

Archive ouverte UNIGE

https://archive-ouverte.unige.ch

Open Access

Thèse de	privat-docent

1992

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Etude structurale de composés solides en relation avec une transition de phase

Kubel, Frank

How to cite

KUBEL, Frank. Etude structurale de composés solides en relation avec une transition de phase. Privatdocent Thesis, 1992. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:105058

This publication URL:https://archive-ouverte.unige:105058Publication DOI:10.13097/archive-ouverte/unige:105058

© This document is protected by copyright. Please refer to copyright holder(s) for terms of use.

Etude structurale de composés solides en relation avec une transition de phase

Thèse d'habilitation

de

Frank Kubel

Dipl.Chem. Dr. rer. nat.

Université de Genève

1992

Etude structurale de composés solides en relation avec une transition de phase

2

Thèse d'habilitation

de

Frank Kubel

Dipl.Chem. Dr. rer. nat.

Université de Genève

1992

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Genève, le

ler février 1993



FACULTÉ DES SCIENCES

LE DOYEN

Nomination du Dr Frank KUBEL aux fonctions de privat-docent à la Faculté des sciences.

Suite à la décision prise par le Rectorat de l'Université de Genève le 12 janvier 1993, la Faculté des sciences confirme la nomination de Monsieur Frank KUBEL aux fonctions de privat-docent pour un enseignement de "Transition de phases structurales" au Département de chimie minérale, analytique et appliquée.

Pierre MOESCHLER



1.	INTRODUCTION	1
1.1	Transitions de phase	1
1.2	Structures cristallines étudiées	5
1.3	Propriétés des composés étudiés	6
1.4	Équipement pour analyser les transitions de phase	6
1.5	Prototype d'un équipement à rayons X à basse	
	température de 300K à 20K	7
1.6	Programmes informatiques utilisés	8
2.	COMPOSÉ RÉFRACTAIRE	9
2.1	Structure cubique de VN, détermination de la distribution	
	de la densité des électrons de valence	9
2.2	Densité électronique de VN	14
2.3	Anomalie du déplacement atomique de vanadium	15
2.4	Mis en évidence de la transition de phases de VN	16
2.5	Structure tétragonale de VN	18
2.6	Résumé	20
3.	PHASES DE CHEVREL	21
3.1	Étude des changements de structure de MM0 ₆ S ₈ (M=Eu,Ca,Sr,Ba)	21
3.1.1	Structure rhomboédrique à température ambiante	21
3.1.2	Structure triclinique de EuMo ₆ S ₈ à basse température	24
3.1.2.1	Etude de diffraction sur poudre de EuMo ₆ S ₈	24
3.1.2.2	Etude structurale de EuMo ₆ S ₈ et BaMo ₆ S ₈ rhombo-	
	édrique et triclinique par diffraction sur monocristal	
	à basse température	24

4.	BORACITES
4.1	Structure de Zn-Cl à température ambiante, étude par
	diffraction sur poudre et sur monocristal 28
4.2	Structure de Cr-Br à température ambiante, étude par
	diffraction sur monocristal 29
4.3	Structure de Co-Br, Ni-Cl et Fe-I à température ambiante,
	étude par diffraction sur monocristal 31
4.4	Structure de Cr-Cl
4.4.1	Etude de la structure cubique et tétragonale par
	diffraction sur monocristal 33
4.4.2	Etude par diffraction sur poudre
4.5	Étude de la transition des phase magnétique de la
	boracite Ni-Br par diffraction neutronique 40
5.	PEROVSKITE ET COMPOSÉ APPARENTÉ 44
5.1	Structure de BiFeO ₃ 44
5.1.1	Etude de la polarité par attaque chimique
5.1.2	Etude des transformations de phase de BiFeO3,
	étude optique des cristaux de synthèse
5.1.3	Etude optique des cristaux maclés intentionnellement 50
5.2	Structure de Bi $_5$ (Ti $_3$ Fe)O $_{15}$
5.2.1	Etude des transformations de phase par analyse optique 57
5.2.2	Etude par analyse thermique différentielle
5.2.3	Attaque chimique des cristaux 60
6.	SODALITE Ca ₈ [Al ₁₂ O ₂₄](WO ₄) ₂ 62
6.1	Analyse par microscopie électronique 62
6.2	Analyse de la transition de phase par mesure de la biréfringence 64

7.	TRANSITION DE PHASE D'UN COMPOSÉ
	PHARMACEUTIQUE
7.1	Étude de quatre modifications de phénobarbital
8.	SYNTHESE DES COMPOSÉS 69
8.1	Synthèse de monocristaux de VN stoechiométrique 69
8.2	Synthèse de monocristaux des boracites
8.3	Synthèse de monocristaux de BiFeO3 69
8.4	Synthèse de monocristaux de Bi ₅ (Ti ₃ Fe)O ₁₅
8.5	Synthèse de monocristaux de Ca ₈ [Al ₁₂ O ₂₄](WO ₄) ₂
9.	DISCUSSION ET TENDANCES 73
10.	RÉFÉRENCES 77
11.	ANNEXE
11.1	Paramètres de maille et positions atomiques de VN 83
11.2	Paramètres de maille et positions atomiques de CaMo ₆ S ₈ ,
	EuMo ₆ S ₈ , SrMo ₆ S ₈ et BaMo ₆ S ₈ 83
11.3	Paramètres de maille et positions atomiques de EuMo ₆ S ₈
	et de BaMo ₆ S ₈ 84
11.4	Paramètres de maille et positions atomiques de Fe-I, Co-Br
	et Ni-Cl (Pca2 ₁) 85
11.5	Paramètres de maille et positions atomiques de Cr-Cl (F43c)
	Paramètres de maille et positions atomiques de Cr-Cl (P $\overline{42}_1$ c) 87
11.6	Paramètres de maille et positions atomiques de BiFeO ₃ (R3c) 88
11.7	Paramètres de maille et positions atomiques de Bi5(Ti3Fe)O15 (Fmm2) 88

12.	SUMMARY, in english90
13.	ZUSAMMENFASSUNG, in Deutsch93

14.	Curriculum vitae	
-----	------------------	--

1. INTRODUCTION

1.1 Transitions de phase

Une phase est un système structurel homogène, défini par un ensemble de paramètres intensifs, température, pression, champ électrique ou magnétique etc. et possédant des propriétés différentiées. Si, sous certaines conditions, le système peut présenter des phases différentes, on observe, en modifiant de façon continue les valeurs des paramètres intensifs, le passage de l'une à l'autre. On parle alors de transition de phase. Deux types de transitions sont à différencier. Si, au point de transition, les deux phases sont en équilibre, on parle d'une transition de premier ordre. Si au contraire on ne peut maintenir la présence simultanée des deux phases on parle d'une transition de deuxième ordre.

Une transition de phase peut aussi être caractérisée par son aspect cinétique. Une transition très lente est accompagnée de rupture des liaisons principales ou d'une diffusion lente et permet de stabiliser, dans certains cas, une phase métastable. Une vitesse de transition intermédiaire caractérise souvent un réarrangement entre un composé ordonné et un composé désordonné (transition ordre-désordre). Une transition rapide indique des déplacements importants des atomes sans rupture des liaisons et sans diffusion. Plus précisément, la transition de phase est définie par le changement du potentiel de GIBBS, ΔG , en fonction d'un certain nombre de paramètres: pression, température, concentration, champs électrique et magnétique, contrainte mécanique unidirectionnelle. D'après EHRENFEST [Ehrenfest, 1933], une transition est d'ordre n, si la (n-1)^{ième} dérivé de ΔG reste continue et la n^{ième} dérivé subit une discontinuité. Tous les transitions observées jusqu'ici sont d'ordre 1 ou 2. Si n=1, on parle d'une transition de premier ordre ou transition discontinue, n=2 indique une transition de deuxième ordre ou transition continue.

LANDAU [Landau, 1965], ayant observé un changement de symétrie lors des modifications de structure a défini un nouveau paramètre d'ordre, nul pour la phase de haute symétrie (aussi appelée phase mère, phase aristotype ou phase prototype) et non-nul, après la transition, pour la phase de plus basse symétrie. Dans le cas d'une transition de deuxième ordre, la perte d'éléments de symétrie est directement reliée à une évolution du groupe cristallographique vers un sousgroupe maximal [International Tables for Crystallography, 1983]. Dans une transition discontinue, la majorité des changements de phase, cette relation n'est pas évidente, et on a recours à des analyses plus complexes pour comprendre le passage d'une phase à l'autre.

Une transition de phase peut se révéler dans un composé de différentes manières: une transition sans modification du groupe ponctuel qui se manifeste par changement du paramètre de translation du réseau cristallographique (par exemple: passage d'un réseau centré à un réseau non centré) n'est possible que pour un composé dit "non-ferroïque". Si la symétrie ponctuelle change pendant la transformation (par exemple vers une symétrie plus basse), le composé est du type "ferroïque". Dans ce dernier cas on obtient en règle général un cristal avec différentes orientations équivalentes. Ces volumes présentant des orientations particulières sont reliés par les éléments de symétrie perdus lors de la transition et sont appelées 'domaines' ou 'macles mimétiques'. Ces domaines dans un cristal ferroïque peuvent basculer d'un état d'orientation dans un autre. Les composés qui subissent une transition de phase du type "ferroïque" (de premier ordre avec cycle d'hystérèse), sont classifiés par AIZU [Aizu, 1973] selon des considérations thermodynamiques et suivant leurs éléments de symétrie. L'énergie libre, ΔG , peut être reliée à la structure des macles. D'après AIZU, la polarisation totale résulte de la polarisation spontanée et des contributions induites électriques, magnétiques et mécaniques. AIZU définit deux classes:

*** la classe "ferroïque primaire" comprenant les composés ferroélectriques avec des domaines de polarisation spontanée (possible dans 10 des 32 groupes ponctuels cristallographiques) qui basculent sous l'influence d'un champ électrique, les composés ferroélastiques avec des domaines de déformation spontanée (si les deux groupes ponctuels dépendent de deux différents systèmes cristallographiques) qui peuvent être modifiés sous contrainte mécanique, enfin les composés ferromagnétiques avec des domaines ferromagnétiques (possible dans 31 groupes de SHOUBNIKOV parmi 90 groupes magnétiques) qui basculent dans un champ magnétique.

*** la classe des composés ferroïques secondaires pour lesquelles le basculement de domaines s'opèrent sous l'influence d'une combinaison de deux contraintes, par exemple les composés "ferro<u>bi</u>électriques" ou "ferrroélasto- électriques" (aussi appelés piézoélectriques).

Une transition de phase provoquée par une des contraintes mentionnées cidessus peut être étudiée par différentes techniques faisant appel aux propriétés physiques, à savoir l'analyse structurale par diffraction, la microscopie électronique, les mesures de diagrammes de résonance qui analysent l'environnement d'un élément particulier, la thermoanalyse ATD et DSC ou les observations optiques en lumière polarisée, dont la biréfringence et la biréflectance. Ces observations peuvent être combinées à des mesures électriques et magnétiques (effet électro- ou magnéto-optique). L'analyse chimique donne parfois aussi des informations précieuses sur un changement de symétrie pendant une transition de phase, comme par exemple l'attaque d'une surface cristalline par un agent acide ou basique .

La transition de phase au niveau des électrons conducteurs et supraconducteurs est aussi un vaste domaine d'étude, cette transition interfère souvent avec une transition par déplacement d'atomes.

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié le changement structural réversible d'un composé en fonction de la température, mais aussi sous l'influence d'une force extérieure (champs électrique, mécanique ...). Les changements de phase étudiés sont caractérisés par un déplacement des atomes et par un arrangement des spins magnétiques, et sont déclenchés par variation de la température et par application d'une pression mécanique.

Les transitions de phase des différents groupes de composés ont été étudiées expérimentalement par diffraction des rayons X, diffraction des rayons neutroniques, analyse thermique, analyse par microscopie électronique à balayage ou diffraction électronique et analyse optique par microscopie en lumière polarisée. L'observation des figures d'attaque et leur arrangement complète cette étude. Parmi les échantillons analysés, on trouve des exemples de transition de premier et deuxième ordre. Elles se différencient expérimentalement par l'apparition d'une chaleur latente de transformation due à une discontinuité de l'entropie et par l'apparition d'une hystérèse lors d'une transition de premier ordre. Le vaste choix des méthodes expérimentales s'explique par l'impossibilité d'étudier chaque facette phase par une technique isolée. L'analyse transformation de d'une cristallographique de la structure des composés permet difficilement de reconnaître et d'étudier des cristaux maclés ou de déterminer le groupe d'espace cristallographique. En complément, l'analyse optique permet d'étudier les lois des macles et permet parfois de déterminer les groupes ponctuels de certaines phases par observation et analyse de l'extinction optique, de l'orientation de l'indicatrice optique, ou de l'orientation des paroi des domaines. Quant aux domaines d'antiphase, seule la diffraction électronique ou l'attaque chimique permet de les identifier. L'analyse thermique, c'est à dire la mesure de la chaleur latente de transformation, est indispensable pour l'étude des transitions de phase. On peut entre autre différencier l'ordre d'une transition par l'analyse de l'intensité de la chaleur latente, mais l'interprétation des diagrammes se révèle souvent difficile. La géométrie des figures d'attaque chimique ou leur arrangement permet d'obtenir certaines informations supplémentaires sur la direction de la polarisation, P_s, sur le caractère centrosymétrique ou non d'un cristal et sur le type spécifique d'une paroi entre les domaines en fonction de l'orientation de la polarisation.

La synthèse chimique des composés en vue d'une analyse structurale ou optique, ou la transformation d'un cristal à plusieurs phases - ou cristal maclé - en un cristal à une phase - ou cristal monodomaine - pose souvent des problèmes techniques qui sont difficiles à résoudre.

