de Bragg aux faibles et aux grands angles pour ces deux compositions.

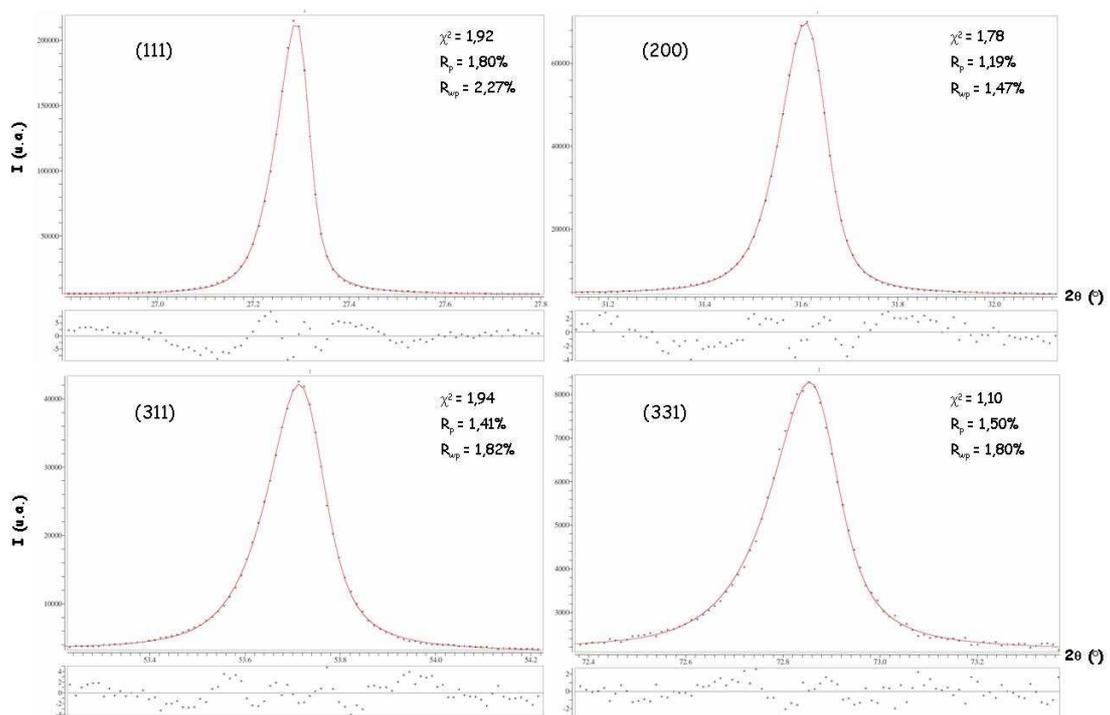


Figure 82 : Ajustements de quelques raies de Bragg des diagrammes de diffraction des rayons X pour la phase  $x = 0,739$ . Sur chaque diagramme, la courbe inférieure représente la différence entre les points calculés et les valeurs mesurées.

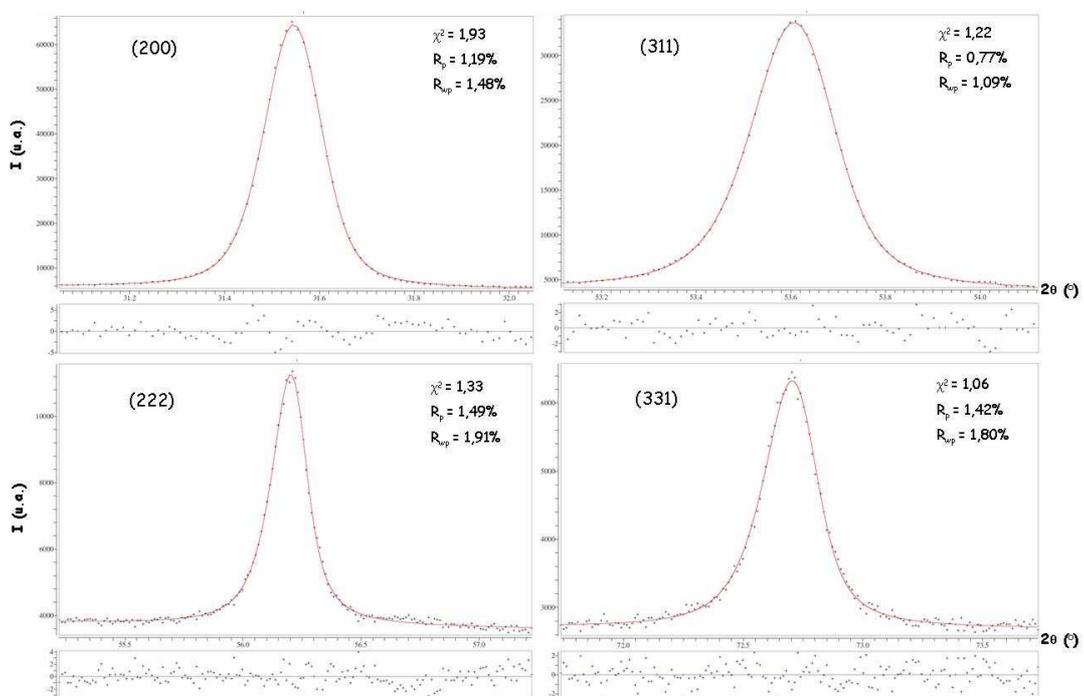


Figure 83 : Ajustements de quelques raies de Bragg des diagrammes de diffraction des rayons X pour la phase  $x = 0,818$ . Sur chaque diagramme, la courbe inférieure représente la différence entre les points calculés et les valeurs mesurées.

La Figure 84 présente le tracé de Williamson-Hall pour les phases  $x = 0,667$ ,  $x = 0,739$  et  $x = 0,818$ . Nous retrouvons une ordonnée à l'origine négative si une droite de régression est tracée. Lorsque le taux de tellure augmente, l'élargissement des raies est de plus en plus important et l'amplitude de l'ordonnée à l'origine (négative) également.

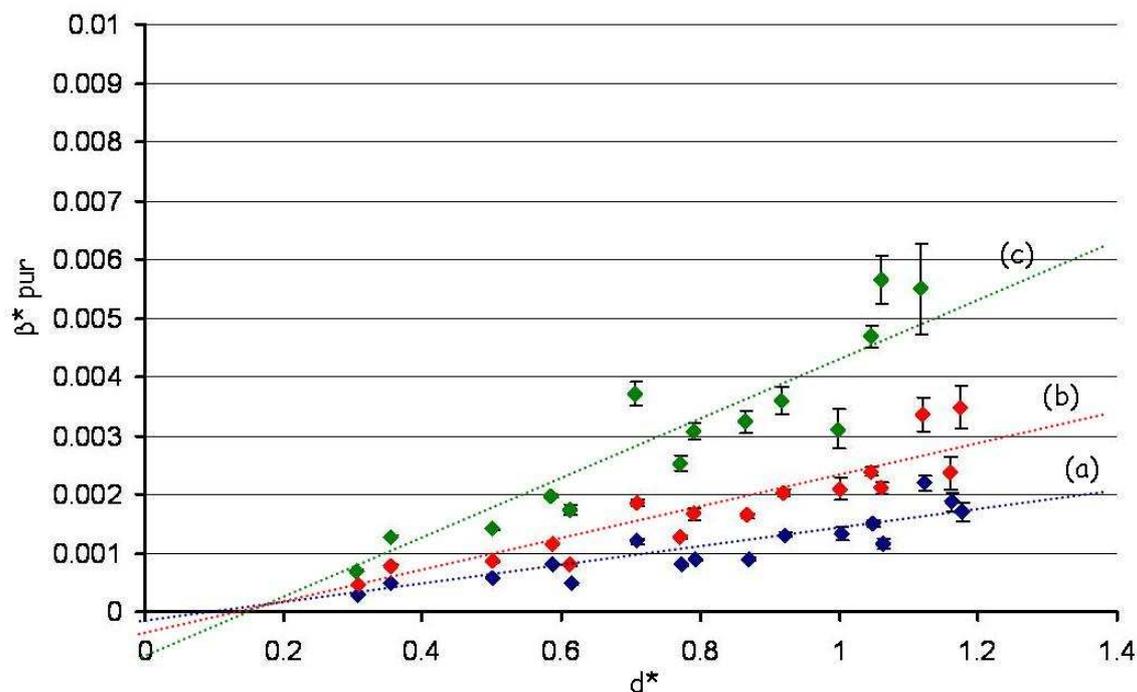


Figure 84 : Tracés de Williamson-Hall pour les phases  $x = 0,667$  (a),  $x = 0,739$  (b) et  $x = 0,818$  (c).

Nous avons appliqué le modèle du paracristal aux phases de composition  $x = 0,739$  et  $x = 0,818$ . Les résultats sont reportés sur les Figure 85 et Figure 86. L'accord entre les points calculés et les points expérimentaux est bon. Nous retrouvons les fluctuations les plus faibles pour les plans (111). Elles sont par ailleurs plus importantes dans ces plans que dans la direction [111]. Les valeurs obtenues pour les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\alpha^*$  sont reportées dans le Tableau 10.

Composition	$\alpha$	$\beta$	$\alpha^*$
$x = 0,739$	0,025	0,031	0,16
$x = 0,818$	0,036	0,044	0,16

Tableau 10 : Valeurs obtenues pour les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\alpha^*$  dans le modèle du paracristal pour les phases de compositions  $x = 0,739$  et  $x = 0,818$ .