Ce travail a été conduit dans le but de comprendre et d'analyser les changements de structure dus à une transition de phase. La détermination des paramètres cristallographiques comme les paramètres de maille et les positions atomiques ensemble, associés aux déplacements atomiques, permet parfois de prévoir ou de comprendre l'absence d'une telle transition dans un groupe de composés. Cette recherche vise à démontrer la complémentarité de nombreuses techniques expérimentales mise en oeuvre et de l'analyse des données par traitement informatique. Il s'est agi également, ici, de prouver l'importance de la mesure de diffraction à haute précision, et de la modélisation lors de l'affinement. Enfin, l'étude des effets macroscopiques d'une transition a été menée de pair avec leur influence sur certaines propriétés physiques.

1.2 Structures cristallines étudiées

Les composés chimiques choisis dans ce travail appartiennent à différents groupes et sont répertoriés dans le tableau I. La majorité d'entre eux présentent un 'polymorphisme cristallin', qui se définit comme l'existence de plusieurs formes cristallines pour un même corps pur.

Composés:Transition nucléaire:Composé réfractaire: Nitrure de vanadium, VN $Fm\overline{3}m <> P\overline{4}2m$.Phases de Chevrel: MMo ₆ S ₈ (M=Eu,Ca,Sr,Ba) $R\overline{3} <> P\overline{1}$.
Composé réfractaire:Nitrure de vanadium, VN $Fm\overline{3}m <> P\overline{4}2m$.Phases de Chevrel:MM0 ₆ S ₈ (M=Eu,Ca,Sr,Ba) $R\overline{3} <> P\overline{1}$.
Phases de Chevrel: MMo_6S_8 (M=Eu,Ca,Sr,Ba) $R\overline{3}<> P\overline{1}.$
Phases de Chevrel: MM0 ₆ S ₈ (M=Eu,Ca,Sr,Ba) $R\overline{3}$ <> $P\overline{1}$.
$MMo_6S_8 (M=Eu,Ca,Sr,Ba) \qquad R\overline{3}<> P\overline{1}.$
Boracites:
M ₃ B ₇ O ₁₃ Hal (M=Cr,Fe,Co,Ni,Zn; Hal=Cl,Br,I)
M-Hal: T _{analyse structurale}
$\begin{bmatrix} Cr-Br: 298K \\ 113K \\ 100K $
$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $
$Zn-Cl = 298K$ $F43c <> Pca2_1 <> K3c$
Ni-Cl, Co-Br, Fe-I (298K) $F43c <> Pca2_1 <>$
Pérovskite et composé relié aux pérovskites:
$m\overline{3}m? <> 3m? <> R3c.$
$Bi_{5}(Ti_{3}Fe)O_{15} I4/mmm <> Fmmm <> Fmm2.$
Sodalite:
$Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$ Im $3m <> ? <> Aba2.$

Composé:	Transition magnétique:	
Ni-Br	F43c1'<>Pca211'<>Pc'a21'<>P1	

1.3 Propriétés des composés étudiés

Les composés analysés se présentent après la synthèse sous forme de cristaux de taille et de qualité suffisantes pour une analyse aux rayons X; celle-ci est réalisée soit sur poudre soit sur un cristal monodomaine ou rendu monodomaine par différentes techniques. Les cristaux de VN (composé réfractaire) sont d'une qualité exceptionnelle et permettent une analyse de la densité électronique. Les résultats ont permis de prévoir une transition de phase à basse température. Les divers cristaux des Phases de Chevrel varient en qualité et en taille, en fonction du métal bivalent, et ne permettent pas, pour chaque composition, toutes les analyses envisagées. Après la transition de phase, les cristaux sont détériorés et il est difficile de trouver un cristal utilisable pour une expérience de diffraction à basse température. Les boracites, pérovskites et sodalites sont des composés qui subissent une transition de phase à haute température et se présentent souvent à température ambiante, sous forme des cristaux polydomaines. Ce comportement rend l'analyse par rayons X sur un cristal très difficile; en particulier, la détermination des paramètres de maille est impossible. Ceux-ci sont toutefois très proches, après transition de phase, des valeurs obtenues pour le composé haute température; un soin particulier est nécessaire pour définir les axes, l'étude est complétée par exemple par analyse des réflexions systématiquement absentes, par mesure précise des réflexions à grand angle ou par analyse supplémentaire d'un diffractogramme obtenu à partir d'une poudre.

1.4 Équipement utilisé pour analyser les transitions de phase

Les transitions de phases étaient analysées selon plusieurs techniques expérimentales. Le Laboratoire Interdisciplinaire de Cristallographie de Genève à mis à disposition un équipement qui permettait d'analyser les modifications structurales telles que la modification des paramètres de maille, le déplacement des atomes dans la structure ou le changement de symétrie du système à analyser. Au Laboratoire de Chimie Analytique de Genève étaient étudiées les variations macroscopiques comme les changements optiques, calorifiques, mécaniques ou magnétiques, ainsi que les expériences d'attaque chimique, qui sont utiles pour analyser certaines propriétés des cristaux comme la présence ou l'état des macles, la direction de la polarisation \mathbf{P}_{s} , ou la preuve de la non-centrosymétrie d'un cristal. L'ensemble des études est conduite grâce à l'équipement suivant:

***	Un diffractomètre aux rayons X pour monocristaux PHILIPS.
***	Un diffractomètre aux rayons X pour monocristaux CAD4 doté
	- d'un circuit de refroidissement à l'azote liquide et d'un microscope à
	lumière polarisée pour analyser un cristal 'in situ'
	- d'un circuit de refroidissement ouvert fonctionnant à l'hélium.
***	Un diffractomètre à poudre HUBER avec circuit de refroidissement
	fermé fonctionnant à l'hélium.
***	Une caméra Guinier avec anode tournante et circuit de refroidissement
	fermé fonctionnant à l'hélium [Ihringer, 1982].
***	Un diffractomètre avec géométrie Bragg Brentano avec circuit de
	refroidissement fermé, à hélium [Knorr, 1985].
***	Un diffractomètre à poudre installé sur un réacteur à neutrons muni
	d'un circuit de refroidissement fermé, à hélium.
***	Un microscope à transmission et réflexion LEITZ-Orthoplan avec un
	dispositif de polarisation de la lumière et doté d'un four atteignant
	1200°C.
***	Un microscope électronique à balayage.
***	Un réacteur nucléaire (à Würenlingen) produisant des neutrons avec un
	circuit de refroidissement fermé fonctionnant à l'hélium.

1.5 Prototype d'un équipement à rayons X à basse température de 300K à 20K

Dans le cadre de ce travail, les mesures aux rayons X à très basse température sont effectuées en utilisant un prototype d'équipement cryostatique à hélium liquide, monté sur un diffractomètre CAD4 à rayons X. Cet équipement est constitué d'un tube en acier couplé à un tube en béryllium, métal qui n'absorbe que faiblement les rayons X. L'hélium, issu d'un dewar, passe par pompage à travers un système de tuyaux, qui peut être chauffé par une résistance. La sortie de l'hélium ainsi que le thermocouple se trouve à un centimètre au dessus du cristal. Le cristal est fixé avec une colle à deux composants sur un capillaire en quartz (matériau présentant un faible coefficient de dilatation thermique), lui-même collé sur un support en laiton. Le réglage du flux d'hélium grâce à un système de vannes, permet de modifier la température. Ce système de vannes se présente sous forme d'une aiguille coulissant dans un tube à fond percé. On peut ainsi modifier et stabiliser à 0.1°C près la température, et cela, essentiellement par augmentation ou diminution du flux combiné à un réglage du chauffage. L'équipement possède un inconvénient majeur: le tube en acier flexible contenant lui-même des tubes pour l'entrée et la sortie de l'hélium est accroché au plafond à l'aide de ressorts. Comme ce système de refroidissement est très lourd et pèse d'une manière inéquilibrée sur la tête goniométrique du diffractomètre CAD4, la manipulation de l'ensemble est très délicate et exige de nombreuses précautions de réglage par modification de la tension des différents ressorts. Aussi certaines positions (par exemple la position horizontale) ne peuvent pas être occupées à cause de la rigidité de la géométrie du système.

1.6 Programmes informatiques utilisés:

*** DBW32.S [Young and Wiles, 1981]
Ensemble de logiciels pour l'analyse "RIETVELD" des
diffractogrammes de poudre obtenus par diffraction aux rayons X et
diffraction neutronique.
*** Powder Refinement Package [Werner et al., 1979]
Ensemble de logiciels pour l'analyse "RIETVELD" des diffractogrammes
de poudre de diffraction aux rayons X. Les programmes sont utilisés
conjointement avec un densitomètre optique pour scanner et digitaliser
des intensités de diffraction collectés sur une plaque photographique.
*** MULTAN87 [Debaerdemaeker et al., 1987]
Ensemble de logiciels pour résoudre certaines structures.
*** XTAL76 [Stewart et al., 1976]
Ensemble de logiciels pour calculs cristallographiques.
*** XTAL2.6 [Hall et Stewart, 1989]
Ensemble de logiciels pour calculs cristallographiques et
affinement de la configuration absolue.
*** SDP [Frenz, 1983]
Ensemble de logiciels pour la résolution de certaines structures (le
programme MULTAN est incorporé) et calculs cristallographiques.

Des logiciels élaborés pour affiner des macles ne sont pas à disposition.

2. COMPOSÉ RÉFRACTAIRE

Transition cubique - tétragonale de VN stoechiométrique

Le nitrure de vanadium réfractaire est un composé supraconducteur à très basse température (T_c =8.95K) avec un vaste domaine de phases grâce aux positions non occupées sur les sites de l'azote et à une combinaison des propriétés physiques intéressantes comme sa dureté, sa bonne conductivité électrique et un point de fusion élevé. Dans ce travail, la phase stoechiométrique de VN est sélectionnée, analysée et comparée à celles de deux autres composés réfractaires, le nitrure de titane (TiN_{0.99}) et le carbure de titane (TiC_{0.94}). L'analyse de la densité électronique de VN permet de déterminer avec une très bonne précision les paramètres structuraux tels que les déplacements atomiques. Ces facteurs ne peuvent pas être déterminés par calcul théorique LAPW (linearized augmented plane wave). Une anomalie dans le rapport des facteurs thermiques entre vanadium et azote permet de trouver une transition de phase inattendue qui ne semble pas influencer ses propriétés supraconductrices.

2.1 Structure cubique de VN, détermination de la distribution de la densité des électrons de valence.

Le nitrure de vanadium cristallise dans la structure de NaCl Fm3m avec V sur le site 4a: 0, 0, 0 et N sur le site 4b: 1/2, 1/2, 1/2. Il appartient à un groupe de composés réfractaires présentant une combinaison inhabituelle des propriétés physiques [Toth, 1971]. De plus, la nature de la liaison chimique est controversée [Nowotny, 1953, Blaha et al., 1985]. Des mesures de diffraction aux rayons X (radiation AgK α) à haute précision et à haute résolution, effectuées sur un cristal sphérique de nitrure de vanadium [Kubel et Yvon, 1987], ont été comparées aux modèles obtenus avec TiC_{0.94} et TiN_{0.99} [Dunand et al., 1985]. $VN_{1.0}$ est préparé dans un autoclave à 1353K, à une pression d'azote de 4MPa [Lengauer, 1984]. Il cristallise dans la structure de NaCl, avec formation possible de lacunes sur les sites de l'azote [Kieda et al., 1984]. La composition de l'échantillon semble être inéquilibrée, on trouve deux signaux inductifs de température de transition dans la phase supraconductrice à $T_c=8.4$ et 8.95K. Ceci indique essentiellement la présence de deux phases avec des compositions différentes, le valeur de transition la plus élevée est caractéristique d'un composé quasiment stoechiométrique [Lovchinov et al., 1984]. Des monocristaux sphériques propres à une analyse aux rayons X sont préparés dans un moulin à air comprimé. Le meilleur cristal est choisi en fonction de son paramètre de maille (a=4.13711(4)Å) parmi 16 cristaux pour lesquels le paramètre de maille a est compris entre 4.12911(6) et 4.13766(5)Å. Ce paramètre augmente avec les proportions d'azote et permet de choisir un cristal presque stoechiométrique. Le cristal étudié a la forme d'un cube aux bords arrondis avec un diamètre moyen de 2.00(5)·10⁻⁴m.

Une sphère complète des profils d'intensité est mesurée par pas de 80 à 113 points de mesure jusqu'à 1.60 Å⁻¹ (en (sin Θ)/ λ }. Les facteurs de structure avec une précision de 0.05 électrons sont obtenus en faisant la moyenne de 12807 profils d'intensité. Ainsi on a obtenu 90 réflexions avec un facteur de confiance interne de R_{int}=0.018. Les effets dus à l'extinction anisotrope et à l'inhomogénéité sont adaptés à un modèle théorique. L'affinement comprend un facteur d'échelle, l'occupation des orbitales du métal 4s et 3d et du non-métal 2s et 2p, des paramètres d'expansion - contraction κ , l'occupation des sites et les paramètres thermiques anharmoniques. L'inconvénient majeur, lors de la détermination d'une structure par l'analyse à haute précision , réside dans l'influence de l'extinction anisotrope qui varie en fonction de l'angle azimutal. Cette variation doit être simulée par calcul et donne un modèle "extinction". La figure 1 présente la variation de la réflexion (004) et (004) en fonction de l'angle azimutal ψ ainsi que les valeurs calculées (représentées par + et x sur le schéma). La figure montre aussi la présence de réflexions influencées par des diffractions multiples (dessinées entre parenthèses) qui ne peuvent pas être 'modélisées' et qui sont à rejeter. Aucune déviation de la loi de Friedel n'est observée, l'intensité des réflexions (ovales pleins) et antiréflexions (ovales évidés) sont égales.



Figure 1:

Variation de la réflexion 004 et $00\overline{4}$ en fonction de l'angle azimutal Ψ . Les réflexions influencées par diffraction multiple sont dessinées entre parenthèses [Kubel, Flack, Yvon, 1987]. Ainsi deux modèles sont discutés. Le premier, dénommé "extinction", est basé sur toutes les réflexions pour lesquelles $w\Delta^2 \ge 36$ (n_{ref} = 12345) et le deuxième "sans extinction" sur 90 réflexions. Ce dernier donne l'affinement des intensités moyennes corrigées de l'extinction, en éliminant environ 13% des réflexions qui subissent une diffraction multiple. Le facteur de confiance interne R_{int} passe de 0.018 à 0.011 après correction. Ces corrections perfectionnent considérablement l'affinement. La densité résiduelle (voir figure 2) près des sites atomiques est très faible et de l'ordre de 0.16eÅ⁻³.