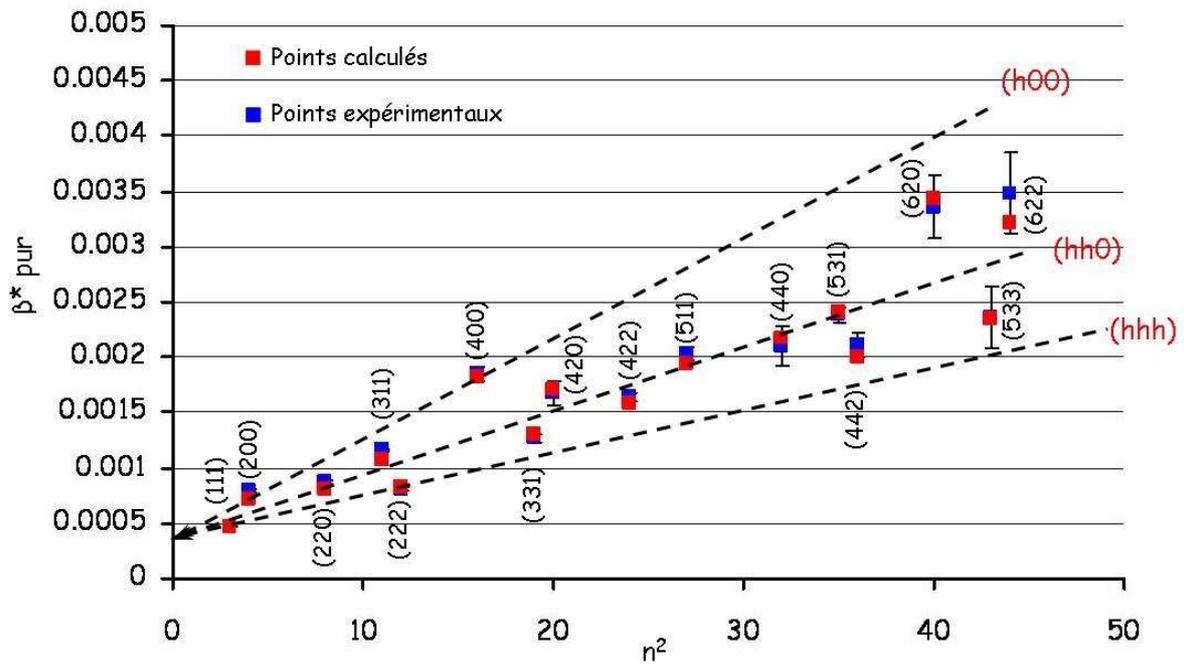


Figure 85 : Tracé des largeurs pures expérimentales (points bleus) et des largeurs calculées (points rouges) avec le modèle du paracristal pour la phase  $x = 0,739$ . Les droites reliant les points d'une même famille de plans sont représentées en tirets.

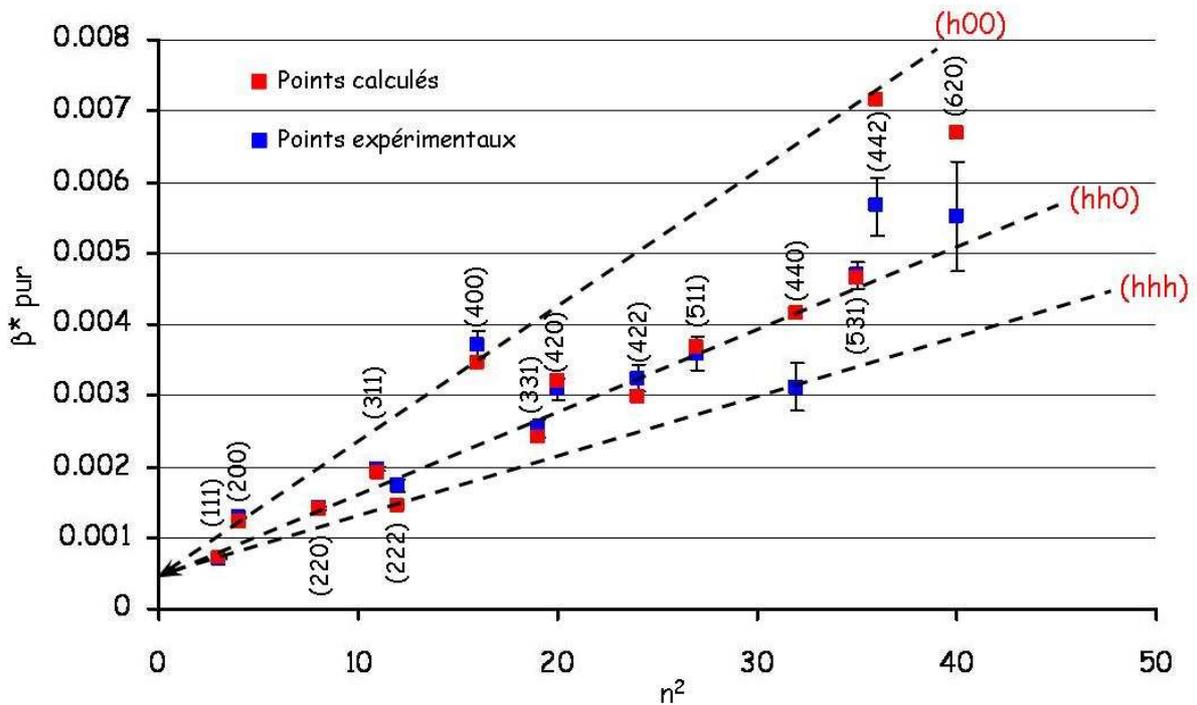
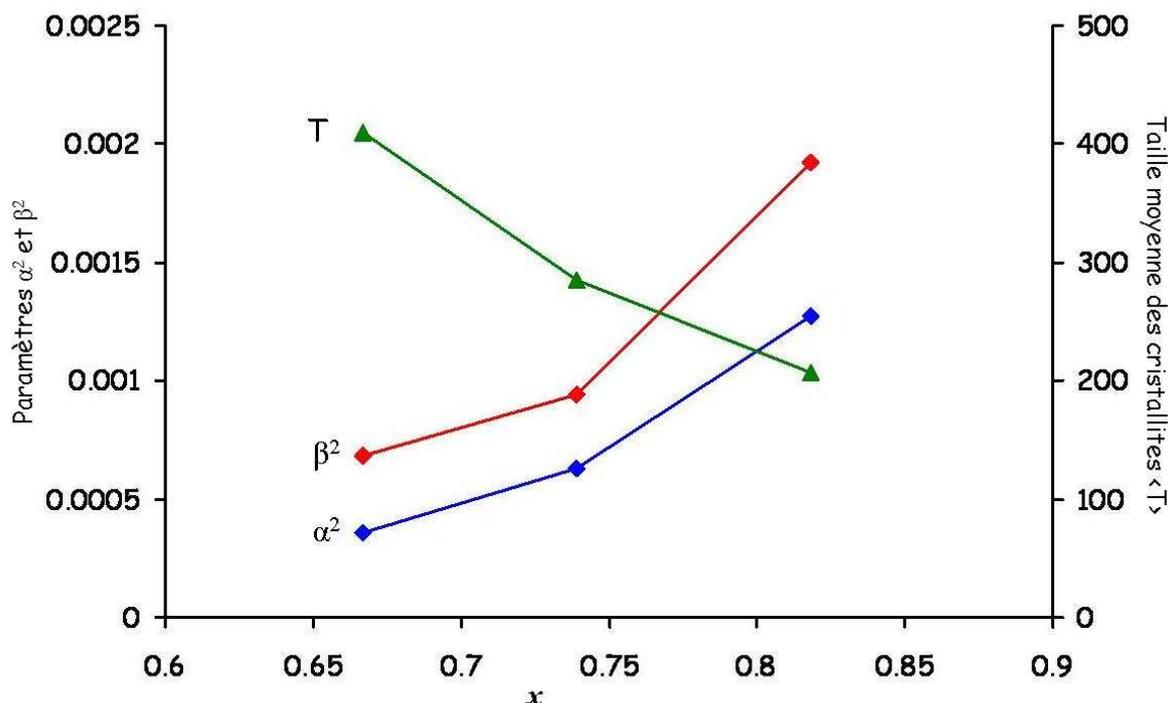


Figure 86 : Tracé des largeurs pures expérimentales (points bleus) et des largeurs calculées (points rouges) avec le modèle du paracristal pour la phase  $x = 0,818$ . Les droites reliant les points d'une même famille de plans sont représentées en tirets.

Nous avons représenté sur la *Figure 87* l'évolution des paramètres  $\alpha^2$ ,  $\beta^2$  et  $T$  taille moyenne des cristallites. La taille moyenne des domaines cohérents obtenue est de 285 nm et 207 nm pour les phases  $x = 0,739$  et  $x = 0,818$  respectivement. Nous constatons donc que lorsque le taux de tellure augmente les microdéformations du réseau sont de plus en plus importantes. Parallèlement, la taille moyenne des cristallites diminue.



*Figure 87 : Evolution des paramètres de fluctuations du paracristal  $\alpha^2$ ,  $\beta^2$  et de la taille moyenne des cristallites  $\langle T \rangle$  pour les phases de la solution solide cubique avec  $x$  croissant.*

Pour conclure, il apparaît que la diminution du taux de bismuth engendre une augmentation du nombre de polyèdres  $\text{TeO}_4$  au détriment du nombre de polyèdres  $\text{TeO}_3$ . De plus, ces polyèdres établissent progressivement des connections entre eux au fur et à mesure que le taux de tellure augmente. Le réseau est de plus en plus microdistordu et les tailles moyennes des cristallites sont de plus en plus faibles. Notons que pour les compositions les plus riches en  $\text{TeO}_2$ , nous observons des phases de symétrie orthorhombique. Ces observations suggèrent donc qu'à partir d'un certain taux de tellure, le réseau cubique ne peut plus accommoder les déformations et celui-ci change de symétrie.

## VI.2. Solution solide orthorhombique

### VI.2.1. Structure moyenne

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, ce domaine est obtenu entre  $x = 0,887$  et  $x = 0,942$ , soit de 94 % à 97 % en moles de  $\text{TeO}_2$  dans le système  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Malgré les conditions expérimentales peu adaptées à l'obtention de monocristaux de qualité (trempe thermique des mélanges d'oxydes fondus), nous avons néanmoins réussi à isoler au sein de nos préparations quelques monocristaux de tailles suffisantes (de l'ordre de  $0,4 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm}$ ) pour permettre une détermination structurale. Nous présentons ici les résultats obtenus pour la phase de composition  $x = 0,905$ .

L'analyse a été menée avec un diffractomètre automatique à 4 cercles Nonius Kappa CCD utilisant le doublet  $K_\alpha$  du molybdène. La collecte et la recherche de maille ont été effectuées avec la suite de programmes Nonius. Les cations et les anions ont été localisés par méthode directe à l'aide du programme SHELXS97 [132]. L'affinement des coordonnées et des facteurs de déplacement anisotrope des atomes a été conduit par la méthode des moindres carrés sur  $F^2$  (programme SHELXL97 [133]). Les conditions d'enregistrement sont résumées dans le Tableau 11.

Longueur d'onde (Å)	0,71073
Coefficient d'absorption ( $mm^{-1}$ )	23,854
F(000)	282
Dimensions du cristal (mm)	$0,043 \times 0,095 \times 0,090$
Domaine angulaire ( $2\theta$ )	$4,75^\circ - 32,00^\circ$
Limites d'enregistrement	$-7 \leq h \leq 7, -12 \leq k \leq 12, -6 \leq l \leq 6$
Nombre de réflexions mesurées	9353
Nombre de réflexions indépendantes	626 ( $R_{int} = 0,0954$ )
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur $F^2$
Données/Contraintes/Paramètres	626 / 0 / 39
GofF sur $F^2$	1,467
R ( $I > 4\sigma(I)$ )	$R_1 = 0,0509, wR_2 = 0,1465$
R (sur l'ensemble des données)	$R_1 = 0,0584, wR_2 = 0,1509$

*Tableau 11 : Conditions d'enregistrement et d'affinement des données de diffraction sur monocristal pour la phase  $Bi_{1-x}Te_xO_{(3+x)/2}$  de composition  $x = 0,905$ .*

Dans le *Tableau 12* sont reportés les résultats obtenus pour la phase étudiée. La recherche de maille a révélé une maille de symétrie orthorhombique et l'examen des extinctions systématiques a conduit sans ambiguïtés au groupe d'espace  $P2_12_12_1$  (n°19). Tous les atomes se trouvent dans les positions  $4a$  de ce groupe d'espace. Nous avons également reporté dans ce même tableau les données de la phase  $TeO_2-\gamma$  extraites de la littérature [61, 72]. Nous constatons clairement de fortes similitudes entre les deux structures. Le groupe d'espace est le même et les paramètres de maille ainsi que les positions atomiques moyennes sont très proches, excepté la cote  $z$  de la position cationique. Notons que l'analyse des cartes de Fourier a révélé une intensité résiduelle assez importante autour de cette position cationique (située à environ  $z + 0,5 \text{ \AA}$ ). Les facteurs de déplacement anisotrope obtenus le long de la direction  $Oz$  ( $U_{33}$ ) sont d'ailleurs plus importants que ceux obtenus dans les autres directions (cf. *Tableau 13*). Ceci nous indique la présence de désordre sur la position des cations le long de l'axe  $Oz$ .

	$x=0,905$	$TeO_{2-\gamma}$	
<i>Groupe d'espace</i>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
<i>a</i> (Å)	4,981(1)	4,898(3)	
<i>b</i> (Å)	8,481(2)	8,576(4)	
<i>c</i> (Å)	4,249(1)	4,351(2)	
<i>Volume</i> (Å <sup>3</sup> )	179,49(7)	182,76(2)	
<i>Z</i>	4	4	
<i>Densité calculée</i>	6,16	5,85	
<i>Densité expérimentale</i>	6,04(5)	5,80(5)	
<i>Te/Bi</i>	<i>x/a</i>	0,979(6)	0,970(1)
	<i>y/b</i>	0,104(5)	0,102(2)
	<i>z/c</i>	0,236(5)	0,136(4)
	<i>Ueq</i>	43(2)	
<i>O(1)</i>	<i>x/a</i>	0,773(2)	0,759(3)
	<i>y/b</i>	0,288(1)	0,281(2)
	<i>z/c</i>	0,187(3)	0,173(4)
	<i>Ueq</i>	32(2)	
<i>O(2)</i>	<i>x/a</i>	0,853(3)	0,855(3)
	<i>y/b</i>	0,042(1)	0,036(2)
	<i>z/c</i>	0,743(2)	0,727(3)
	<i>Ueq</i>	31(2)	

*Tableau 12* : Résultats obtenus lors de la détermination structurale de la phase de composition  $x = 0,905$  et données obtenues pour la variété polymorphique  $TeO_{2-\gamma}$  [61, 72]. Les incertitudes sont données entre parenthèses.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{23}$	$U_{13}$
Te/Bi	27(1)	15(1)	31(1)	7(1)	-2(1)	-3(1)
O(1)	29(5)	19(4)	49(5)	12(3)	-10(4)	14(5)
O(2)	33(5)	35(5)	26(3)	-6(4)	-5(3)	0(3)

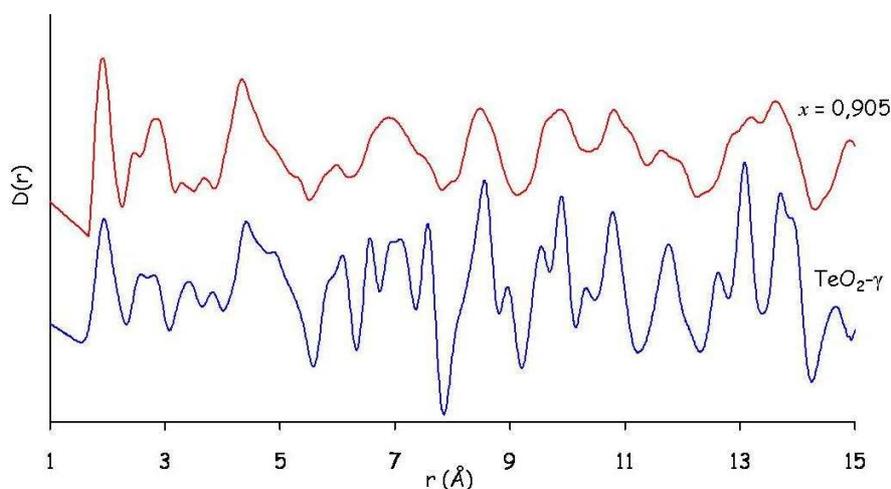
**Tableau 13** : Facteurs de déplacements anisotropes moyens des atomes ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) dans la structure de la phase  $x = 0,905$ . Les incertitudes sont données entre parenthèses.

Nous avons répertorié dans le **Tableau 14** les distances Te-O les plus courtes observées dans cette structure ainsi que celle rencontrées dans la structure de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ . Ces distances sont très proches et nous retrouvons en particulier une longueur de liaison très courte ( $\sim 1,86 \text{\AA}$ ) et une très longue ( $\sim 2,30 \text{\AA}$ ) caractéristiques du polyèdre  $\text{TeO}_4$  très déformé, rencontré dans la structure de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ . En s'affranchissant de la distance la plus longue, le polyèdre de coordination est alors la pyramide  $\text{TeO}_3$ .

$x=0,905$	1,856(1)	1,932(5)	2,057(2)	2,306(9)
$\text{TeO}_2\text{-}\gamma$	1,859(2)	1,945(2)	2,022(2)	2,202(2)

**Tableau 14** : Distances Te-O les plus courtes dans la structure de la phase de composition  $x = 0,905$  et dans la structure de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  [61, 72]. Les incertitudes sont données entre parenthèses.

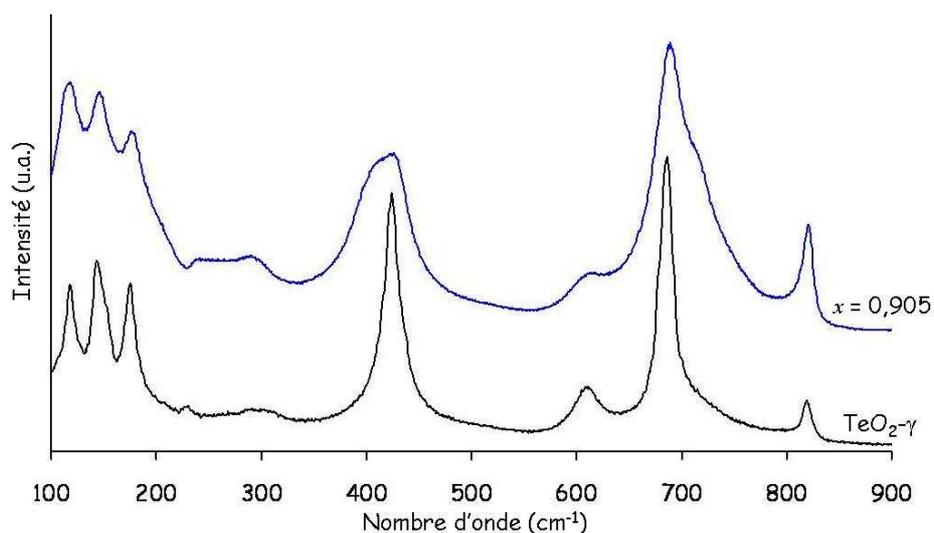
Nous avons reporté sur la **Figure 88** les fonctions de corrélation différentielles  $D(r)$  de la phase étudiée (expérimentale) et de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  (calculée avec des facteurs de déplacements atomiques de  $0,5 \text{\AA}^2$  pour tous les atomes).



**Figure 88** : Fonctions de corrélations différentielles  $D(r)$  de la phase de composition  $x = 0,905$  (fonction expérimentale) et de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  (fonction calculée avec  $B = 0,5 \text{\AA}^2$ ).

Nous pouvons constater que jusqu'à 5 - 6 Å, les fonctions sont très similaires avec des largeurs quasiment identiques, et qu'au-delà, les pics de corrélation de la phase désordonnée sont beaucoup plus larges, confirmant le désordre de position des atomes.

Sur la *Figure 89* sont présentés les spectres Raman de la phase étudiée et de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ . Nous retrouvons toujours de fortes similitudes avec toutefois des bandes beaucoup plus larges pour le spectre de la phase  $x = 0,905$ .



*Figure 89* : Spectres Raman de la phase de composition  $x = 0,905$  et de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  [51].

En particulier, nous retrouvons la bande vers  $425\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration symétrique du pont Te-O-Te avec son équivalente antisymétrique vers  $610\text{ cm}^{-1}$ . La bande vers  $685\text{ cm}^{-1}$  correspond aux mouvements d'élongation en phase des Te-O terminaux et celle vers  $810\text{ cm}^{-1}$  à son pendant antisymétrique [51, 67]. L'épaule observé vers  $720\text{ cm}^{-1}$  correspond à la pulsation des pyramides  $\text{TeO}_3$ . La présence de la bande vers  $425\text{ cm}^{-1}$  indique qu'il existe dans cette structure des chaînes hélicoïdales, du même type que celles présentes dans la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ . Il s'agit d'entités  $\text{TeO}_3$  polymérisées le long de l'axe  $Oz$  (cf. paragraphe III.2.3., *Figure 29*). Toutefois, l'épaule vers  $720\text{ cm}^{-1}$  révèle que les entités  $\text{TeO}_3$  isolées sont toujours présentes dans cette structure. La largeur des bandes de vibration est interprétée comme un désordre significatif dans la distribution des distances et des angles de liaisons, ce qui signifie que les chaînes sont plus ou moins bien formées.