Figure 2: Densité résiduelle dans le plan (110) à partir de l'affinement sans extinction. Intervalle des 0.05eÅ⁻³. contours: Contours positifs: lignes solides, contours négatifs: lignes pointillées [Kubel, Flack, Yvon, 1987].

Pour cela on utilise le programme d'affinement modifié décrit dans la publication [Dunand et al., 1985]. Le facteur de confiance final (ou résidu), R, est de 0.0031 pour le modèle basé sur les 90 réflexions équivalentes. Les paramètres atomiques et les facteurs de confiance pour ce modèle se trouvent dans le tableau II.

La distribution des charges autour des atomes de vanadium montre une déformation positive en direction [111] ce qui indique une occupation préférentielle des orbitales t_{2g} . La figure 3 montre la densité des électrons de valence dans le plan (110) dérivé du modèle "sans extinction".

"sans extinction".				
Paramètres	Valeurs	Dénomination		
k	0.984(3)	Facteur d'échelle		
$\alpha_{\rm V} (10^{-18} { m J}{ m \AA}^{-2})$	0.673(3)	Déplacement atomique de V		
$\alpha_{\rm N} (10^{-18} {\rm J}{\rm \AA}^{-2})$	0.951(15)	Déplacement atomique de N		
d _V (10 ⁻¹⁸ JÅ ⁻²)	0.0	Paramètre d'anharmonie anisotrope		
$p_{\mathbf{V}}$	0.9986(8)	Facteur d'occupation de V		
×N	0.27(3)	Déplacement de N de son site idéal		
P4s	1.47(17)	Occupation de l'orbitale 4s		
Pt2g	1.79(5)	Occupation de l'orbitale t _{2g}		
Peg	0.54(7)	Occupation de l'orbitale eg		
κ _{4s}	0.92(14)	Facteur d'expansion/contraction 4s		
K _{t2g}	1.31(4)	Facteur d'expansion/contraction t _{2g}		
κ _{eg}	0.86(11)	Facteur d'expansion/contraction eg		
P _{2s}	1.70(15)	Occupation de l'orbitale 2s		
P2p	4.50(21)	Occupation de l'orbitale 2p		
κ _{2s}	0.84(3)	Facteur d'expansion/contraction 2s		
κ _{2p}	1.0	Facteur d'expansion/contraction 2p (fixe)		
Q(V)	1.20(15)	Transfert de charge en <i>e</i> ⁻		
Q(N)	-1.20(14)	Transfert de charge en e-		
p(3d)sphar	1.36(18)	Distribution sphérique des e-		
p ^(3d) nonspher	0.97(11)	Distribution des e ⁻ dans l'orbitale t _{2g}		
_				
R	0.0031	Facteur de confiance		
R _w	0.0020	Facteur de confiance pondéré		
S	4.01	Facteur de qualité S		
m	90	Nombre de réflexions		
n	13	Nombre de paramètres		

Tableau II: Paramètres atomiques et facteurs de confiance pour le modèle



Figure 3:

Densité des électrons de valence dans le plan (110) en contours de 0.20 eÅ⁻³. Modèle sans extinction. Contours positifs: lignes solides, contours négatifs: lignes pointillées. [Kubel, Flack, Yvon, 1987].

La figure 4 montre la densité de charge, répartie en 10 électrons de valence (a), 2 électrons de la bande d (b) et 8 électrons dans la bande du type s et p (c), obtenue par calcul LAPW dans le plan (100).



Le rapport d'occupation des orbitales $p(t_{2g})/p(e_g)$ est de 3.3. Ce rapport est en accord avec la concentration des électrons de valence des composés isostructuraux TiN_{0.99} (1.9) et TiC_{0.94} (1.0). La densité de charge des composés TiC, TiN et VN est présentée en figure 5.



La distribution électronique autour du non-métal est sphérique et symétrique. Entre les sites atomiques on ne détecte aucune densité électronique. Le transfert de charge entre métal et non-métal est de 1.2(1) électrons. Le facteur d'occupation du site métallique (0.9986(8)) est confirmé par l'analyse chimique (0.996(3)).

2.2 Densité électronique de VN

Les liaisons chimiques des composés réfractaires, des éléments de transition TiC et TiN, sont comparées à celles de VN. La comparaison se base sur des techniques expérimentales et des analyses théoriques. La densité électronique est déterminée pour les trois composés par diffraction des rayons X à haute précision. Les facteurs de structure sont utilisés d'une part pour analyser la liaison chimique et d'autre part pour relier la densité de charges expérimentales aux calculs de bandes. Ce dernier utilise la méthode "linearized augmented plane wave" (LAPW). Les valeurs ainsi obtenues sont en accord avec les résultats expérimentaux. La théorie et l'expérience conduisent à une analyse détaillée de ces composés à 8, 9 et 10 électrons de valence. Dans le nitrure de vanadium, les électrons de valence occupent essentiellement les orbitales d avec symétrie t_{2g} . Outre les forces dues aux liaisons covalentes, on observe un transfert de charges, du métal vers le nonmétal, dont il résulte une combinaison de propriétés inhabituelles comme une dureté extraordinaire, un point de fusion très élevé et une bonne conductivité électrique. Notons, que le traitement théorique ne permet que la détermination de la densité électronique. Des paramètres qui pourraient être intéressants pour étudier les transitions de phases, comme le déplacement atomique, ne peuvent pas faire l'objet d'une approche théorique. Seule la diffraction des rayons X à haute précision permet de déterminer ces paramètres.

Les facteurs de structure ainsi déterminés sont comparés à ceux obtenus par calcul [Blaha et al., 1987]. Les résultats coïncident en général très bien, si on utilise la technique de LAPW. Les facteurs de structure déterminés par rayons X correspondent à 1% près à ceux déterminés par calcul LAPW et montrent l'interaction covalente forte entre non-métal p et métal d, interaction qui n'est pas apparente dans le composé VN. Les électrons additionnels occupent avant tout les états d avec symétrie t_{2g} . De plus, aux interactions covalentes s'ajoute un transfert de charge considérable du métal vers le non-métal. Cet <u>ensemble</u> de liaisons explique les propriétés physiques inhabituelles.

2.3 Anomalie du déplacement atomique de vanadium

La comparaison des paramètres de déplacement atomique, obtenus par affinement, des composés TiC et TiN, avec ceux trouvés pour VN indique une anomalie dans le cas du nitrure de vanadium. La particularité de la structure de VN est le déplacement moyen-carré de l'amplitude (<u2>, déplacement atomique) des atomes de vanadium. La valeur <u2>V=0.00611(3)Å² est plus grande que celle du non-métal <u2>N=0.00433(7)Å². Le fait que l'atome plus lourd métallique vibre plus que l'atome non-métallique est exceptionnel. Ce comportement laisse supposer une possible transition de phase. Un comportement normal est constaté pour les composés TiC et TiN; le métal vibre moins que le non-métal. Le comportement inhabituel du déplacement atomique pourrait être corrélé avec un 'amollissement' de certaines branches du spectre des phonons mesuré, sur le nitrure de vanadium sous-stoechiométrique, par diffraction neutronique

inélastique [Weber et al., 1979]. Certains modes de vibrations du réseau cristallin baissent en fréquence en s'approchant de la température de transition; ceci le déstabilise. L'analyse du spectre de phonons (vibration du réseau cristallin) permet parfois de prévoir une transition de phase.

2.4 Mis en évidence de la transition de phase de VN

La structure du nitrure de vanadium à température ambiante (Fm $\overline{3}$ m avec a=4.1328(3)Å, radiation Mo_{Ko}) se transforme à basse température. Cette transition est expérimentalement mis en évidence par l'analyse des positions et intensités de certaines réflections diffractées par un cristal (refroidissement à l'aide d'un attachement basse température à l'hélium). Ces réflections varient d'une manière inhomogène en fonction de la température. De plus, l'apparition des intensités diffractées, qui sont attribuées aux réflexions de surstructure (intensité nulle dans la phase cubique due au centrage "face" et non-nulle dans la phase à basse température, voir figure 6) était une première confirmation de cette transition. L'analyse des positions de 25 réflections suggère dans un premier temps une structure non-cubique tétragonale ou orthorhombique.



Figure 6:

a)

b)

a) Position en 2 Θ de la paire de réflexions (400) et (004) (basé l'intensité sur maximale, obtenue par diffraction sur échantillon un en poudre) b) intensité intégrée sur monocristal de la réflexion (100) en fonction de la température. Cercles pleins: en refroidissant, cercles évidés: en chauffant. Lengauer, [Kubel, Yvon, Knorr, Junod, 1988].

D'autres expériences sont effectuées pour mettre en évidence cette transition:

*** une mésure de capacité de chaleur spécifique entre 30 et 330K montre une discontinuité à 204±1K, c'est à dire à la température de transition (voir figure 7)



Figure 7: Chaleur spécifique C et C/√T de VN, (normalisée à $32.6 \pm 0.1 g$ en fonction de la température. Le pic à 234K appartient à la graisse de silicone utilisée pour coller l'échantillon et qui sert de aussi standard interne. Lengauer, [Kubel, Yvon, Knorr, Junod, 1988].

*** une mesure de diffraction sur poudre avec un diffractomètre à géométrie Bragg Brentano montre aussi cette transition par une séparation des réflexions (200), (002) et (400), (004) et un élargissement de la réflexion (220). La figure 8 présente les réflexions à 300K et après transition à 45K. Le petit cadre montre l'apparition de la réflexion (100), (001).



Figure 8:

Profil de diffraction sur poudre observé (croix) et calculé (ligne) de VN à 300K (a) et 45K (b). Les réflexions (100) et (001) sont dessinées cadre dans un séparé. Correction -0.22°. du zéro: [Kubel, Lengauer, Yvon, Knorr, Junod, 1988].

Une analyse de diffraction des rayons X sur la poudre de nitrure de vanadium [N]/[V]>0.99 est réalisée sur un diffractomètre avec géométrie Bragg Brentano [Knorr, 1985] à température ambiante et à 45K. Les spectres obtenus sont comparés à des profils théoriques grâce au programme Rietveld. A température ambiante, aucune déviation de la structure cubique n'est apparue. A 45K, le spectre d'intensités est différent de celui obtenu à température ambiante. On met en évidence une séparation des réflexions (200), (220) et (400), les réflexions (111) et (222) restant inchangées. De plus, on observe l'apparition d'un nouveau pic en position (100). Les paramètres de maille sont affinés en symétrie tétragonale, ils donnent a=b=4.1314(3) et c=4.1198(3)Å à 45K. Les valeurs obtenues ainsi sont du même ordre de grandeur que les constantes de maille trouvées à basse température sur monocristal. La température de transition est déterminée par mesure de la séparation des réflexions (400) et (004) à 200±10K. Une meilleure détermination de la température de transition de phase est possible par mesure de l'intensité intégrée de la réflexion (100) à l'aide d'un monocristal monté sur un diffractomètre équipé d'un attachement à l'azote liquide. La température de transition ainsi déterminée est de 205±5K.

2.5 Structure tétragonale de VN

La structure cubique centrosymétrique de VN se transforme à 205K en une structure tétragonale non-centrosymétrique. Deux collectes des intensités diffractées suivis de deux affinements sont effectuées. La mésure à 150K est réalisée avec un attachement à azote liquide, celle à 20K avec le prototype d'un attachement à hélium. Les paramètres de maille basés sur 25 réflexions sont tétragonales à 150K, a=b=4.1312(2)Å et c=4.1269(4)Å. Les groupes d'espace possibles, déterminés par analyse des réflexions systématiquement éteintes, sont P4, P4m2 et P42m. Le résultat d'un affinement préliminaire dans le groupe d'espace P1 basé sur l'ensemble des réflexions laisse envisager la formation d'un cluster tétraédrique des atomes de vanadium et le groupe d'espace P42m. La comparaison des réflexions équivalentes par symétrie indique une symétrie de Laue élevée où le facteur de confiance interne, R_{int}, est de 2.6% à 20K et de 1.8% à 150K. Le groupe d'espace P42m est retenu pour les deux affinements; ils convergent pour 1455 (393 uniques) et 1591 (301 uniques) réflections dans le groupe P42m à un résidu R=0.039 et R=0.023. Les positions atomiques de V et N en position Wykoff 4n sont: x_V~0.25, z_V~0.25 et x_N~0.25, z_N~0.75, les valeurs précises sont listées en annexe 11.1 [Kubel et al., 1988].

La structure cubique à haute température se transforme en une structure caractérisée par la formation des clusters tétraédriques de vanadium, V₄, avec une plus petite distance entre les métaux dans le cluster que la distance entre clusters. Les distances métal - métal dans ce cluster sont à 20 K: 2.8534(9) et 2.8515(7)Å. Entre les clusters on trouve une distance plus longue de 2.9147(9) et 2.9853(7)Å. Le déplacement atomique après la transition est à nouveau normal avec un rapport $\langle u^2 \rangle_V / \langle u^2 \rangle_N$ de 0.91 à 20K alors qu'il est de 1.41 à température ambiante. Le tableau III montre les distances inter-atomiques des phases hautes et basses températures.

Tableau III: Distances interatomiques en Å à différentes températures.				
Température	293K	150K	20K	
Groupe d'espace	Fm3m	P42m	P42m	
Liaison entre V - V				
Distance	12x 2.92538(3)	2x 2.8507(4)	2x 2.8534(9) ^a	
		2.8528(3)	2.8515(7) ^a	
		2.9896(3)	2.9853(7)	
		2x 2.9886(4)	2x 2.9809(9)	
		2x 2.9200(4)	2x 2.9211(9)	
		2x 2.9210(4)	2x 2.9147(9)	
		2x 2.9220(3)	2x 2.9192(7)	
Liaison entre V - N				
Distance	6x 2.06856(2)	2.0504(16)	2.055(3)	
		2x 2.0511(12)	2x 2.055(3)	
		2.0776(16)	2.070(3)	
		2x 2.0812(12)	2x 2.074(3)	
		^a distance	entre les clusters	

Des expériences supplémentaires sont encore nécessaires pour expliquer l'ordre de la transition de phase. Une expérience de mesure de la chaleur spécifique montre une anomalie près de 204K, un saut en forme d'escalier qui émerge du bruit de fond. Sa forme laisse supposer une transition de deuxième ordre. L'augmentation de l'intensité de la réflexion (100) en fonction de la température conduit à la même conclusion. En revanche, l'affinement structural suggère une transition de premier ordre due à la séquence des groupes d'espace $Fm\overline{3}m < --> P\overline{4}2m$.