Nous avons essayé par la suite de modéliser la structure par la méthode de Monte-Carlo inverse mais l'absence de modèle initial adéquat et de contraintes suffisamment fortes n'a pas encore permis d'obtenir des résultats pertinents.

L'ensemble des observations réalisées nous indique que la structure de la phase de composition  $x = 0,905$  est isotype de la phase  $TeO_2-\gamma$ . Les chaînes hélicoïdales existent mais sont déformées. De plus, un important désordre de position est présent, en particulier pour les cations le long de l'axe  $z$ , axe le long duquel se développent ces chaînes hélicoïdales.

### VI.2.2. Evolution structurale avec le taux croissant de tellure

Deux autres déterminations structurales ont été conduite sur deux monocristaux de compositions  $x = 0,887$  et  $x = 0,923$ . Les résultats obtenus sont regroupés dans le *Tableau 15* avec ceux obtenus précédemment pour la phase de composition  $x = 0,905$  et pour la phase  $TeO_2-\gamma$ . Nous constatons que lorsque le taux de tellure augmente les positions moyennes tendent vers celles de la phase  $TeO_2-\gamma$  et de plus que la variation la plus forte concerne la cote  $z$  du cation.

		$x=0,887$	$x=0,905$	$x=0,923$	$TeO_2-\gamma$
<i>Te</i>	$x/a$	0,974(6)	0,979(6)	0,981(0)	0,970(1)
	$y/b$	0,104(2)	0,104(5)	0,109(1)	0,102(2)
	$z/c$	0,220(1)	0,236(5)	0,173(1)	0,136(4)
<i>O1</i>	$x/a$	0,772(3)	0,773(2)	0,772(2)	0,759(3)
	$y/b$	0,289(2)	0,288(1)	0,286(8)	0,281(2)
	$z/c$	0,216(1)	0,187(3)	0,183(2)	0,173(4)
<i>O2</i>	$x/a$	0,850(1)	0,853(3)	0,856(2)	0,855(3)
	$y/b$	0,041(2)	0,042(1)	0,039(1)	0,036(2)
	$z/c$	0,740(5)	0,743(2)	0,738(2)	0,727(3)

*Tableau 15* : Positions atomiques et paramètres de maille des trois structures déterminées par diffraction sur monocristal et de la variété polymorphique  $TeO_2-\gamma$  [61, 72]. Les incertitudes sont données entre parenthèses.

Nous avons reporté sur la *Figure 90* l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de tellure ainsi que les paramètres de maille de la phase  $TeO_2-\gamma$  (représentés pour  $x = 1$ ). Nous constatons qu'ils varient fortement sur un domaine de compositions relativement restreint. Ils convergent en outre clairement vers ceux de la phase  $TeO_2-\gamma$  lorsque le taux de tellure augmente.

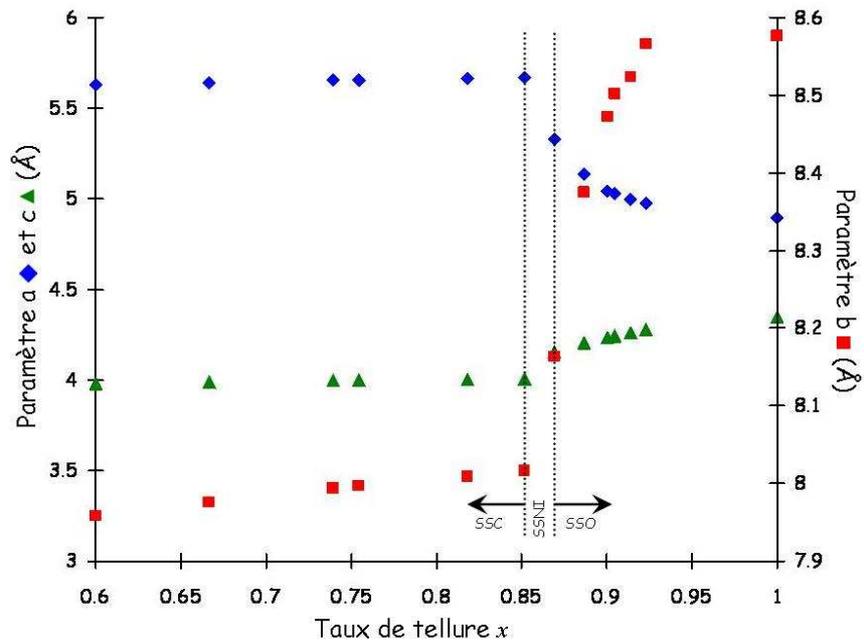


Figure 90 : Evolution des paramètres de maille de l'ensemble des compositions des deux solutions solides. Les paramètres de la phase  $TeO_2$ - $\gamma$  sont représentés pour  $x = 1$ .

Du côté de la limite riche en bismuth, ils convergent vers des valeurs qui peuvent s'expliquer de la façon suivante : ces phases possèdent un sous-réseau cubique à faces centrées plus ou moins déformé, les relations entre les paramètres de maille de ces deux réseaux (illustrées par la Figure 91) étant données par les relations :

$$\begin{cases} a_{orth} = a_{cub} \\ b_{orth} = a_{cub} \sqrt{2} \\ c_{orth} = a_{cub} \frac{\sqrt{2}}{2} \end{cases}$$

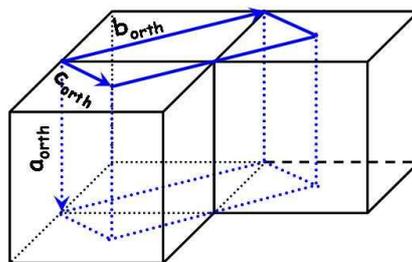
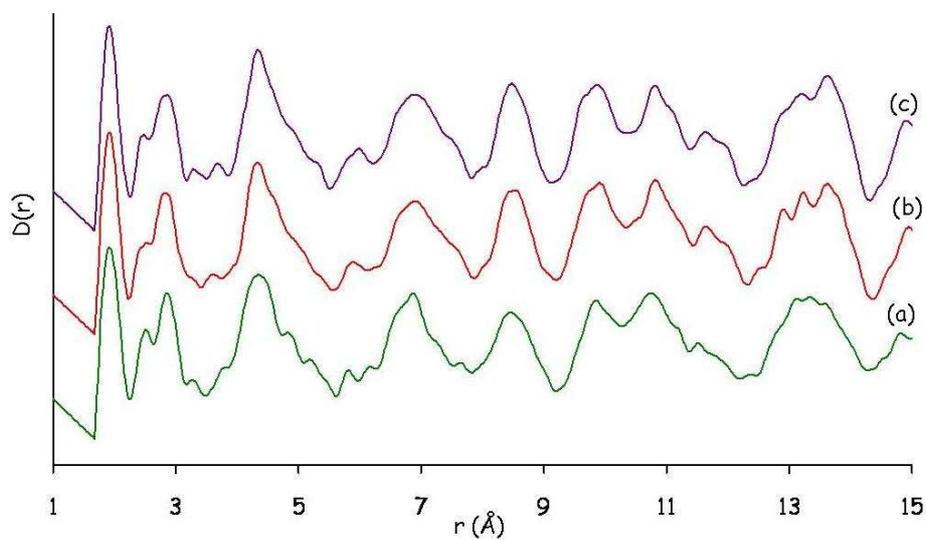


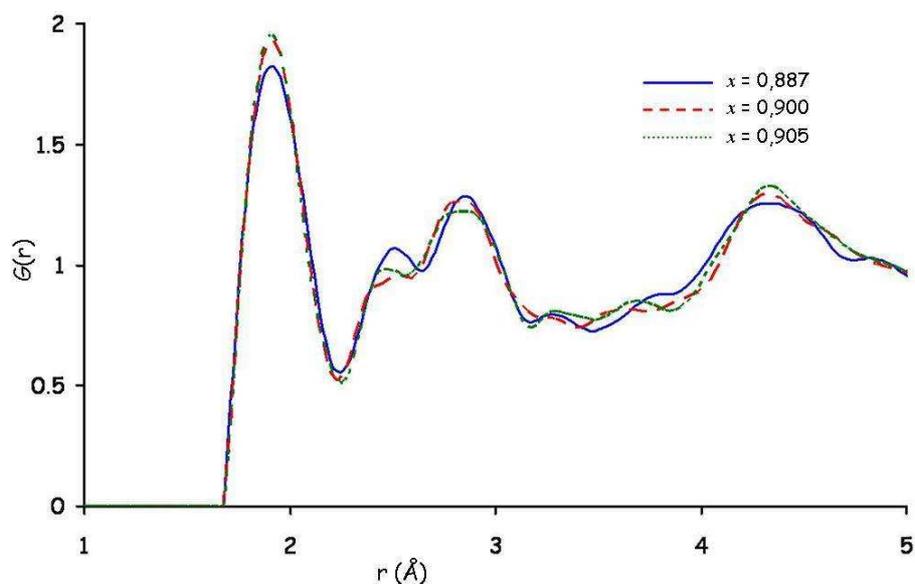
Figure 91 : Représentation de la maille orthorhombique dans le réseau cubique.

Nous constatons que les valeurs des paramètres de maille des phases orthorhombiques convergent vers celles des paramètres de maille des phases cubiques transformées dans le réseau orthorhombique.

Sur la *Figure 92* sont représentées les fonctions de corrélations différentielles  $D(r)$  de trois phases de la solution solide orthorhombique de compositions  $x = 0,887$  ;  $x = 0,900$  et  $x = 0,905$ . Nous n'observons quasiment aucune différence entre elles. En particulier, l'ordre à courte distance, visualisé sur la *Figure 93*, est pratiquement identique.

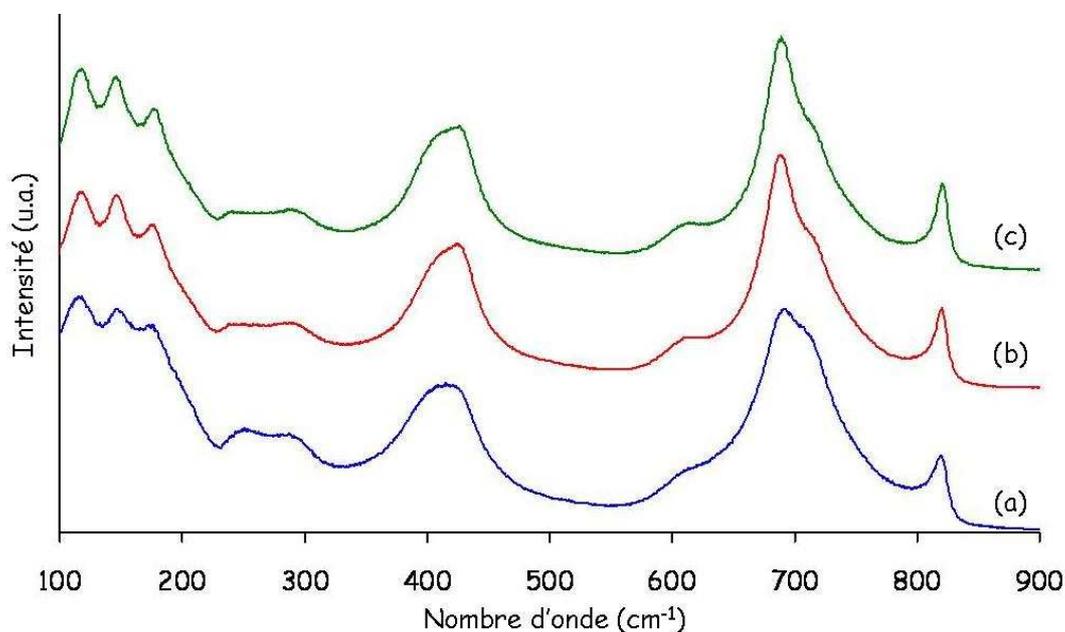


*Figure 92* : Fonctions de corrélations différentielles  $D(r)$  des phases de composition  $x = 0,887$  (a),  $x = 0,900$  (b) et  $x = 0,905$  (c).



*Figure 93* : Fonctions de distribution des paires des compositions  $x = 0,887$ ,  $x = 0,900$  et  $x = 0,905$ .

Sur la *Figure 94* sont représentés les spectres Raman de ces trois compositions. Là encore, ils ne présentent quasiment aucune différence entre eux, à part pour la composition  $x = 0,887$  où les bandes sont légèrement plus larges.



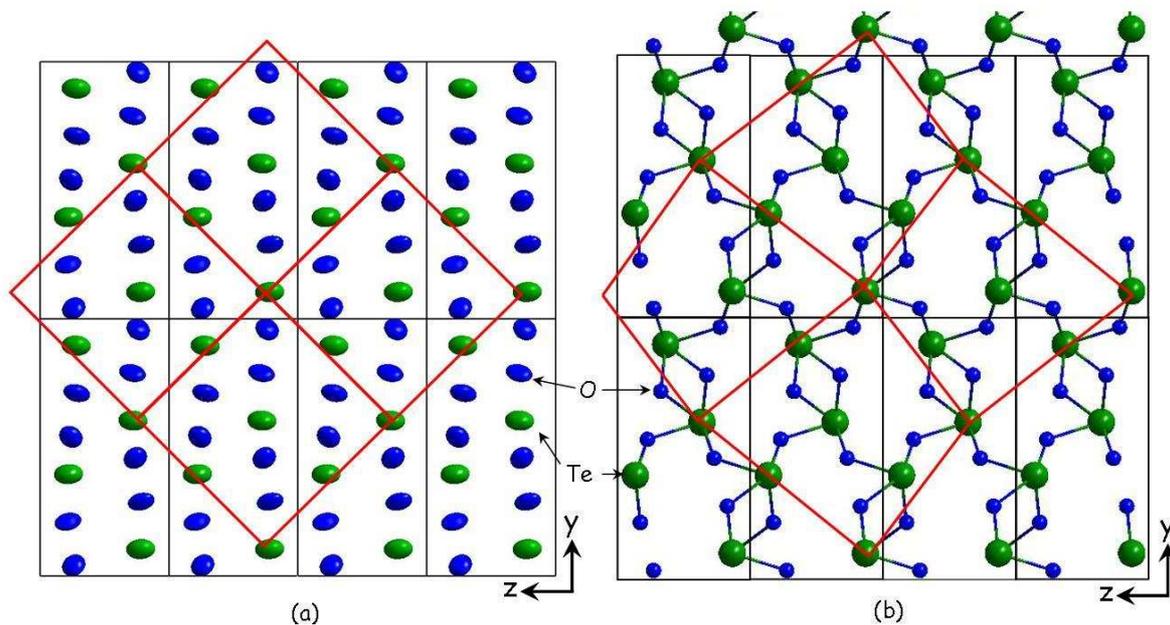
*Figure 94* : Spectres Raman des phases de composition  $x = 0,887$  (a),  $x = 0,900$  (b) et  $x = 0,905$  (c).

Ces différentes observations ne nous permettent pas vraiment de conclure quant à une évolution structurale claire au sein des structures orthorhombiques lorsque le taux de tellure augmente. Quoiqu'il en soit, elles sont toutes isotypes de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  avec toutefois des chaînes hélicoïdales déformées.

### VI.2.3. Hypothèse sur l'apparition des propriétés optiques

Comme nous l'avons vu au chapitre IV, ces phases permettent de générer un signal de seconde harmonique (GSH : Génération de Seconde Harmonique) dont l'intensité croît avec le taux de tellure. L'origine de la GSH dans ces phases n'est pas encore complètement comprise. Cependant, des études récentes menées au laboratoire sur l'hyperpolarisabilité des verres à base de  $\text{TeO}_2$  [134] suggèrent que l'existence des chaînes hélicoïdales présentes dans la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  peut être responsable du très fort signal de GSH généré par cette phase (70 fois celui de la silice [135]). Comme nous l'avons montré, les phases orthorhombiques possèdent également ce type de chaînes ce qui peut expliquer d'une part la présence de cette propriété dans nos phases et d'autre part le fait que les valeurs mesurées tendent vers celles de la phase  $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$  lorsque la structure évolue vers cette variété polymorphique de  $\text{TeO}_2$ .

En outre, il apparaît que le signal de GSH disparaît lorsque les structures évoluent vers la solution solide cubique. L'hypothèse que nous pouvons avancer pour expliquer cette observation est la suivante. Il est connu que la propriété de GSH ne peut exister que pour des structures non-centrosymétriques. Cela explique notamment l'absence de GSH dans les phases cubiques (dont la structure moyenne est centrosymétrique). Or nous avons montré que le sous réseau cubique des phases orthorhombiques évolue vers un réseau CFC très peu déformé lorsque le taux de bismuth augmente. En particulier comme nous pouvons le voir sur la *Figure 95*, la structure moyenne elle-même est très proche de la structure moyenne de la solution solide cubique.



*Figure 95* : Projection des structures moyennes de la composition  $x = 0,887$  (a) et de la phase  $TeO_2-\gamma$  (b), selon l'axe  $x$ . Les facteurs de déplacements obtenus sur monocristal sont représentés par des ellipsoïdes dans le cas de la phase  $x = 0,887$ . Le sous-réseau CFC est représenté en rouge.

Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que cette diminution du signal de GSH est en partie attribuable à l'apparition de la centrosymétrie.

## CONCLUSION GENERALE

L'objet principal de ce travail était l'étude structurale de phases désordonnées mises en évidence dans la partie riche en TeO<sub>2</sub> du système TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A cette fin, la diffusion totale des neutrons, technique nouvelle dans le laboratoire, a été mise en oeuvre en complément de la diffusion Raman et de la diffraction des rayons X.

Les phases étudiées sont des solutions solides métastables, de formule générale Bi<sub>(1-x)</sub>Te<sub>x</sub>O<sub>(3+x)/2</sub>, obtenues par trempe d'un mélange liquide d'oxydes. Ont retenu notre attention les phases dites « cubiques » et les phases orthorhombiques. L'étude centrale a porté sur les phases cubiques, désignées d'"antiglass" par Trömel, pour lesquelles très peu d'informations structurales étaient connues si ce n'est qu'elles présentent des pics de diffraction des rayons X caractéristiques d'une structure fluorine et des bandes de diffusion Raman très larges révélant un fort degré de désordre.

En ce qui concerne les phases cubiques, nous avons pu les synthétiser dans un large domaine de compositions ( $0,532 \leq x < 0,852$ ). Ces phases sont relativement stables thermiquement et se décomposent à des températures supérieures à 450°C. En outre cette stabilité augmente légèrement avec le taux croissant en tellure. L'analyse par diffusion Raman et diffusion totale des neutrons nous a permis de montrer clairement que la structure de ces phases est constituée de groupements TeO<sub>4</sub> et TeO<sub>3</sub> typiques des tellurites. Les atomes de tellure ne se trouvent donc pas en coordinence 8 comme cela a parfois été proposé dans la littérature. Les entités structurales sont cependant plus ou moins déformées, en particulier la distribution des angles O-Te-O est relativement large. Ces déformations expliquent la largeur importante des bandes Raman observées expérimentalement. La proportion de TeO<sub>3</sub> augmente avec le taux de bismuth, comme cela est couramment observé dans le cas des verres à base d'oxyde de tellure lorsque le taux de modificateur augmente. Ces proportions n'ont cependant pu être estimées quantitativement. La modélisation du facteur de structure totale et des fonctions de distribution de paires par la méthode Monte Carlo inverse pour la phase de composition  $x = 0,667$  (composition de la phase Bi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub> monoclinique) a permis de montrer deux points importants. D'une part, ces groupements s'enchaînent de sorte que les atomes de tellure forment la majeure partie d'un réseau cubique à faces centrées, l'autre partie