Les autres nitrides de ce groupe structurel montrant une transition de phase sont: NbN_{0.75} [Christensen, 1976] et TiN_{0.5} [Lengauer et Ettmayer, 1988] qui se transforment respectivement à 1870K et 1147K. La transformation est de second ordre, de type "ordre - désordre". Le composé CrN est, avec VN, un autre exemple de transformation avec déplacement des atomes [Nasr-Eddine et Bertraud, 1971, Browne et al., 1970]. Sa température de transformation est de 285K et le composé CrN passe de la symétrie Fm3m avec *a*=4.149Å à une modification orthorhombique Pnmm. La transition est de premier ordre et le volume de la maille décroît à la température de transition, T₁, d'une manière discontinue de 0.59%. Un résumé des structures de type NaCl subissant une transition de deuxième ordre est présenté dans la référence [Franzen, non publié].

2.6 Résumé

L'analyse aux rayons X à haute précision permet de déterminer les paramètres atomiques comme la densité électronique et les déplacements atomiques avec une très bonne précision. Le rapport des déplacements atomiques entre vanadium et azote permet de prévoir une transition de phase. Celle-ci est confirmée grâce à l'analyse aux rayons X sur un monocristal, et par mesures aux rayons X sur poudre à basse température ainsi que par d'autres techniques d'analyse de transitions de phase comme la mesure de la chaleur spécifique et la diffraction sur poudre. La structure à basse température est déterminée puis affinée.

3. PHASES DE CHEVREL

Transition rhomboédrique - triclinique

Les phases de Chevrel [Chevrel et Sergent, 1982] sont intéressantes et d'une grande utilité technique parce qu'elles montrent une transition conducteur - supraconducteur à très basse température tout en conservant certaines propriétés importantes, mécaniques et électroniques dans la phase supraconductrice. Certaines phases contenant des éléments particuliers bivalents comme les alcalino-terreux ne sont pas supraconductrices à cause d'une transition de phase à basse température [Baillif et al., 1981a, Baillif et al., 1981b, Lachal et al., 1983]. Nous analysons ici les changements structuraux de ces composés et leur influence sur la supraconductivité.

3.1 Étude des changements de structure de MMo₆S₈ (M=Eu, Ca, Sr et Ba) suivant le métal bivalent

3.1.1 Structure rhomboédrique à température ambiante

La structure des composés des Phases de Chevrel de Eu Mo_6S_8 , Ca Mo_6S_8 , Sr Mo_6S_8 et Ba Mo_6S_8 est présentée en figure 9.



Figure 9:

Projection de la phase de Chevrel MMo₆S₈ (M=Eu,Sr, Ba,Ca) approximativement perpendiculaire à l'axe trigonal. Lignes en gras: cluster Mo6, lignes fines contacts S-S, cercles évidés: S, cercles hachurés: M. **Kubel** et Yvon. 1987].

Les paramètres de maille et les positions atomiques à température ambiante sont affinés dans le groupe d'espace $R\overline{3}$ sur monocristal [Kubel et Yvon, 1987,

Kubel et Yvon, 1988]. Leurs unités structurales de base sont des unités $[Mo_6S_8]$ en forme de cube avec clusters octaédriques de Mo_6 (groupe ponctuel de symétrie $\overline{3}$) qui sont reliés à travers Mo-S par des liaisons courtes entre les clusters. Les interstices peuvent être occupés par de grands atomes métalliques comme Eu, Ca, Sr ou Ba. L'entourage dans le réseau du chalcogène est alors formé de six atomes de soufre périphériques et deux atomes de soufre axiaux. Cet arrangement correspond à un cube qui serait plus ou moins comprimé [Yvon, 1982]. La partie structurale importante est le cluster de Mo₆, qui est considéré comme responsable de la supraconductivité [Fischer, 1978, Andersen et al., 1978]. Les distances dans et entre les clusters sont modifiées par l'insertion ou la substitution d'un métal M d'une manière caractéristique, ce qui entraîne des modifications du réseau [Mo₆S₈] d'ordre électronique (a) [Yvon et Paoli, 1977] et/ou d'ordre géométrique (b). La première modification (a) par insertion d'un métal bivalent implique le transfert de charges du métal sur le non-métal ce qui influence la concentration des électrons de valence du cluster Mo₆ et détermine le nombre d'électrons disponibles pour la liaison métal-métal [Yvon, 1978]. La deuxième (b) rend responsable l'interaction répulsive entre les atomes de chalcogène - effet de matrice - à travers le réseau des liaisons métal - non-métal [Corbett, 1981]. L'importance relative de chacun des deux effets est étudiée en détail sur une série de composés à 22 électrons de valence en remplaçant le métal en question par une série de métaux de tailles différentes. La distance Mo-Mo dans le cluster diminue avec la taille du métal, 2.7239 (Ca), 2.7173 (Eu), 2.7115 (Sr) et 2.7026Å (Ba). La figure 10 montre la réponse des distances $[Mo-Mo]_{inter'}$ $[Mo_{\Delta}-Mo_{\Delta}]$, $[Mo-Mo]_{\Delta}$ et $[Mo-S]_{inter}$ en fonction du volume de la maille.



Figure 10: Les distances [Mo-Mo]_{inter} $[Mo_{\Lambda} Mo_{\Delta}$], [Mo-Mo]_{Δ} et [Mo-S]_{inter} en fonction du volume rhomboédrique de la maille. Les points de Yb (x) et Ba (Δ) issus des sont références [Peña et al., 1986 et Jorgensen Hinks, 1986]. et [Kubel et Yvon, 1988].

L'effet électronique sur le cluster peut être négligé étant donné que la concentration des électrons de valence est identique pour les composés MMo_6S_8 où M=Eu,Ca,Sr,Ba, (22 électrons de valence par cluster Mo_6). En particulier on peut étudier la réponse structurale du sous-réseau du chalcogène et du cluster ${
m Mo}_6$ par la substitution de métaux M de tailles différentes [r_{M2+}(Å)=1.00 (Ca), 1.17(Eu), 1.18(Sr), 1.35(Ba)] [Shannon, 1976]. La réponse structurale est la plus importante à proximité des atomes M. La substitution de Eu^{2+} par Ba^{2+} et Ca^{2+} mène à une variation anisotrope le long de l'axe $\overline{3}$ de l'environnement local des chalcogènes. La liaison axiale M-S(2) (désignée par i sur la figure 11) est allongée de 0.14Å et la liaison périphérique de 0.10Å (désignée par j sur la figure 11) dans le composé avec Ba²⁺. Dans la Phase de Chevrel avec l'élément plus petit, Ca²⁺, ces distances sont réduites respectivement de 0.12Å et 0.02Å. L'expansion et la compression anisotrope est en partie compensée par les changements structuraux entre les unités [Mo₆S₈] (label c) dont la distance augmente de 0.14Å et diminue de 0.06Å respectivement. La figure 11 montre la structure découpée de MMo₆S₈ dans la phase rhomboédrique, la désignation des liaisons a - n et des angles α - η est expliquée dans [Kubel et Yvon, 1987]. Les positions atomiques sont mentionnées en annexe 11.2. Les modifications de structure dans l'unité [Mo₆S₈], en fonction du métal M s'appliquent essentiellement aux distances de contact S-S. La diminution relative de la taille d'un cluster est en corrélation avec une augmentation des distances entre les clusters: 3.2217(7) (Ca), 3.2768(4) (Eu), 3.2997(4) (Sr) et 3.4086(3)Å (Ba).



Figure 11:

Phase de Chevrel MMo_6S_8 rhomboédrique à température ambiante a) Entourage des atomes de soufre autour du métal. b) région structurale entre deux unités de $[Mo_6S_8]$.

c) unité [M0₆S₈]. [Kubel, Yvon, 1987].

3.1.2 Structure triclinique de
$$EuMo_6S_8$$
 à basse température

3.1.2.1 Etude de la diffraction sur poudre de $EuMo_6S_8$

La transition entre phases rhomboédrique et triclinique est étudiée par l'analyse d'un cliché de diffraction des rayons X (CuK α_1) sur un échantillon de poudre [Kubel et al, 1988]. La mesure des paramètres de maille en fonction de la température montre une augmentation du volume de la maille de 1.0 Å³. Cette valeur est deux fois plus élevée que la valeur déterminée par l'équation de Clausius-Clapeyron dT₁/dp=T Δ V/L (L=chaleur latente). Un affinement par la méthode de Rietveld indique une distorsion de l'octaèdre Mo₆ de 0.07Å par rapport à la modification à température ambiante.

3.1.2.2 Etude structurale de 'CaMo₆S₈', EuMo₆S₈ et BaMo₆S₈ rhomboédrique et triclinique par diffraction sur monocristal à basse température

La structure triclinique de Eu ${
m Mo}_6{
m S}_8$ est affinée sur monocristal à 112K avant la transition de phase et à 40K après la transition, celle de $BaMo_6S_8$ à 177K avant et 173K après la transition [Kubel et Yvon, 1990]. Les paramètres de maille et les positions atomiques dans la phase triclinique sont présentés en annexe 11.3. La transition se présente de la manière suivante: à la température de transition, T_l, T_1 =110K pour EuMo₆S₈ et 175K pour BaMo₆S₈ , le réseau rhomboédrique subit une déformation discontinue dans un réseau triclinique, dans une direction similaire pour les deux composés, $a_{tr} < b_{tr} < c_{tr}$, $\gamma_{tr} < \alpha_{tr} < \beta_{tr}$. Les paramètres de maille sont mesurés entre 293K et 100K pour $EuMo_6S_8$ et entre 293K et 20K pour $BaMo_6S_8$ sur un échantillon de poudre. En dessous de la température critique, la transition continue dans un intervalle de 10K pour EuMo₆S₈ et de 50K pour BaMo₆S₈. En refroidissant, le volume de maille augmente de 0.83(15)Å³ pour $EuMo_6S_8$ ce qui proche de la valeur (1.0Å³) déterminée sur un échantillon en poudre. Le changement de volume de $BaMo_6S_8$ est trop faible ($\Delta V \sim 0.2 \text{\AA}^3$ déterminé par mesure de la diffraction neutronique [Jorgensen et Hinks, 1986]) et ne peut pas être distingué. L'évolution des paramètres de maille de CaMo₆S₈ en fonction de la température est étudiée sur un monocristal ente 27K et 295K. La taille de ces cristaux n'est pas suffisante pour faire une analyse structurale complète. Pour faire l'étude des paramètres de maille on utilise le prototype du système de refroidissement à hélium mentionné auparavant. Les paramètres de maille sont calculés sur la base de 25 réflexions dont les angles vont de 22° à 61° en Θ . L'augmentation du volume $\Delta V=0.47(16)$ va dans le même sens que celles des composés avec Sr, Ba et Eu, mais s'avère nettement plus petite [Kubel et Yvon, 1989]. La variation des paramètres de maille et du volume de maille de CaMo₆S₈, BaMo₆S₈ et de EuMo₆S₈ est présentée en figure 12a et 12b,c.



Figure 12a:

Variation des paramètres de maille (en Å et ^O) et du volume de maille (en Å³) de CaMo₆S₈ (mesure sur monocristal) en fonction de la température. [Kubel et Yvon, 1990].



Figure 12b,c:

Variation des paramètres de maille (en Å et ^O) et de volume de maille (en Å³) EuMo₆S₈ de (mesure sur monocristal) . et BaMo₆S₈ (mesure poudre) sur en fonction de la température. [Kubel et Yvon, 1989].

Au niveau des positions atomiques, la transition de phase est caractérisée par un réarrangement du cluster Mo_6 en raison de l'instabilité électronique [Nohl et al., 1982, Baillif et al., 1981a]. La structure triclinique est comparée avec la structure rhomboédrique. La figure 13 montre les unités de structure essentielles des deux modifications. La désignation des liaisons est expliquée dans la référence [Kubel et Yvon, 1990].



Figure 13: Phase de Chevrel triclinique à basse température. a) Entourage des atomes de soufre autour du métal, b) 1-3 unité de structure entre deux unités de [Mo₆S₈], c) unité [Mo₆S₈]. [Kubel Yvon, et 1990].

La déformation est transférée sur le réseau du chalcogène via les liaisons courtes Mo-S (voir figure 13b); elle est probablement amplifiée par l'effet de matrice [Corbett, 1981, Kubel et Yvon 1988]. Les différences entre les distances inter et intra-atomiques de la phase rhomboédrique et de la phase triclinique sont pour $EuMo_6S_8$ et $BaMo_6S_8$ respectivement mentionnées dans les tableaux IV et V:

Tableau IV: Différences entre distances interatomiques dans la phase rhomboédriques et tricliniques.				
Distance (Å)	EuMo ₆ S ₈	BaMo ₆ S ₈	désignation de la liaison	
Mo-Mo	0.041	0.033	b ₃	
Mo-S	0.032	0.021	81	
Eu,Ba-S	0.033	0.028	Ĵз	
S-S	0.084	0.066	m ₁	

Les différences maximales existant entre les distances interatomiques pour une symétrie équivalente, avant la transition, sont répertoriées dans le tableau V. La distance minimale S-S reste approximativement constante, ce qui s'explique par le rôle répulsif de l'interaction S-S basée sur l'effet de matrice. Les changements structuraux pendant la transition de phase rhomboédrique - triclinique sont relativement faibles, légèrement plus importants pour EuMo₆S₈ que pour BaMo₆S₈. En particulier, la distance Mo-Mo, importante pour les propriétés électroniques et la température de supraconductivité, ne change que de 0.03Å pendant la transition. Néanmoins, ce changement minimal permet, d'après les calculs théoriques de la structure de bande [Nohl et al., 1982], en utilisant des paramètres structuraux préliminaires de EuMo₆S₈, d'expliquer le passage d'un comportement métallique avant transition vers un comportement non-métallique après la transition de phase. D'après les résultats obtenus, il est probable que l'existence de la supraconductivité sous pression [Chu et al., 1981, Harrison et al., 1981] soit due à la suppression de la transition de phases.

Tableau V:	 V: Les plus grands différences entre distances interatomiques, distances dans la phase triclinique qui sont équivalentes avant la transition de phase 			
Distance (Å)	EuMo ₆ S ₈	BaMo ₆ S ₈		
[Mo-Mo] _{inte}	r 0.060	0.044		
[Mo-Mo] _{intr}	a 0.068	0.053		
Mo-S	0.051	0.040		
Eu,Ba-S	0.055	0.048		
S-S	0.131	0.096		

4. BORACITES

Transition cubique- (trigonale, tétragonale, orthorhombique)

Les boracites avec stoechiométrie $M_3B_7O_{13}Hal$ (M est un métal bivalent comme le Zn, Cu, Fe, Ni, Co... et Hal est un halogène) font partie des composés ayant des propriétés ferroïques (ferroélastiques, ferromagnétiques et ferroélectriques) intéressantes et montrent une multitude de transitions de phase avec formation de cristaux maclés. La connaissance des structures des différents composés (sous autant de groupes d'espace analysés ici) est importante pour comprendre comment la ferroélectricité et le ferromagnétisme sont couplés dans un composé. L'analyse d'une structure de boracite non-cubique doit être précédée par une procédure de démaclage par application de différentes contraintes. La stabilité de certains boracites contenant Cr et Cu et un halogène avec grand rayon ionique trouve ici une explication.

4.1 Structure de Zn-Cl à température ambiante, étude par diffraction sur poudre et sur monocristal

La structure de la boracite Zn₃B₇O₁₃Cl (Zn-Cl) présente trois transitions de phase qui vont d'une modification cubique à une structure orthorhombique et monoclinique à haute température, puis à une modification trigonale à température ambiante. Les changements structuraux suivent la séquence F43c <- $786K^{7}_{781K} \rightarrow Pca2_{1} < 567K^{564K} \rightarrow m < 480K^{472K} \rightarrow R3c$ et produisent des cristaux fortement maclés. Les affinements sont effectués sur un échantillon de poudre et un monocristal monodomaine [Mao et al., 1991a]. En raison de la présence d'un angle rhomboédrique de α =59°53' inférieur à 60°, ce cristal ne peut pas être rendu monodomaine par application d'une contrainte mécanique parallèle à une direction <111> pseudocubique comme c'est le cas pour le composé semblable de la boracite Fe₃B₇O₁₃Cl (α =60°09'). Un cristal monodomaine de Zn-Cl ne peut être obtenu que par application d'un champ électrique sur une plaquette du cristal coupé perpendiculairement à la direction (111). Pour éviter un courtcircuit au bord de la plaquette, la polarisation est effectuée dans un bain d'huile de paraffine à 160°C. Ceci permet d'observer les états de domaines au microscope sous lumière polarisée. La structure de Zn-Cl peut être comparée à celle de Fe-Cl: Les distances métal - halogène sont plus courtes pour le composé Zn-Cl car le rayon ionique de Zn²⁺ (0.60Å) est plus petit que celui de Fe²⁺ (0.61Å). Il en résulte
un plus petit volume de maille pour Zn-Cl (441.18Å³) que pour Fe-Cl (451.9Å³). La comparaison des deux boracites montre, que le réseau bore-oxygène est relativement rigide à cause des distances interatomiques courtes, mais permet une variation de l'angle rhomboédrique α allant jusqu'à 2°, si on remplace un métal par un autre. La distance courte entre atomes d'oxygène ne change pas, ce qui implique une influence possible de l'effet de matrice. Cet effet, probablement dû aux interactions répulsives entre anions, pourrait influencer la distorsion structurale induite par un déplacement des métaux cationiques.

4.2 Structure de Cr-Br à température ambiante, étude par diffraction sur monocristal

La structure cubique (voir la revue des boracites cubiques Nelmes, 1974, Monnier et al., 1987) de $Cr_3B_7O_{13}Br$ (Cr-Br) est affinée à température ambiante et à basse température (113K) [Yoshida et al., 1992]. Cette boracite, ainsi que Cr-I et Cu-I, fait exception dans leur groupe, à savoir que aucune transition structurale vers une phase non-cubique n'est connue pour ces composés. La coordination de l'atome de chrome (voir figure 14)



Figure 14:

Coordination des non-métaux autour de l'atome de chrome dans le boracite cubique Cr-Br. Les distances sont Å. données en [Yoshida, Yvon, Kubel, Schmid, 1992].

est analysée en détail, les distances de liaison entre chrome et oxygène sont respectivement à température ambiante et à basse température, 2.061(2) et 2.057(2)Å et entre chrome et brome 3.03810(3) et 3.0335(1)Å. Les déplacements atomiques indiquent une vibration anharmonique, principalement dans la direction de l'axe d'inversion d'ordre quatre, c'est à dire dans la direction parallèle à la faible liaison métal-halogène. L'anisotropie de vibration, respectivement de 3.2 et 2.7 à basse température, se situe entre celle de Cr-Cl (5.1) et de Cr-I (2.7). La déviation de la planéité, ε , du groupe [CrO₄] (voir figure 15) en Cr-Br n'est pas



Figure 15: Déviation la de planéité, ε, des quatres atomes d'oxygène autour du métal des boracites cubiques. Le dessin est publié dans la référence Yoshida, Yvon, Kubel, Schmid 1992.

significativement différente de la planéité des autres boracites chrome-halogène. Ce facteur ε diminue avec la température. Cet effet est inattendu vue que ε augmente en principe avec le paramètre de maille *a*. A noter que *a* n'est pas en concordance avec la taille de l'halogène, comme on peut le voir par exemple chez les boracites contenant du cuivre, Cu-Br et Cu-Cl. Ces observations mettent en évidence l'interaction complexe entre les atomes dans les boracites. Les ions qui possèdent une activité Jahn Teller, par exemple Cu²⁺ (*d*⁹) et Cr²⁺ (*d*⁴) pourraient contribuer à préserver un environnement plan et carré autour du métal de transition, ce qui pourrait diminuer la tendance à un changement de structure dans le groupe des boracites Cr-Br, Cr-I et Cu-I.

4.3 Structure de Co-Br, Ni-Cl et Fe-I à température ambiante Etude par diffraction sur monocristal

Les structures de Fe-I [Kubel et Janner, 1992], Co-Br et Ni-Cl [Kubel et al., 1992] à température ambiante sont affinées sur monocristaux, les paramètres de maille et les positions atomiques sont présentés en annexe 11.4. Comme ces composés traversent après la synthèse une transition de phase impropre, de cubique à orthorhombique, respectivement à 348K, 466K et 608K et présentent un changement d'un état monodomaine en état polydomaine, un traitement particulier des échantillons est généralement nécessaire afin d'obtenir des cristaux monodomaines pour l'analyse aux rayons X. Pour Ni-Cl les parties monodomaines dans les cristaux maclés sont suffisamment grandes, ainsi sur un échantillon plan poli (plaquette) avec orientation (100)_{cub} et une épaisseur de 0.005cm une partie monodomaine a pu être séparée mécaniquement à l'aide d'une aiguille en acier. Une procédure semblable n'est pas possible pour les composés Fe-I et Co-Br, les domaines étant trop serrés. L'analyse sur diffractomètre CAD4 d'un fragment d'une plaquette de Fe-I avec orientation (001)_{cub} (étudié auparavant sous microscope et trouvé optiquement monodomaine perpendiculairement et polydomaine parallèlement à la surface), montre un maclage de 50% des microdomaines. L'analyse des réflexions (mi-largeur et intensité) prouve la bonne qualité du cristal, néanmoins les directions des axes ne peuvent pas être distinguées. L'affinement des paramètres de maille laisse supposer une symétrie tétragonale. De même, l'affinement d'un cristal non manipulé de Co-Br testé optiquement conduit à un facteur de confiance qui est supérieur à 0.10 (R=0.15). Pour obtenir un cristal monodomaine une plaquette (100)_{cub} de Fe-I (Co-Br), de 0.0050cm (0.0065cm) d'épaisseur est comprimée suivant l'axe [110] à l'aide d'une pince, sous un microscope à lumière polarisée. Ceci permet de contrôler l'état des domaines. Le mouvement des parois des domaines peut être guidé et observé 'in situ'. La partie monodomaine ainsi obtenue est séparée de la plaquette à l'aide d'une aiguille en acier. Les parties polydomaines restant sur les bords sont essentiellement enlevées par polissage. Le cristal de Fe-I (Co-Br) contient environ 4% (<2%) de domaines.

Les propriétés structurales se résument comme suit: Les paramètres de maille orthorhombiques de Co-Br sont exceptionnels, le paramètre a=8.5614(2) est plus petit que le paramètre b=8.5657(2); c=12.1196(3)Å. Comme pour les autres boracites orthorhombiques la charpente bore oxygène est changée à la position B4 qui possède après la transition un environnement presque triangulaire avec trois liaisons courtes dont la moyenne est 1.37(1)Å pour Co-Br, 1.38(1) pour Ni-Cl et 1.384(7) pour Fe-I. Les autres atomes de bore sont entourés tétraédriquement ou

presque d'oxygène. Une analyse approfondie de l'environnement des métaux montre pour les trois composés deux sites de l'atome de transition semblables et un site distinct. Du point de vue cristallographique trois sites différents sont attendus et révélés par mesure EPR de Zn-Cl au moyen d'une sonde Mn^{2+} [Rivera et al., 1976a, Rivera et al., 1976b, Rivera, 1976, Rivera et al., 1988]. Les deux types d'atome sont respectivement représentés par Fe(2), Co(2), Ni(2) et Fe(3), Co(3), Ni(3). Quant à Fe(1), Co(1) et Ni(1), il se trouve sur un site distinct. La similitude de l'environnement des atomes Fe,Co,Ni(2) et Fe,Co,Ni(3) est démontrée par:

*** superposition des 'molécules' Co(Ni)-O₄-Br(Cl) et par le calcul des distances entre les atomes. Ce comportement des atomes est confirmé par des mesures de Mössbauer sur la boracite Fe-Hal [Schmid et Trooster, 1967, Trooster, 1969], qui montre, que le 'splitting' quadripolaire est similaire pour les sites M2 et M3.

*** l'analyse du déplacement atomique du métal montrant une forte anharmonicité pour le métal sur le site (1) (Tableau VI), uniquement et une vibration presque sphérique de même amplitude pour les atomes métalliques en position (2) et (3). Cet arrangement des déplacements atomiques est aussi confirmé par l'analyse des spectres de Mössbauer.

Tableau VI: Paramètres de déplacement U _{ij} (x 10 ⁴ Å ²) atomique anisotrope (pour sa forme voir annexe 11.7) des boracites orthorhombiques:						
Métaux	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	<i>U</i> ₂₃
Fe1	50(2)	61(2)	178(7)	5(3)	3(3)	-2(6)
Fe2	113(5)	117(4)	70(7)	-53(3)	3(4)	13(5)
Fe3	124(5)	111(4)	80(7)	-60(3)	1(4)	26(5)
I	104(1)	107(1)	114(1)	1(1)	-2(2)	-1(3)
Co1	32(3)	33(3)	227(4)	7(3)	0(4)	5(8)
Co2	107(5)	93(3)	106(5)	-54(3)	7(4)	-11(4)
Co3	106(5)	79(3)	135(5)	-48(3)	0(4)	-4(4)
Br	128(3)	96(2)	176(3)	1(3)	-16(3)	-2(5)
Ni1	44(3)	56(3)	131(5)	0(4)	-6(4)	0(8)
Ni2	76(5)	76(4)	71(6)	-31(4)	0(5)	4(4)
Ni3	75(5)	80(4)	68(6)	-29(4)	2(5)	-2(5)
C1	116(7)	109(7)	134(9)	-1(1)	9(6)	0(1)

- 32 -

4.4.1

Etude de la structure cubique et tétragonale par diffraction sur monocristal.

La boracite Cr-Cl fait partie de la classe des composés "fully ferroelectric/fully ferroelastic" et montre deux transitions de phase. La structure est cubique F43c à température ambiante [Nelmes et Thornley, 1974] et se transforme à 264K en une structure tétragonale avec groupe ponctuel $\overline{42}$ m [Ye et al., 1990, Ye et al., 1991a] et groupe d'espace P $\overline{42}_1$ c [Mao et al., 1991]; puis à 160K, en une structure orthorhombique avec un groupe ponctuel mm2 [Ye et al., 1990, Ye et al., 1991b] et groupe d'espace Pca2₁.

L'analyse structurale de la modification cubique [Mao et al. 1991] est effectuée sur un cristal poli à température ambiante en mesurant 3064 réflexions (467 uniques, $R_{int} = 0.048$). L'affinement donne un facteur de confiance de R=0.020.