étant constituée par les atomes de bismuth répartis de façon aléatoire. D'autre part, les distances Te-O étant de l'ordre de 1,9 Å à 2,1 Å, cet enchaînement implique trois conséquences : les atomes de tellure ne se situent qu'approximativement sur le réseau CFC ; les atomes d'oxygène sont fortement déplacés par rapport aux sites tétraédriques d'une structure fluorine (les distances entre les sites tétraédriques et les cations valent dans ce cas environ 2,4 Å) et enfin l'orientation des entités  $\text{TeO}_3$  et  $\text{TeO}_4$  varie d'une maille à l'autre. Cela explique que le sous-réseau d'atomes d'oxygène soit presque complètement désordonné (sauf à l'échelle des fragments structuraux) comme l'indiquent les fonctions de paires partielles O-O et que la distribution des angles Te-O-Te soit relativement large. En outre, cette distribution n'est pas centrée sur les valeurs caractéristiques des chaînes sinusoïdales présentes dans la phase stable  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  monoclinique. Ce point est corroboré par les expériences de diffusion Raman qui n'indiquent pas la présence de groupements  $\text{Te}_2\text{O}_5$  constituant ces chaînes. Cela s'explique par le fait que les atomes de bismuth sont répartis aléatoirement sur le réseau cationique et ainsi que les chaînes ne peuvent se former contrairement à ce qui est observé dans la phase  $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$  monoclinique où les atomes de bismuth sont ségrégués en couche. Enfin, l'analyse de la largeur des raies de diffraction X a permis de montrer que le réseau CFC de cations se forme jusqu'à des dimensions moyennes de quelques centaines de nanomètres. En fait la dimension moyenne diminue nettement (de 400 nm à environ 200 nm) avec l'appauvrissement en bismuth. Parallèlement les distorsions de réseau réticulaire augmentent fortement. Nous avons montré que ces distorsions peuvent être de nature paracristalline et régies par des fluctuations aléatoires des positions relatives des plans réticulaires (*III*) (à la fois perpendiculairement et parallèlement aux plans). Ce sont ces déplacements non corrélés (d'un plan à l'autre) et cumulés qui finissent par rompre la cohérence du réseau cristallin. Même si la cause de ces distorsions n'est pas établie, nous pouvons émettre l'hypothèse qu'elles reflètent le rôle stabilisateur du bismuth et expliquent alors qu'en deçà d'un certain taux de bismuth ( $1-x = 0,148$ ) les phases cubiques ne sont plus observées. Nous pouvons proposer que moins il y a d'atomes de bismuth, plus les "molécules" de  $\text{TeO}_2$  peuvent s'associer afin de former des chaînes typiquement observées dans les variétés polymorphiques du dioxyde de tellure (ou dans d'autres phases tellurites). Cependant ces chaînes ne permettent pas de former un réseau CFC de cations (même le réseau de cations observé dans la phase  $\text{TeO}_2$ - $\gamma$ , qui est proche d'un CFC, est fortement distordu). Les distorsions de réseau traduisent donc peut-être cette incompatibilité.

Il nous semble que le désordre présent dans ces phases pourrait être une conséquence de la compétition entre deux types de forces. D'une part, les forces à courtes distances, caractéristiques de la nature covalente prononcée des liaisons Te-O (les plus courtes), permettent de conserver l'ordre local. D'autre part, les forces à longues distances, de nature coulombienne, typique du caractère ionique des solides TeO<sub>2</sub> permettent, en minimisant l'énergie de Madelung, la formation du réseau cubique à faces centrées.

En ce qui concerne les phases orthorhombiques, elles ont été synthétisées dans un domaine de compositions relativement étroit ( $0,869 < x \leq 0,942$ ). Rappelons que ce domaine n'est pas complètement contigu au domaine des phases cubiques. Il est séparé par un domaine très étroit ( $0,852 \leq x \leq 0,869$ ) de phases de structures non déterminées. Nous avons montré que les structures des phases orthorhombiques sont du type TeO<sub>2</sub>- $\gamma$ . Nous retrouvons en particulier la présence des chaînes formées par les entités TeO<sub>3</sub> polymérisées le long de l'axe cristallographique *c*. Les structures présentent toutefois un désordre relativement marqué sur les positions des cations et des anions le long de l'axe *c*, ce qui se traduit par des bandes Raman et des pics de corrélation des fonctions de distribution de paires assez larges (pour des longueurs de corrélation supérieures à environ 5 Å). En outre, les paramètres structuraux, notamment la cote *z* des cations et les paramètres de la maille, évoluent fortement avec le taux de tellure. Ils convergent vers ceux de la phase TeO<sub>2</sub>- $\gamma$  pour les plus fortes concentrations en tellure. Un résultat prometteur, établi dans ce travail, est que cette évolution structurale s'accompagne de l'apparition de propriétés d'optique non linéaires intéressantes. Ces phases permettent en effet de générer un signal de seconde harmonique dont l'intensité augmente jusqu'à des valeurs plus de 20 fois supérieures à celle du quartz.



## Références bibliographiques

1. Burckhardt H.G. and Trömel M., "Strontium-undecaotellurat,  $SrTe_5O_{11}$ , eine  $CaF_2$ -defektstruktur und ihre beziehung zur struktur einfacher gläser", Acta Crystallographica C, **1983**. C39 p.1322-1323.
2. Trömel M., "Kristalle, Glas und Anti-Glas", Zeitschrift für Kristallographie, **1988**. 183 p.15-26.
3. Zehnder E.J., Martin L., Münch E., and Trömel M., "Antiglas-fehlordnung und Raman-spektren bei seltenerdteelluraten (IV)", Zeitschrift für Kristallographie, **1987**. 178 p.218-220.
4. Trömel M., Burckhardt H.G., Heydarian H., and Münch E., Acta Crystallographica A, **1984**. A40(Suppl C-216).
5. Trömel M., Hützler W., and Münch E., "Anti-glass phases and other lanthanide tellurates with fluorite-related structures", Journal of Less-Common Metals, **1985**. 110 p.421-424.
6. Blasse G., Dirksen G.J., Oomen E.W.J.L., and Trömel M., "Luminescence of Tellurite Anti-glass phases", Journal of Solid State Chemistry, **1986**. 63 p.148-153.
7. Oufkir A., "Synthèse et caractérisation des verres des systèmes  $TeO_2$ -PbO et  $TeO_2$ - $Tl_2O$ -PbO : vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire." **2000**, Thèse d'Etat, Université Mohamed Premier (Maroc).
8. El-Farissi M., "Caractérisation structural et propriétés électriques de nouveaux matériaux oxydes à base de Bi III, Te IV et Ln III." **1987**, Thèse d'Université, Université de Limoges.
9. Masson O., Thomas P., Durand O., Hansen T., Champarnaud J.C., and Mercurio D., "On the structure of the disordered  $Bi_2Te_4O_{11}$  phase", Journal of Solid State Chemistry, **2004**. 177 p.2168-2176.
10. Rietveld H.M., "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", Journal of Applied Crystallography, **1969**. 2 p.65-71.
11. Nield V.M. and Keen D.A., "Diffuse neutron scattering from crystalline materials". **2001** Oxford University Press, Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter, Vol 14, New York.
12. Lovesey S.W., "Theory of neutron scattering from condensed matter - Volume 1". **1986** Oxford University Press, International Series of Monographs on Physics, Vol 72, New York.
13. Dove M.T. and D.A.Keen, "Atomic structure of disordered materials", NATO Science Series, Series C : Mathematical and Physical Sciences, **1999**. 543 p.371-387.
14. Frey F., "Diffuse scattering from disordered crystals", Acta Crystallographica, **1995**. B51 p.592-603.
15. Tucker M.G., Squires M.D., Dove M.T., and Keen T.A., "Dynamic structural disorder in cristobalite : Neutron scattering measurement and Reverse Monte-Carlo modelling", Journal of Physics : Condensed Matter, **2001**. 13 p.403-423.
16. Warren B.E., "X-ray Diffraction". **1969** Adison-Wesley Publishing Company, Adison-Wesley series in metallurgy and materials, Vol.
17. Dove M.T., "An introduction to the use of neutron scattering methods in mineral sciences", European Journal of Mineralogy, **2002**. 14 p.203-224.
18. Keen D.A., "A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering", Journal of Applied Crystallography, **2001**. 34 p.172-177.
19. Yarnell J.L., Katz M.J., Wenzel R.G., and Koenig S.H., "Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85 K", Physical Review A, **1973**. 7(6) p.2130-2144.
20. Mellergard A., "Local atomic and magnetic structure in magnetic oxides studied by neutron scattering and RMC modelling", **1999**, Royal Institute of Technology, KTH.

21. Faber T.E. and Ziman J.M., "A theory of the electrical properties of liquid metals. III. The resistivity of binary alloys", *Philosophical Magazine*, **1965**. 11 p.153-173.
22. Dove M.T., Tucker M.G., and D.A.Keen, "Neutron total scattering method : simultaneous determination of long-range and short-range order in disordered materials", *European Journal of Mineralogy*, **2002**. 14 p.331-348.
23. Egami T. and Billinge S.J.L., "Underneath the Bragg peaks : Structural analysis of complex materials". **2003** Pergamon, Pergamon Materials Series, Vol 7, Cambridge.
24. McGreevy R.L. and Pusztai L., "Reverse Monte-Carlo simulation : A new technique for the determination of disordered structures", *Molecular Simulation*, **1988**. 1 p.359-367.
25. McGreevy R.L., "Reverse Monte-Carlo modelling", *Journal of Physics : Condensed Matter*, **2001**. 13 p.R877-R913.
26. Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., and Teller E., "Equation-of-state calculations by fast computing machines", *Journal of Chemical Physics*, **1953**. 19 p.555-573.
27. McGreevy R.L. and Howe M.A., "RMC : Modelling disordered structures", *Annual Reviews of Materials Science*, **1992**. 22 p.217-242.
28. McGreevy R.L., "RMC : progress, problems and prospects", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **1995**. 354 p.1-16.
29. McGreevy R.L. and Mellergard A., *RMCA program*, <ftp://studsvik.uu.se/pub>
30. McGreevy R.L. and Mellergard A., *RMCPow program*, <ftp://studsvik.uu.se/pub>
31. Mellergard A. and McGreevy R.L., "Reverse Monte-Carlo modelling of neutron powder diffraction data", *Acta Crystallographica*, **1999**. A55 p.783-789.
32. Mellergard A. and McGreevy R.L., "Recent developments of the RMCPow method for structural modelling", *Chemical Physics*, **2000**. 261 p.267-274.
33. Hennion B., " Introduction à la diffusion neutronique", Ecole de Printemps, **1996**, [http://www.ill.fr/Info/diff\\_neutrons/Introduction/introduction.htm](http://www.ill.fr/Info/diff_neutrons/Introduction/introduction.htm)
34. Bennington S.M., "The use of neutron scattering in the study of ceramics", *Journal of Materials Science - Characterisation of Ceramics*, **2004**. 39 p.6757-6779.
35. Proffen T., Billinge S.J.L., Egami T., and Louca D., "Structural analysis of complex materials using the atomic pair distribution function - A practical guide", *Zeitschrift für Kristallographie*, **2003**. 218 p.132-143.
36. "D20 Instrument", <http://whisky.ill.fr/YellowBook/D20/>
37. Paalman H.H. and Pings C., "Numerical evaluation of X-Ray absorption factors for cylindrical samples and annular sample cells", *Journal of Applied Physics*, **1962**. 33(8) p.2635-2639.
38. Blech I.A. and Averbach B.L., "Multiple scattering of neutrons in vanadium and copper", *Physical Review*, **1965**. 137(4A) p.1113-1116.
39. Placzek G., "The scattering of neutrons by systems of heavy nuclei", *Physical Review*, **1952**. 86(3) p.377-388.
40. Howe M.A., McGreevy R.L., and Zetterström P., *CORRECT program*, <ftp://studsvik.uu.se/pub>
41. Howe M.A., McGreevy R.L., and Pusztai L., *MCGR program*, <ftp://studsvik.uu.se/pub>
42. Pusztai L. and McGreevy R.L., "MCGR : An inverse method for deriving the pair correlation function from the structure factor", *Physica B*, **1997**. 234-236 p.357-358.
43. Zetterström P. and McGreevy R.L., "Improved Monte-Carlo program MCGR, for determining G(r)", *Physica B : Condensed Matter*, **2000**. 276-278 p.187-188.
44. Moulin B., "Spectrométrie de diffusion Raman pulsée pour les hautes températures - Application à LiNbO<sub>3</sub> et d'autres oxydes modèles", **2002**, Thèse d'Université, Université d'Orléans.
45. Raman C.V. and Krishnan K.S., "A new type of secondary radiation", *Nature*, **1928**. 121 p.501-502.
46. Raman C.V., "The molecular scattering of light", *Nobel Lectures*, **1930**. Physics 1922-1941 p.267-275.

47. Cabannes J., "New optical phenomenon; pulsations produced when anisotropic molecules in rotation and vibration diffuse visible and ultra-violet light", Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, **1928**. 186 p.1201-1202.
48. Rocard Y., "New diffused radiations", Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, **1928**. 186 p.1107-1109.
49. Raman C.V. and Krishnan K.S., "The production of new radiations by light scattering", Proceeding of the Royal Society of London, **1929**. AI22 p.23-35.
50. "Session d'initiation aux Spectrométries Infra-Rouge et Raman", **1988** Université de Bordeaux I.
51. Noguera O., "Propriétés structurales, vibrationnelles et diélectriques de matériaux à base d'oxyde de tellure." **2003**, Thèse d'Université, Université de Limoges.
52. Smirnov M.B. and Kazimirov V.Y., "LADY : Software for lattice dynamics simulations", JINR Communications, **2001**. E14 p.159.
53. Smirnov M.B., Mirgorodsky A.P., and Quintard P.E., "CRYME : a program for simulating structural, vibrational, elastic, piezoelectric and dielectric properties of materials within a phenomenological model of their potential functions", Journal of Molecular Structure, **1995**. 348 p.159-162.
54. Mirgorodsky A.P., Merle-Méjean T., Thomas P., Champarnaud J.C., and Frit B., "Dynamics and crystal chemistry of tellurites I. Raman spectra of thallium tellurites :  $Tl_2TeO_3$ ,  $Tl_2Te_2O_5$  and  $Tl_2Te_3O_7$ ", Journal of Physics and Chemistry of Solids, **2002**. 63 p.545-554.
55. Schmidt P. and Oppermann H., "Investigations to the ternary system Bi/Te/O; part I : The phase diagram of the pseudobinary system  $Bi_2O_3$ - $TeO_2$ ", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **1997**. 623 p.174-178.
56. Frit B., Jaymes M., Perez G., and Hagenmuller P., "Le système  $Bi_2O_3$ - $TeO_2$  à 750°C", Revue de Chimie Minérale, **1971**. 8 p.453-461.
57. Frit B. and Jaymes M., "Le système  $Bi_2O_3$ - $TeO_2$  à 450°C", Revue de Chimie Minérale, **1972**. 9 p.837-844.
58. Pöppl L. and Szaller Z., "Reactions and phases within the  $TeO_2$ -rich part of the  $Bi_2O_3$ - $TeO_2$  system; The non-equilibrium phase diagram", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2003**. 74 p.375-386.
59. Szaller Z., Pöppl L., Lovas G., and Dodony I., "Study of the formation of  $Bi_2Te_4O_{11}$ ", Journal of Solid State Chemistry, **1996**. 121 p.251-261.
60. Lovas G., Dodony I., Pöppl L., and Szaller Z., "On the phase transitions of  $Bi_2Te_4O_{11}$ ", Journal of Solid State Chemistry, **1998**. 135 p.175-181.
61. Champarnaud-Mesjard J.C., Blanchandin S., Thomas P., Mirgorodsky A., Merle T., and Frit B., "Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide :  $\gamma$ - $TeO_2$ ", Journal of Physics and Chemistry of Solids, **2000**. 61 p.1499-1507.
62. Stehlik B. and Balak B., "Crystal structure of tellurium dioxide", Collection of Czechoslovak Chemical Communications, **1949**. 14 p.595-607.
63. Leciejewicz J., "The crystal structure of tellurium dioxide. A redetermination by neutron diffraction", Zeitschrift für Kristallographie, **1961**. 116 p.345-353.
64. Lindqvist O., "Refinement of the structure of tellurium dioxide", Acta Chemica Scandinavica, **1968**. 22(3) p.977-982.
65. Thomas P.A., "The crystal structure and absolute optical chirality of paratellurite,  $\alpha$ - $TeO_2$ ", Journal of Physics C : Solid State Physics, **1988**. 21(25) p.4611-4627.
66. Lemos V., Cerdeira F., and Cardona M., "Atomic motions corresponding to zone center phonons in paratellurite", Physics Status Solidi B, **1978**. 88 p.199.
67. Mirgorodsky A.P., Merle-Méjean T., Champarnaud J.C., Thomas P., and Frit B., "Dynamics and structure of  $TeO_2$  polymorphs : model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new  $\gamma$ - and  $\delta$ -phases", Journal of Physics and Chemistry of Solids, **2000**. 61 p.501-509.

68. Yakovlev D.S., Mirgorodsky A.P., Tulub A.V., and Shchegolev B.F., "Nonempirical calculation of linear and nonlinear polarizability of  $\text{TeO}_2$ -based molecular clusters and piezoelectric properties of crystalline tellurium oxide", *Physical and Spectroscopy*, **2002**. 92(3) p.493-498.
69. Beyer H., "Verfeinerung der Kristallstruktur von tellurit, dem rhombischen  $\text{TeO}_2$ ", *Zeitschrift für Kristallographie*, **1967**. 124 p.228-237.
70. Blanchandin S., Marchet P., Thomas P., Champarnaud-Mesjard J.C., and Frit B., "New investigations within the  $\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$  system : phase equilibrium diagram and glass crystallisation", *Journal of Materials Science*, **1999**. 34 p.1-8.
71. Blanchandin S., Thomas P., Marchet P., Champarnaud-Mesjard J.C., and Frit B., "Equilibrium and non-equilibrium phase diagram within the  $\text{TeO}_2$ -rich part of the  $\text{TeO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  system", *Journal of Materials Chemistry*, **1999**. 9 p.1785-1788.
72. Blanchandin S., "Etude cristallographique de quelques phases cristallisées et vitreuses appartenant aux systèmes  $\text{TeO}_2$ - $\text{WO}_3$  et  $\text{TeO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ." **2000**, Thèse d'Université, Université de Limoges.
73. Loopstra B.O. and Goubitz K., "The structures of four cesium tellurates", *Acta Crystallographica C*, **1986**. C42(5) p.520-523.
74. Cachau-Herreillat D., Norbert A., Maurin M., and Phillipot E., "Comparative crystal chemical study and ionic conductivity of two varieties of  $\alpha$ - and  $\beta$ -lithium tellurate ( $\text{Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$ )", *Journal of Solid State Chemistry*, **1981**. 37(3) p.352-361.
75. Andersen L. and Moret J., "Dipotassium ditellurium (IV) pentaoxide trihydrate,  $\text{K}_2\text{Te}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ", *Acta Crystallographica C*, **1983**. C39(2) p.143-145.
76. Trömel M., "Crystal structure of magnesium tellurate (IV)", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1975**. 418(2) p.141-144.
77. Wroblewska J., Erb A., Dobrowolski J., and Freundlich W., "Crystallochemical study of the tellurates of the bivalent elements calcium, barium, zinc and cadmium", *Revue de Chimie Minérale*, **1979**. 16(2) p.112-123.
78. Trömel M. and Zieten-Reichnach H., "Magnesium tellurites", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1970**. 378(3) p.238-244.
79. Platte C. and Trömel M., "Nickel ditellurate (IV) : oxygen coordination number five to the tetravalent telluride", *Acta Crystallographica B*, **1981**. B37(6) p.1276-1278.
80. Hanke K., Kupcik V., and Lindqvist O., "Crystal structure of copper tellurate (IV)", *Acta Crystallographica B*, **1973**. B29(5) p.963-970.
81. Trömel M. and Schmidt D., "Manganese (II), cobalt (II) and nickel (II) tellurites", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1972**. 387(2) p.230-240.
82. Johnston M.G. and Harrison W.T.A., "Manganese tellurite,  $\beta$ - $\text{MnTe}_2\text{O}_5$ ", *Acta Crystallographica E*, **2002**. E58(7) p.i59-i61.
83. Feger C.R., Schimek G.L., and Kolis J.W., "Hydrothermal synthesis and characterization of  $\text{M}_2\text{Te}_3\text{O}_8$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) : A series of compounds with the spiroffite structure", *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**. 143(2) p.246-253.
84. Jeansannetas B., "Synthèse et caractérisation de quelques phases cristallisées et vitreuses du ternaire thallium-tellure-oxygène : vers de nouveaux matériaux pour l'optique non linéaire." **1998**, Thèse d'Université, Université de Limoges.
85. Champarnaud-Mesjard J.C., Thomas P., Dutreilh-Colas M., and Oufkir A., "Crystal structure of dilead tritellurate (IV),  $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ ", *Zeitschrift für Kristallographie : New Crystal Structures*, **2001**. 216(2) p.185-186.
86. Folger F., "Crystal structure of lithium tellurate (IV)", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1975**. 411(2) p.103-110.
87. Masse R., Guitel J.C., and Tordjman I., "Chemical preparation and crystal structure of sodium and silver tellurites :  $\text{Na}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{TeO}_3$ ", *Materials Research Bulletin*, **1980**. 15(4) p.431-436.