La structure tétragonale à été déterminée et affinée sur monocristal; elle est jusqu'alors unique parmi les boracites [Mao et al., 1991]. Pour la mesure des intensités des rayons X diffractés, la plaquette polie est analysée à température ambiante puis montée sur un diffractomètre équipé d'un attachement à azote liquide. Le contrôle de l'état des domaines est directement effectué à l'aide d'un microscope à lumière polarisée. Pour obtenir un cristal monodomaine ferroélastique, il est nécessaire de provoquer plusieurs fois le passage du cristal de la modification orthorhombique à la modification tétragonale et vice versa. Néanmoins, on ne peut exclure la présence de domaines d'antiphase. Les paramètres de maille tétragonaux sont déterminés à 230K sur 25 réflexions entre 27° et 29° en Θ . Le groupe d'espace est déterminé simultanément par la recherche des réflexions systématiquement absentes, hhl (l=2n+1), h00 (h=2n+1), 00l (l=2n+1) et à l'aide de considérations théoriques [Tolédano et al., 1985]. Le groupe d'espace unique est $P\overline{42}_1c$. Les positions des atomes lourds sont déterminées à l'aide du programme MULTAN87 [Debaerdemaeker et al., 1987], celles des atomes légers par analyse de la densité électronique. Les 10637 réflexions mesurées donnent, après calcul des moyennes, 2597 réflexions uniques avec un R_{int} de 0.021. L'affinement aboutit à un facteur de confiance de R = 0.029. Les paramètres de maille et les positions atomiques des phases cubiques et tétragonales sont répertoriées en annexe 11.5. La modification tétragonale vient de la structure cubique comme suit:

*** le site du chrome avec multiplicité 24 d'après Wykoff et symétrie $\overline{4}$, se sépare en deux sites de multiplicité 8 et de symétrie 1, un site de multiplicité 4 et de symétrie 2, et deux sites de multiplicité 2 et de symétrie $\overline{4}$.

*** la position du chlore, avec multiplicité 8 et de symétrie 23, se divise en deux sites de multiplicité 4 et de symétrie 2.

*** l'oxygène de multiplicité 8 et de symétrie $\overline{4}$ passe en symétrie 1, l'autre oxygène, avec multiplicité 96 et symétrie 1, se sépare en douze sites de multiplicité 8 et de symétrie 1.

*** le bore de multiplicité 24 se sépare en trois sites de multiplicité 8 et le bore de multiplicité 32 se divise en 4 sites de multiplicité 8. Tous les bores occupent des positions de symétrie 1.

Les changements majeurs pendant la transition de phase s'effectuent seulement dans la sphère de Cr(3) [multiplicité 4 et symétrie 2]. Dans la modification tétragonale, cet atome est déplacé parallèlement à l'axe $\overline{4}$. Il est coordonné à quatre atomes d'oxygène à distances courtes et à un atome de chlore proche à distance de 2.68Å au lieu de 3.03Å dans la structure cubique. La figure 16 est une illustration de la boracite Cr-Cl. Les flèches indiquent le déplacement du Cr(3) vers Cl(1) pendant la transition de cubique à tétragonale.



Figure 16: Illustration schéma-Cr-Cl. tique de Grands cercles: atomes de chlore, petits cercles et cercles pleins: atomes de chrome. Les sites des halogènes dans la modification tétragonale sont Cl(1) et Cl(2). [Mao, Kubel, Schmid, Yvon, 1991].

L'entourage des autres atomes de chrome (figure 17) est similaire à celui de la structure cubique. Un chlore est hexacoordonné, comme dans la structure cubique, l'autre chlore est pentacoordonné comme dans d'autres boracites présentant une symétrie trigonale.



Figure 17: Environnement des atomes de chrome cristallographiquement indépendants dans la phase tétragonale, [cinq], (a-e) et cubique, [un], **(f)**. L'atome Cr(3) subit le plus grand changement pendant la transition de phase. Les distances sont données en Á. [Mao, Kubel, Schmid, Yvon, 1991].

En résumé, la moitié des chaînes chrome-chlore dans la modification tétragonale sont interrompues le long de l'axe tétragonal. Ceci prouve que la transition de phase cubique à tétragonale diffère des transitions cubique à trigonale ou cubique à orthorhombique. Ici, toutes les chaînes métal-halogène sont interrompues. A l'image de la transition cubique à orthorhombique, le réseau bore-oxygène est cassé à la position de la liaison O(1)-B(3). L'oxygène O(1) est le seul qui ne soit pas directement lié à l'atome de métal. Ainsi que montre la figure 18, la coordination tétraédrique dans la modification cubique donne une coordination triangulaire dans la structure tétragonale. On retrouve le même comportement dans les transitions cubique à trigonale et cubique à orthorhombique.



1.58

B(7) (

1.68

X B(2)_с

1.43

Θ

 $O(2)_{c}$

Figure 18: Rupture de la liaison B-O pendant la transition de phase cubique (ligne pointillée) --> tétragonale (ligne pleine) pour Cr-Cl. Les distances des liaisons sont données en Å. [Mao, Kubel, Schmid, Yvon, 1991].

La structure de Cr-Cl tétragonale demeure jusqu'alors à basse température la seule structure non-polaire parmi les boracites. Les groupes $Cr(3)O_4Cl$ peuvent être considérés comme 'dipôle'. Ils sont orientés le long de l'axe tétragonal avec des signes opposés à ceux des chaînes voisines. La figure 19 représente le comportement antiferroélectrique de ce composé [Ye et al., 1991b].

O(5)

O(13)

O(2)c



Figure 19:

Arrangement antiferroélectrique du groupe polaire Cr(3)O₄Cl(1) en Cr-Cl tétragonal vu le long de [100]. [Mao, Kubel, Schmid, Yvon, 1991].

4.4.2 Etude par diffraction sur poudre

L'analyse optique de la boracite Cr-Cl, à basse température dans la phase orthorhombique montre que le cristal est fortement maclé. Une analyse structurale sur monocristal est impossible; les positions atomiques de Cr-Cl sont déterminées par diffraction des rayons X sur poudre à basse température [Mao et al., 1992]. Ceci permet en outre de déterminer les paramètres de maille de la phase orthorhombique à différentes températures complétant ainsi les mesures des paramètres de maille effectuées sur un cristal monodomaine dans les phases tétragonale et cubique. La structure orthorhombique à 100K est affinée sur poudre. Les intensités diffractées à cette température sont enregistrées à l'aide d'un diffractomètre à poudre équipé d'un circuit réfrigérant fermé fonctionnant à l'hélium. Les paramètres de maille sont mesurés par rapport à un standard interne (Silicium, a=5.43083Å à 300K). L'affinement des paramètres structuraux est réalisé à partir d'un spectre (ne contenant pas de silicium) mesuré entre 5º et 50º par pas de 0.005°. Il conduit, au groupe d'espace Pca2₁, au facteur de confiance $R_p = 0.027$ et R_{Bragg} = 0.072. On retrouve les caractéristiques des types de boracites orthorhombiques tels quel Mg-Cl, Cu-Cl, Ni-Br, Fe-I, Co-Br et Ni-Cl. Il est intéressant de noter que la différence entre les distances métal-halogène Δ [M-X] présentée dans le tableau VII est en moyenne similaire à celle de Fe-I et en fait bien inférieur à celle des autres boracites non-cubiques connues. La figure 20 montre la relation entre le rayon ionique des halogènes d'après SHANNON [Shannon, 1976] et la distance Δ [M-Hal]-[M-Hal^{équivalent}] pour les boracites non-cubiques contenant un métal de transition.



Figure 20: Différence des distances métal halogène/métal halogène équivalent en fonction du rayon ionique de l'halogène dans les boracites non-cubiques avec de élément transition. L'exposant ^R indique

une structure rhomboédrique. [Kubel, Janner, 1992].

Tableau VII: Différence moyenne en Å entre les distances métal-halogène ∆ [M-Hal]-[M-Hal ^{équivalent}]:				
Boracite:	Group d'espace	Δ:		
Co-F:	R3c	1.88 [Berset et al., 1985]		
Mg-Cl:	Pca2 ₁	0.72 [Dowty et Clark, 1973]		
Fe-Cl:	R3c	0.99 [Dowty et Clark, 1973]		
Ni-Cl:	Pca2 ₁	1.03		
Zn-Cl:	R3c	1.03		
Co-Br:	Pca2 ₁	0.65		
Ni-Br:	Pca2 ₁	0.71 [Abrahams et al., 1981],		
Fe-I:	Pca2 ₁	0.20		
Cr-Cl:	Pca2 ₁	0.26		
Cu-Cl:	Pca2 ₁	0.52 [Thornley et al., 1976],		

Cela pourrait s'expliquer par la tendance de Cr^{2+} (et Cu^{2+}) dans les boracites Cr-Br, Cr-I et Cu-I à maintenir une instabilité, dans son entourage octaédrique, due à son niveau électronique dégénéré (perturbation tétragonale, effet Jahn-Teller). Les paramètres structuraux corroborent cette interprétation. Les distances importantes autour du chrome sont indiquées dans le tableau VIII.

Tableau VIII:	Distances importantes (en Å) autour du chrome:			
Cr(1)Cl:	2.858(7),	3.22	27(7)	
Cr(2)Cl:	2.96(2),	3.17	7(2)	
Cr(3)Cl:	2.93(2),	3.09	9(2)	
Cr(1)-O:	1.83(2),	2.08(2),	2.08(2),	2.15(2)
Cr(2)-O:	1.93(3),	1.97(3),	2.08(3),	2.22(3)
Cr(3)-O:	1.92(3),	1.97(3),	2.00(3),	2.30(3)

Les environnements atomiques de Cr(2) et Cr(3) sont très semblables. Les paramètres de maille et le volume de la maille augmentent de manière discontinue en fonction de la température, de 8.0(1)Å³ lors du passage d'une structure cubique à tétragonale. Le changement de volume entre la phase tétragonale et

12.18 П 200000 ∞ 12.14 12.10 250 300 150 200 100 TEMPERATURE (K)

orthorhombique ne peut pas être évalué (voir figure 21b. Cette transition est seulement caractérisée par la scission des paramètres (voir Figure 21a).

Figure 21b:

Figure 21a:

fonction

température

obtenues par:

a)

les

b)

Paramètres de maille (en Å) de Cr-Cl en

100K et 300K. Les

valeurs (hauteur des symboles $\sim 3\sigma$) sont

diffraction

poudre {cartés} dans

{triangles et cercles}.

diffraction sur

orthorhombique

tétragonale.

monocristal

de

la

entre

sur

et

phases

Volume de la maille (en \dot{A}^3) en fonction de la température entre 100K et 300K. La direction de la mesure est indiquée des flèches par dessinées en gras. Les flèches évidées montrent l'hystérèse de la transition. [Mao, Kubel, Schmid, Yvon, 1992].



200

TEMPERATURE (K)

250

300

000000

- 39 -



1794

1788

1782

100

150

Volume de maille (Å³)

constatation est aussi valable pour les boracites Co-Br à température ambiante [Kubel et al., 1992] et Fe-I à basse température [Kobayashi et al., 1970].

4.5 Étude de la transition de phase magnétique de la boracite Ni-Br par diffraction neutronique.

Les structures cristallographiques et magnétiques, de la phase faiblement ferromagnétique de la boracite Ni-Br sont étudiées par diffraction neutronique sur poudre en dessous de 40K [Mao et al., 1992a]. Ce composé subit une première transition structurale, à environ 398K, de la phase paramagnétique avec symétrie cubique à une phase paramagnétique orthorhombique, stable jusqu'à basse température. L'apparition d'une phase magnétique se situe à 30K. A cette température les spins des atomes de nickel commencent à s'ordonner. La transition magnétique est de deuxième ordre et se manifeste par l'augmentation des intensités des réflexions magnétiques s'ajoutant aux réflexions nucléaires. La figure 22 montre l'augmentation des intensités intégrées des réflexions magnétiques (101)/(011).



Ni₃¹¹B₇O₁₃Br

La phase faiblement ferromagnétique possède un vecteur de magnétisation spontanée le long de l'axe *b*, caractéristique du groupe ponctuel m'm2'. Une deuxième transition magnétique se situe à 21K avec un groupe ponctuel magnétique de 1. Les groupes ponctuels sont établis d'après les informations obtenues sur l'effet magnétoélectrique, la rotation de Faraday et l'analyse des domaines structurels et magnétiques en lumière polarisée [Brunskill et Schmid, 1981, Rivera et Schmid, 1984, Rivera et al., 1985]. La symétrie triclinique est mise en évidence, sur un cristal ferroélastiquement monodomaine, par mesure des long magnétisation spontanée le les de la axes composants pseudoorthorhombiques a, b et c. Entre 21K et 29K on détecte une magnétisation spontanée le long de la direction orthorhombique b, ce qui confirme l'appartenance au groupe ponctuel m'm2'. Le groupe magnétique Pc'a21' est, entre 21K et 29K, le seul groupe magnétique possible compte tenu de la structure orthorhombique [Abrahams et al., 1981] et des éléments de symétrie [Tolédano et al., 1985]. En dessous de 21K on est en présence du groupe d'espace magnétique P1.

Du fait du maclage des cristaux, l'étude de la structure magnétique se fait sur un échantillon de poudre de Ni₃¹¹B₇O₁₃Br avec ¹¹B en raison de l'absorption forte de¹⁰B). La poudre est placée dans un cylindre en vanadium. La mesure des intensités dues aux neutrons diffractés (λ =1.7001Å) est effectuée à Würenlingen grâce à un "double axis multicounter system" [Schaefer et al. 1990] de 3° à 133° (2 Θ) par pas de 0.1°. L'affinement Rietveld [Rietveld, 1969, Hewat 1973, Young et al., 1982] est effectué sur un diffractogramme mesuré à trois températures, dans la phase paramagnétique à 36K, la phase magnétique à 24K et la phase magnétique à 8K. L'affinement des réflections magnétiques est basé sur la différence entre le spectre dans la phase paramagnétique à 36K (la structure nucléaire) et le spectre de la phase magnétique à 24K et à 8K (structure nucléaire et magnétique).

La phase paramagnétique à 36K est affinée sur poudre et conduit aux facteurs de confiance suivants: $R_{nucléaire}=0.033$, $R(profil)_{pondéré}=0.08$ et $R_{Bragg}=0.082$. Les positions atomiques correspondent aux paramètres obtenus par diffraction sur monocristal. Les paramètres de maille sont: a=8.5161(17), b=8.4945(18) et c=12.0344(29)Å.