88. Johansson G.B. and Lindqvist O., "*The crystal structure of dipotassium tellurate (IV) trihydrate,  $K_2TeO_3 \cdot 3H_2O$* ", Acta Crystallographica B, **1978**. B34(10) p.2959-2962.
89. Thuemmel H.J. and Hoppe R., "*Alkali metal tellurites of type  $M_2TeO_3$  ( $M = \text{lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium}$ )*", Zeitschrift für Naturforschung B, **1974**. 29(1-2) p.28-31.
90. Andersen L., Lindqvist O., and Moret J., "*The structures of magnesium tellurate (IV) hexahydrate,  $MgTeO_3 \cdot 6H_2O$ , and magnesium selenate (IV) hexahydrate,  $MgSeO_3 \cdot 6H_2O$* ", Acta Crystallographica C, **1984**. C40(4) p.586-589.
91. Elerman Y., "*Crystal structure of two polymorphs of strontium tellurate ( $SrTeO_3$ )*", Doga : Turkish Journal of Physics, **1993**. 17(7) p.465-473.
92. Kocak M., Platte C., and Trömel M., "*Different forms of barium tellurate (IV)*", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **1979**. 453 p.93-97.
93. Kohn K., Inoue K., Horie O., and Akimoto S., "*Crystal chemistry of metal selenites and tellurites  $MSeO_3$  and  $MTeO_3$  ( $M = Mg, Mn, Co, Ni, Cu \text{ and } Zn$ )*", Journal of Solid State Chemistry, **1976**. 18(1) p.27-37.
94. Lindqvist O., "*Crystal structure of  $CuTeO_3$* ", Acta Chemica Scandinavica, **1972**. 26(4) p.1423-1430.
95. Hanke K., "*Zinc tellurate : crystal structure and relation to some selenates*", Naturwissenschaften, **1967**. 54(8) p.199.
96. Krämer V. and Brandt G., "*Structure of cadmium tellurate (IV),  $CdTeO_3$* ", Acta Crystallographica C, **1985**. C41(8) p.1152-1154.
97. Krämer V. and Brandt G., "*Structure of mercury tellurate (IV)*", Acta Crystallographica C, **1986**. C42(7) p.917-918.
98. Grice J.D., "*The crystal structure of magnolite,  $Hg_2TeO_3$* ", Canadian Mineralogist, **1989**. 27(1) p.133-136.
99. Sciau P., Lapasset J., and Moret J., "*Structure of the tetragonal phase of lead tellurate ( $PbTeO_3$ )*", Acta Crystallographica C, **1986**. C42(12) p.1688-1690.
100. Frit B., Mercurio D., Thomas P., and Champarnaud-Mesjard J.C., "*Refinement of the crystal structure of dithallium (I) trioxotellurate (IV),  $Tl_2TeO_3$* ", Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures, **1999**. 214(4) p.439-440.
101. Meier S.F., Weber F.A., Glaser R.J., and Schleid T., "*Single crystals of the cerium (IV) oxotellurate (IV)  $CeTe_2O_6$* ", Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **2001**. 627(11) p.2448-2450.
102. Lopez M.L., Veiga M.L., Jerez A., and Pico C., "*Crystal and X-ray powder diffraction data for mixed oxides  $MTe_2O_6$  ( $M = Ce, Th$ )*", Powder Diffraction, **1992**. 7(1) p.32-33.
103. Arnaud Y., Averbuch-Pouchot M.T., Durif A., and Guidot J., "*Crystal structure of the mixed molybdenium-tellurium oxide : molybdenium tellurite ( $MoTe_2O_7$ )*", Acta Crystallographica B, **1976**. B32(5) p.1417-1420.
104. Bart J.C.J. and Giordano N., "*The crystal structure of a tellurium molybdenium oxide,  $\alpha\text{-}MoTe_2O_7$ , and the systematics of related structures*", Gazzetta Chimica Italiana, **1979**. 109(1-2) p.73-92.
105. VanBerkum J.G.M., Delhez R., DeKeijser T.H., and Mittemeijer E.J., "*Characterization of deformation fields around misfitting inclusions in solids by means of diffraction line broadening*", Physics Status Solidi, **1992**. 134 p.335.
106. Mittemeijer E.J. and Delhez R. "*Determination of compositional variations by X-ray diffraction line profile analysis*". in "*Accuracy in powder diffraction*". **1979**. Gaithersburg, National Bureau of Standards Special Publication.
107. Mittemeijer E.J. and Delhez R., "*Concentration variations within small crystallites studied by X-ray diffraction line profile analysis*", Journal of Applied Physics, **1978**. 49(7) p.3875-3878.
108. Lasbrugnas C., "*Matériaux doubleurs de fréquences : verres et vitrocéramiques à base d'oxyde de tellure - élaboration et caractérisation*", **2004**, Thèse d'Université, Université de Limoges.
109. Kurtz S.K. and Perry T.T., "*A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials*", Journal of Applied Physics, **1968**. 39(8) p.3798-3813.
110. Rodriguez-Carvajal J., *FULLPROF program*, **2004**, <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>

111. Noguera O., Merle-Méjean T., Mirgorodsky A.P., Smirnov M., Thomas P., and Champarnaud J.C., "Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of  $TeO_2$ ", *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2003**. 330 p.50-60.
112. Mercurio D., Farissi M.E., Frit B., and Goursat P., "Etude structurale et densification d'un nouveau matériau piézoélectrique :  $Bi_2TeO_5$ ", *Materials Chemistry and Physics*, **1983**. 9 p.467-476.
113. Ok K.M., Bhuvanesh N.S.P., and Halasyamani P.S., " $Bi_2TeO_5$  : Synthesis, structure and powder second harmonic generation properties", *Inorganic Chemistry*, **2001**. 40 p.1978-1980.
114. Thomas P., Jeansannetas B., Champarnaud-Mesjard J.C., and Frit B., "Crystal structure of a new mixed-valence bismuth oxotellurate  $Bi_2Te^{IV}Te^{VI}O_8$ ", *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, **1996**. 33 p.637-646.
115. Mercurio D., Champarnaud-Mesjard J.C., Gouby I., and Frit B., "On the crystal structure of  $Bi_2Te_2O_7$ ", *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, **1998**. 35 p.49-65.
116. Rossell H.J., Leblanc M., Férey G., Bevan D.J.M., Simpson D.J., and Taylor M.R., "On the crystal structure of  $Bi_2Te_4O_{11}$ ", *Australian Journal of Chemistry*, **1992**. 45 p.1415-1425.
117. Szaller Z., Kovacs L., and Pöppel L., "Comparative study of bismuth tellurites by infrared absorption spectroscopy", *Journal of Solid State Chemistry*, **2000**. 152 p.392-396.
118. Brese N.E. and O'Keeffe M., "Bond valence parameters for solids", *Acta Crystallographica*, **1991**. B47 p.192-197.
119. McLaughlin J.C., Tagg S.L., and Zwanziger J.W., "The structure of alkali tellurite glasses", *Journal of Physical Chemistry B*, **2001**. 105 p.67-75.
120. Wilson A.J.C., "X-ray optics : The diffraction of X-rays by finite and imperfect crystals". **1962**, B L Worsnop.
121. Langford J.I. "The use of the Voigt function in determining microstructural properties from diffraction data by means of pattern decomposition". in "Accuracy in powder diffraction". **1992**. Gaithersburg, National Institute of Standards and Technology Special Publication.
122. Klug H.P. and Alexander L.E., "X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials". **1974** J. Wiley 2ème ed., New York.
123. Finger L.W., Cox D.E., and Jephcoat A.P., "A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergency", *Journal of Applied Crystallography*, **1994**. 27 p.892-900.
124. Masson O., *PEAKOC*, 1.0, **2006**, <http://www.esrf.fr/computing/scientific/PEAKOC/MAIN.htm>
125. Williamson G.K. and Hall W.H., "X-ray line broadening from field aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, **1953**. 1 p.22-31.
126. Balta-Calleja F.J. and Vonk C.G., "X-ray scattering of synthetic polymers". **1989** Elsevier Science Publishing Company Inc, Polymer Science Library, Vol 8.
127. Cervinka L., "Paracrystalline lattice distortions and microdomains in manganese ferrites near the cubic-tetragonal transition", *Acta Crystallographica*, **1970**. A26 p.277-289.
128. Vogel W. and Hosemann R., "Evaluation of paracrystalline distortions from line broadening", *Acta Crystallographica*, **1970**. A26 p.272-277.
129. Hosemann R., Vogel W., Weick D., and Balta-Calleja F.J., "Novels spectrs of the real paracrystal", *Acta Crystallographica*, **1981**. A37 p.85-91.
130. Eads J.L. and Millane R.P., "Diffraction by the ideal paracrystal", *Acta Crystallographica*, **2001**. A57 p.507-517.
131. Bodor G., Gall S., Häberle K.D., Lode U., and Wilke W., "Determination of crystallite particle size distribution of polymers from WAXS", *Journal of Polymer Science B*, **1996**. 34 p.485-496.
132. Sheldrick G.M., *SHELXS-97*, **1997**,
133. Sheldrick G.M., *SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures*, **1997**,

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

134. Mirgorodsky A.P., Soulis M., Thomas P., Merle-Méjean T., and Smirnov M., "*Ab initio study of the nonlinear optical susceptibility Of TeO<sub>2</sub> based glasses*", Physical Review, **2006**. B 73.
135. Vrillet G., Lasbrugnas C., Thomas P., Masson O., Couderc V., Barthélémy A., and Champarnaud J.C., "*Efficient second harmonic generation in  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub> phase*", Journal of Materials Science, **2005**. 40(18) p.4975-4977.