La présentation de l'intensité diffractée des réflexions $(101)/(011)_{ortho}$ en fonction de la température ne montre pas la transition de phase magnétique à 21K. Ceci laisse penser, que la différence d'arrangement des spins est très faible entre les deux phases et permet de définir, en première approximation, une structure magnétique en dessous de 21K dans le groupe magnétique Pc'a2₁' ce qui limite le nombre de paramètres par rapport au groupe P1. La validité de cette approximation est soutenue par l'analyse des réflexions magnétiques systématiquement absentes, comme par exemple les réflexions (001) et (100) qui ont une intensité n'émergeant pas du bruit de fond. Les faibles réflexions apparaissent à la même position que les réflexions nucléaires, ce qui s'explique soit par un faible changement structural soit par une contribution ferromagnétique. Ces réflexions étant présentes dans les deux diagrammes obtenus par différence, une contribution magnétique semble plus probable. L'importance des réflexions magnétiques (h0l)/(0kl) peut être attribuée à un arrangement antiferromagnétique.

L'affinement de l'influence des moments magnétiques en direction x, y, z, $(K_x \mu_B, K_y \mu_B \text{ et } K_z \mu_B)$ d'après le diagramme comptant uniquement les réflexions magnétiques (36K-8K) mène raisonnablement vers deux modèles différents (voir figure 23 et tableau IX). L'affinement des spectres complets à 8K, est compatible avec les modèles I et II présentant des moments magnétiques semblables.

Tableau IX:	Moments magnétiques en direction x,y,z et moment global pour les deux modèles I et II.			
Modèle I				
	K _x (μ _B)	K _γ (μ _B)	$K_z(\mu_B)$	Μ _T (μ _B)
Ni(1)	3.51(5)	0	0.61(15)	3.56(5)
Ni(2)	0	1.31(7)*	-0.22(14)	1.33(7)
Ni(3)	0	-1.31(7)*	-0.50(14)	1.40(8)
R _{magnétique} =19.5, [*] contrainte				

Modèle II				
	K _x (μ _B)	K _y (μ _B)	$K_z(\mu_B)$	ΜT(μ _B)
Ni(1)	0	0	0	0
Ni(2)	0	1.33(6)*	2.17(10)	2.54(9)
Ni(3)	0	-1.33(6)*	2.96(10)	3.24(10)
R _{magnétique} =19.6, [*] contrainte				





Figure 23: Dessin schématique de l'orientation des spins de Ni1, Ni2 et Ni3 pour les modèles et Ι II. Les diagrammes de diffraction correspondants sont obtenus par soustraction des spectres de la phase magnétique et nonmagnétique. Intensités observées, différences (I_{obs}), des intensités, (Idiff) et intensités calculées (Icalc) des réflexions magnétiques à 8K pour les modèles I (a) et II (b) et.

5. PEROVSKITES ET COMPOSÉ APPARENTÉ

Transition cubique - rhomboédrique, tétragonale dans une pérovskite et transition tétragonale - orthorhombique dans un composé apparenté à la structure d'une pérovskite.

Le composé BiFeO₃ est connu depuis longtemps pour ses propriétés magnétoélectriques, il est intéressant à cause de sa structure magnétique cycloïdale noncommensurable avec son réseau cristallin. Les analyses structurales antérieures de ce composé sont essentiellement effectuées sur des échantillons de poudre car il présente des transitions de phase à haute température. Lu croissance au dessus de la transition de phase ne donne que des cristaux maclés. L'analyse structurale des composés maclés exige la connaissance des lois des macles (par exemple par analyse optique) et leur proportion, et demande aussi des logiciels adéquats. De plus une analyse par diffraction sur poudre est nécessaire pour déterminer avec précision les paramètres de maille. Une étude de la croissance cristalline a permis cependant d'éviter ce passage et de synthétiser des cristaux monodomaines suffisamment grands pour des analyses optiques et analyses aux rayons X.

Une analyse structurale de $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$ n'est pas possible sur un cristal monodomaine; une transition de phase est inévitable pendant la synthèse. Il est toutefois possible de synthétiser des cristaux faiblement maclés permettant cette analyse.

5.1 Structure de BiFeO₃

La structure de la pérovskite BiFeO₃ est affinée sur un monocristal ferroélectrique et ferroélastique monodomaine à température ambiante [Kubel et Schmid, 1990]. Ce composé est connu depuis 1957 [Royen et Swars, 1957] et présente deux changements de phase [voir: Skinner, 1970, Fischer et al., 1980, Sosnowska et al., 1982]: tout d'abord d'une phase présumée cubique à haute température à une phase ferroélastique intermédiaire [Tabares-Muñoz et al., 1985] puis à une phase ferroélectrique / ferroélastique rhomboédrique à température ambiante [Teague et al., 1970, Moreau et al. 1971]. Les paramètres de maille sont affinés sur une base de 25 réflexions entre Θ de 32.9° et 42.2°: a_{hex}=5.57874(16) et c_{hex}=13.8688(3)Å. 2444 réflexions sont mesurées et donnent 422 réflexions indépendantes, l'affinement conduit au facteur de confiance R=0.024. Pour une description complète de la structure, 18 réflexions de surstructure sont incluses expliquant le dédoublement de la maille en direction de l'axe 3 (paramètre c_{hex}). Les positions atomiques sont présentées dans l'annexe 11.6. La structure de base peut être expliquée comme la distorsion de deux unités de pérovskite reliées entre

elles, les deux octaèdres des atomes d'oxygène étant tournés de α + et -13.8(3)° (par rapport au réseau de bismuth) autour de l'axe trois (voir figure 24). La nomenclature des liaisons entre les atomes d'oxygène (a-n) se trouve en référence [Kubel et Schmid, 1990].



Figure 24: Une unité de pérovskite de BiFeO3 vue parallèlement à l'axe trois. Cercles fins: bismuth, cercles dessinés en gras: oxygène, cercles pleins: fer. La nomenclature des liaisons est donnée dans [Kubel, Schmid, 1990].

L'octaèdre d'oxygène est distordu avec des distances O-O maximales de 3.015(9) et minimales de 2.710(7)Å. L'atome de fer est déplacé de 0.134(7)Å depuis le centre de l'octaèdre déformé le long de l'axe 3. En conséquence deux distances Fe-O sont ainsi déterminées, Fe-O 1.958(6) et 2.110(5)Å (voir figure 25).



Figure 25: Une unité de pérovskite de BiFeO3 vue perpendiculairement à l'axe 3. Cercles fins: bismuth, cercles dessinés en gras: oxygène, cercles pleins: fer. La nomenclature des liaisons est donnée dans [Kubel, Schmid, 1990].

L'atome de bismuth a glissé depuis le centre des deux octaèdres voisins de 0.540Å le long de l'axe 3. La ferroélectricité peut être expliquée par les différences de distance Bi-Fe (3.0617(11) et 3.8726(11)Å) le long de cet axe. Un échange antiferromagnétique passe par les chaînes fer-oxygène qui ont des angles O-Fe-O de $165.04(21)^{\circ}$, et Fe-O-Fe de $154.1(4)^{\circ}$. Il est intéressant d'étudier le mécanisme d' inversion des pôles ferroélectriques. Une expérience antérieure (Tabares-Muñoz, 1986), visant à obtenir un cristal monodomaine par application d'un champ électrique ('pôling ferroélectrique / non-ferroélastique') le long de l'axe $[111]_{rhomb}$, est effectuée sur un cristal ferroélastique monodomaine mais ferroélectrique polydomaine. L'observation au microscope sous lumière polarisée montre une dépolarisation importante dans les trois directions pseudocubiques [111] plutôt qu'une saturation ferroélectrique par renversement de 180° de la polarisation; ce dernier serait donc énergétiquement moins favorable qu'une réorientation dans des directions équivalentes.

Les déplacements des atomes, qui sont accompagnés par les basculements possibles de la polarisation P_s ($P_s^{vieux} \rightarrow P_s^{nouveau}$) de 0° \rightarrow 71.5°, 109.5° et 180°, sont petits, mais les distances parcourues par les atomes sont plus ou moins long selon la direction de la nouvelle polarisation. Ces distances sont calculées pour les atomes de fer, bismuth et oxygène (deux possibilités pour un octaèdre d'oxygène tourné de + α et -a). Pour le fer, on a mesuré des déplacements respectifs de 0.44, 0.62 et 0.82Å. Les déplacements moyens des atomes d'oxygène pour l'octaèdre tourné de + α (- α) sont de 0.87 (0.89), 1.13 (1.24) et 1.34 (1.53)Å. Les déplacements moyens des atomes de satomes de bismuth sont inférieurs à 0.06Å. Le déplacement des atomes augmente quand la polarisation passe de 0° à 71.5°, 109.5° puis vers 180°. En conséquence, l'inversion de la polarité de 180° a une énergie d'activation trop élevée et semble être évitée. La figure 26 montre le déplacement des atomes de fer en positions équivalentes quand la polarité passe à 71.5° puis à 109.5°. La figure 27 montre celui des atomes d'oxygène et de fer pour un changement de la polarité P_s à 71.5° et à 180°.





Trois unités de pérovskite vues perpendiculairement à l'axe 3. Les cercles fins représentent l'atome de bismuth, les cercles dessinés en gras les atomes d'oxygène, les cercles pleins ceux de fer. Les flèches dessinées en gras montrent le déplacement du fer position en équivalente après changement de 71.5° de la polarisation P_{s} Les flèches fines après changement de 109.5°. [Kubel, Schmid, 1990].



Figure 27:

Déplacement des atomes d'oxygène et de fer pour deux unités de pérovskite vues perpendiculairement à l'axe 3. Petits cercles: bismuth, grands cercles: oxygène, cercles pleins: fer. Le changement de la polarité P_s de 71.5° (a) et de 180° (b) est représenté par des flèches. Le schéma publié est dans l'article Kubel, Schmid, 1990].

5.1.1 Etude de la polarité par attaque chimique

La surface des cristaux de synthèse montre, après dissolution du flux solidifié Bi_2O_3/B_2O_3 dans l'acide nitrique dilué, des figures d'attaque chimique caractéristiques. Les figures se situent près des arrêtes $<100>_{cub}$ et des faces $(100)_{cub}$ (à voir plus bas figure 30, 1a et 45). Ces figures d'attaque indiquent l'absence de domaines ferroélectriques de type 180°. Ceux-ci ne peuvent pas être observés par microscopie optique en raison de leur caractère non ferroélastique. Les figures d'attaque révèlent une structure non-centrosymétrique et polaire, car la surface opposée n'est pas attaquée, ce qui est aussi prouvé par affinement aux rayons X [Kubel et Schmid, 1990].

5.1.2 Etudes des transformations de phase de BiFeO₃, études optiques des cristaux de synthèse

La formation et l'orientation des domaines ferroélastiques des plaquettes rectangulaires de BiFeO₃ se développant pendant la transition de phase, sont étudiées optiquement sous lumière polarisée, en transmission et réflexion, à température ambiante. L'absorption augmente considérablement avec la température. Pour cette raison, la transition à 1098K est étudiée en lumière réfléchie. En chauffant, la température de transition est située à 1098K et, en refroidissant, à 1075K; la transition est de premier ordre. Le mouvement des domaines peut être enregistré à l'aide d'un équipement vidéo et est visualisé en figure 28. Le contraste en réflection en lumière polarisée (avec filtre bleu pour augmenter le contraste) entre les domaines est dû à l'orientation différente de la biréflectance entre types de domaines avec projection de la polarisation spontanée qui forme un angle de 90° .



<u>Figure 28</u>: Déplacement des domaines observés par réflection sur une surface $[100]_{cub}$ pendant une transition de phase. Cristal monodomaine (1) rendu polydomaine (2). Début de la transition à 820° C (3). Propagation des parois de domaines jusqu'à 822° C (4) - (8), état final à 827° C (9).

La figure 29 montre, que le contraste dû à la biréflectance entre les domaines disparaît à environ 1195K, température de la deuxième transition dans une structure vraisemblablement cubique, avant la décomposition finale du cristal vers 1200K. Les traces des parois de domaine observées dans la phase intermédiaire s'orientent en direction $[110]_{cub}$ et $[100]_{cub}$.



Figure 29: Disparition du contraste entre domaines due à la biréflectance et à la décomposition du cristal pendant la deuxième transition de phase.

5.1.3 Etudes optiques des cristaux maclés intentionnellement

Le composé est ferroélastique et les cristaux peuvent être maclés, soit en provoquant une transition de phase à haute température, soit par application d'une force mécanique. Le maclage mécanique est réalisé à l'aide d'une pince. L'application d'une force dans les directions $[100]_{cub}$ permet de produire des domaines ferroélastiques stables reliés par les parois (100) avec la même polarité. Sur un cristal monodomaine, une faible compression dans la direction $[110]_{cub}$ provoque l'apparition des domaines (110). Ces domaines peuvent être facilement enlevés par une compression plus forte. Ils sont déplacés parallèlement à la direction $[110]_{cub}$ et donne de nouveau un cristal monodomaine. Ici la projection de l'axe optique tourne de 90°, ce qui correspond à un changement de 71.5° de la polarisation P_s . Ce comportement est en accord avec les paramètres de maille, car c=13.8688(3) (parallèle à P_s) est plus long que $a_{hex}=5.57874(16)$ Å $\sqrt{6}=13.6651$ Å, nous permettant ainsi de comprimer l'axe c pour provoquer l'apparition de nouveaux

axes (c) pointant dans différentes directions. Pour tous les cristaux comprimés par application d'une force mécanique, seules des parois (100) peuvent être obtenues, en revanche après transition de phase à haute température, on trouve des parois du type, (110) <u>et</u> (100). La figure 30 montre deux cristaux maclés intentionnellement par application d'une variation de température (a) et d'une force mécanique (b).





Figure 30, 1a et 2a: Un cristal de BiFeO₃ vu par réflection après une transition de phase (1a) dans un gradient de température (2a) agrandissement avec figures d'attaque. Les figures d'attaque près du bord du

cristal sont observées après dissolution du flux à l'aide de l'acide nitrique. Les figures sur la surface (100)_{CUb} le long des parois des domaines sont obtenues après maclage suivie d'une attaque chimique. La face opposée n'est pas attaquée.



Figure 30, 1b et 2b:Un cristal de BiFeO3vu par réflectionaprès transition dephase (face (100)cub)(1b) par applicationd'une forcemécanique suivied'une attaquechimique.



2b) agrandissement des figures d'attaque vues par transmission. Le dessin adjacent montre la direction de la polarisation. La face opposée n'est pas attaquée. Les figures d'interférence (lignes parallèles) sont caractéristiques de ce type de paroi. Cet effet optique apparaît par compensation partielle par deux unités de BiFeO₃ en forme de coin, formant un angle de 45° ; la projection de l'axe optique forme un angle de 90° .

Pour étudier l'orientation de la polarisation des domaines créés artificiellement, on génère des figures d'attaque sur les cristaux fortement maclés. On utilise pour cela l'acide nitrique dilué (température ambiante pendant 2 à 4 heures). A la surface des cristaux apparaissent de nouvelles figures le long des traces de parois de domaines (100) (voir figure 30), mais seulement sur le côté du cristal préalablement attaqué. Ceci indique, que la polarisation P_s s'oriente soit en direction du cristal avant maclage, soit dans une direction formant un angle de 71.5° ou 109.5° avec la direction initiale. En se basant sur des arguments structuraux [Kubel et Schmid, 1990], il semble que le changement de 71.5° soit énergétiquement plus favorable que le 'switching' de 109.5° et plus encore que celui de 180º. Ce dernier peut être réalisé, en principe, par deux mouvements différents des parois: mouvement de parois (110) avec configuration tête à queue ou mouvement de paroi (001) avec configuration tête à tête et queue à queue. Le changement de 109.5° se réalise par les deux types de mouvement des parois (001) avec configuration tête à queue ou mouvement avec configuration tête à tête ou queue à queue. Après attaque chimique des cristaux comprimés, on retrouve des figures d'attaque à l'endroit ou les parois des domaines intersectent avec la surface. Les figures s'orientent en direction <110> par rapport aux traces (100) et en direction de <100> par rapport aux traces (110). Après observation de l'orientation de l'axe optique par conoscopie et interprétation des figures d'attaque, on constate que tous les domaines ferroélastiques sont de type tête à queue, pour les cristaux maclés mécaniquement à température ambiante. Cette observation coïncide avec les résultats trouvés pour les domaines dendritiques [Steiner et al., 1987]. Ce type de contact pouvait être raisonnablement attendu en raison d'une polarisation spontanée élevée d'environ 70μ C/cm² [Tabares-Muñoz, 1986]. Il est néanmoins possible de créer des domaines de type queue à queue par application d'une force mécanique, mais le cristal évite l'énorme énergie électrostatique par un arrangement ondulante entre les domaines. Ce type de paroi de queue à queue créé à la température ambiante est présenté en figure 31.



Figure 31a:

Paroi 'ondulante' entre deux domaines de type 'queue à queue' produite à la température ambiante par application d'une force mécanique. La photo est prise en lumière polarisée en transmission. Notons que des l'arrangement domaines est électrostatiquement défavorable.



Figure 31b: Agrandissement de la paroi entre les domaines. Des lignes ondulantes apparaissent en lumière polarisée en transmission et sont interprétées comme des figures d'interférence. Le même type de ligne apparait sur la figure 30.2b. L'interférence ondulante reflète la variation de l'épaisseur dans une paroi ondulante.

Les arrangements tête à tête et queue à queue mis en évidence pour les cristaux maclés thermiquement s'expliquent par une bonne conductivité à haute température et favorisent un maclage ferroélastique avec des parois de même polarité (voir polarisation des domaines en figure 30).

5.2 Structure de Bi₅(Ti₃Fe)O₁₅

La structure de la phase ferroélastique et probablement ferroélectrique d'Aurivillius (formule générale: $(Bi_2O_2)^{2+}(A_{n-1}B_nO_{3n+1})^{2-}$, A=Bi, B=Ti,Fe [Aurivillius, 1959]) $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$ où n=4 est affinée à température ambiante [Kubel et Schmid 1992]. La mesure des réflexions diffractées est effectuée sur un cristal faiblement maclé (<5%). Les paramètres de maille sont déterminés sur 25 réflexions pour lesquelles l'angle de diffraction 2 Θ est entre 10° et 49°. La structure est orthorhombique avec *a*=5.4318(6), *b*=41.149(4) et *c*=5.4691(12)Å. Le rapport *c/a* est de 0.069. Les positions atomiques se trouvent en annexe 11.7. L'affinement dans le groupe d'espace Fmm2 conduit aux facteurs de confiance R (R_w)=0.046(0.042) avec 538 réflexions (2114 mesurées, R_{int} =0.035). Les positions de départ sont calculées à partir d'une structure tétragonale semblable (Na_{0.5}Bi_{4.5}Ti₄O₁₅) qui était approximativement affinée dans le groupe tétragonal I4/mmm [Newnham, 1967].

Les déplacements atomiques des six atomes d'oxygène indépendants sont correlés, il en est de même pour les deux sites titane / fer avec une occupation statistique de 75% / 25% sur chaque site. Les deux éléments de transition sont statistiquement désordonnés. Les positions atomiques et les déplacements atomiques sont listés en annexe 11.7.

Une mesure de diffraction des rayons X sur une céramique est réalisée sur un diffractomètre à poudre entre 3° et 50° (pas de 0.005°) avec radiation CuK α . L'affinement, à l'aide du programme Rietveld confirme le groupe d'espace et les paramètres de maille. Le diagramme obtenu par différence entre les intensités calculées et observées ne montre pas de réflexions supplémentaires. L'affinement sur poudre conduit au facteur de confiance $R(R_{Bragg}) = 0.031(0.074)$. Le diagramme de poudre comprenant l'intensité observée, l'intensité calculée et la différence entre les deux, à température ambiante, est présentée en figure 32.



Les valeurs des paramètres de position atomique sont comparées avec celles obtenues sur monocristal. Elles se situent dans la fourchette de 3 fois la déviation standard σ pour les atomes lourds et de 5 σ pour les atomes légers (oxygène). Les déviations standard sont approximativement 5 à 10 fois supérieures à celles trouvées sur monocristal; néanmoins un affinement sur poudre permet d'obtenir et d'affiner un modèle valable pour une structure compliquée, par rapport au modèle calculé à partir d'une mesure sur monocristal.

La figure 33 présente la structure de $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$ en couches constituées de deux unités de pérovskite faiblement déformées et deux unités de pérovskite fortement déformées. Les deux couches sont séparées par une couche d'oxygène. La structure peut aussi être définie comme il suit: deux unités de pérovskites séparées par une couche de Bi_2O_2 . La structure de $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$ est proche d'une



Figure 33:

(a) Une partie de la structure de Bi5(Ti3Fe)O15 comprenant l'entourage de Bi2 et Bi3, deux unités de pérovskite et une couche Bi3 oxygène, qui sépare les unités.
(b) Projection de la structure le long de [101]. Grands cercles: Bi, petits cercles: O cercles pleins: Fe/Ti. [Kubel, Schmid, 1992].

structure tétragonale avec un faible déplacement des atomes de bismuth en direction c de -0.036(7)Å pour (Bi2) et -0.117(4)Å pour (Bi3). Les métaux de transition sont statistiquement désordonnés. Dans la structure ils sont déplacés sur

l'axe dans la direction opposée à celle des atomes de bismuth, le déplacement est pour Ti1(Fe1) de +0.208(8) et Ti2(Fe2) de +0.231(9)Å. Ces déplacements pourraient expliquer la différence de 0.037Å entre c et a et l'apparition de la polarisation spontanée P_s le long de l'axe c. L'élément de transition Ti1(Fe1) est fortement déplacé du centre du cube de bismuth vers la couche d'oxygène séparant les unités de pérovskite. La polarisation spontanée s'établissant perpendiculairement à l'axe pseudotétragonal b, la phase orthorhombique peut être considérée comme pleinement ferroélectrique / partiellement ferroélastique d'après la définition d'Aizu [Aizu, 1970] avec espèce 4/mmmFmm2. La preuve du comportement ferroélectrique de la phase à température ambiante devrait être fournie par d'autres expériences comme, par exemple, des mesures de constantes diélectriques, d'effet pyroélectrique, etc.

Le métal de transition Ti1(Fe1) est situé au centre d'un octaèdre allongé formé d'atomes d'oxygène à des distances semblables (moyenne de 1.96Å) dans le plan et à deux distances différentes (1.79(4)Å et 2.36(4)Å) le long de l'axe *b*. L'entourage de l'autre site, Ti2(Fe2), est plus régulier avec des distances de 1.96Å dans le plan et 1.92(4) et 2.03(1)Å perpendiculairement au plan. L'atome Bi1 est coordonné régulièrement à douze atomes d'oxygène à des distances maximales de 2.86(3) et minimales de 2.41(3)Å. La coordination de Bi2 et Bi3 est similaire mais l'échelle des distances est moins resserrée: les distances maximales et minimales entre Bi2 et l'oxygène sont respectivement 3.18(4) et 2.27(3)Å; celles séparant Bi3 de l'oxygène sont, quant à elles, respectivement 3.49(3) et 2.25(3)Å. L'atome Bi3 est localisé près de la couche d'oxygène séparant les pérovskites. La distance entre l'oxygène de la pérovskite et Bi3 est de 3.49(3)Å. L'arrangement des liaisons est similaire à la structure de Bi₄Ti₃O₁₂ (n=3) publiée récemment [Rae et al., 1990].

5.2.1 Etudes des transformations de phase par analyse optique

L'orientation de la biréfringence spontanée Δn dans le plan *a*, *c* et les paramètres de maille présentent la corrélation suivante: dans le plan (010) l'indice de réfraction le plus grand, n_{γ} ', s'oriente en direction du paramètre *a*, l'indice plus petit, n_{α} ', le long du paramètre *c*. Sur une coupe (010), les traces de domaines (101) forment un angle de 45° avec les directions [100] et [001]. Dans tous les cristaux apparaissent des parois de domaines perpendiculaires les unes aux autres.

La biréfringence est à nouveau mesurée. Les résultats sont comparés à ceux du diagramme publié dans [Newnham et al., 1971]. Nos essais sont effectués sur une plaquette (010), en fonction de la température, avec compensation de la différence du chemin optique en lumière monochromatique polarisée (λ =588nm). La forte absorption de ce composé en lumière blanche ne permet pas d'identifier clairement la ligne de compensation dans un cristal, même peu épais (8400nm \pm 400nm). Cette identification est toutefois possible par comparaison des couleurs d'ordre d'interférence dans un cristal en forme de coin de 1300 à 10 000 nm. La biréfringence ainsi déterminée est de 0.080 ± 0.004 . Elle est mesurée en fonction de la température grâce à un compensateur basculant (LeitzM) le long de l'axe b sur une plaquette non polie. La température de transition (I) ne peut pas être observée au cours du chauffage, mais, à partir de 650°C il y a formation des domaines fins orientés à 90°. Ces domaines disparaissent lentement à la deuxième transition, à 750°C. La structure se transforme, le cristal devient tétragonal. Cette température est proche des températures 720°C (mesure de la constante diélectrique [Ismailzade et al., 1967]) et 710°C (mesures de l'effet Mössbauer [Sultanov et al., 1978]) lesquelles déterminent la température de Curie. La transition ainsi trouvée est une transition de deuxième ordre. Le résultat est confirmé par les études optiques. La figure 34 montre la variation de la biréfringence en fonction de la température.



Figure 34: Biráfringen

Biréfringence Δn (λ = 588nm) sur une plaquette (010) en fonction de la température. Les flèches verticales à 750°C signalent la transition de phase **(II)** trouvée par analyse thermique différentielle. [Kubel, Schmid, 1992].

En lumière polarisée, la direction d'extinction optique de la phase intermédiaire entre (I) et (II) est orientée comme dans la phase à basse température. Cette phase est stable jusqu'à 560°C. La transformation dans la modification à basse température est accompagnée d'une augmentation brusque et intense de la biréfringence. Le cristal, en cours d'étude, devient presque toujours un cristal monodomaine. La température de transition augmente après 20 essais, de 535°C à 560°C. Cette augmentation de la transition de phase pourrait être due à une réorganisation de Ti⁴⁺ et Fe³⁺, elle correspond à une transition du type ordredésordre probablement dans la phase tétragonale qui mène à un système plus ordonné avec une plus petite hystérèse. D'après la détermination de structure, et en établissant la relation directe entre groupe et sous-groupe, la séquence de transition de phase suivante peut être proposée:

 $Fmm2 <--560^{\circ}C--> Fmmm <--750^{\circ}C--> I4/mmm$. La figure 35 montre la transition de phase d'un cristal avec orientation (010).



5.2.2 Etudes par analyse thermique différentielle

La figure 36 présente la mesure de la transition de phase par ATD. Le diagramme montre seulement un signal à 749.5°C et indique une transition de deuxième ordre qui est déjà déterminée par analyse Mössbauer et confirmée par les mesures optiques. Le signal attendu à 560°C n'est pas observé.



Figure 36:

Signal de ATD Bi₅(Ti₂Fe)O₁₅ entre 500°C et 800°C obtenu par chauffage puis refroidissement. de Masse l'échantillon: ~3g, vitesse de chauffe [Kubel, $10^{\circ}/\min$. Schmid, 1992].

5.2.3 Attaque chimique des cristaux

Sur une surface (010) de $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$ on peut obtenir des figures d'attaque, soit par réaction chimique avec l'acide chlorhydrique concentré (à température ambiante pendant 5 minutes), soit avec l'acide nitrique dilué (à température d'ébullition pendant 5 minutes). Les figures d'attaque s'orientent suivant les directions [100] et [001] et forment un angle de 45° avec les parois des domaines (101). Elles sont présentées en figure 37 et 38.



Figure 37: Figures d'attaque chimique sur une plaquette (010) de Bi5(Ti3Fe)O15 vues par microscopie optique (agrandissement 500x, huile) et dessin correspondant à une partie de la surface. [Kubel, Schmid, 1992].

Leur diamètre (\emptyset 1µm) est semblable pour toutes les figures; ce qui est compatible avec une polarisation P_s dans le plan. Une polarisation avec une composante perpendiculaire devrait engendrer des figures d'attaque de taille différente, ce qui n'est pas le cas ici. L'origine de l'alignement des figures n'est pas encore éclairci.



Figure 38: Photographie des figures d'attaque sur une plaquette (010) de Bi5(Ti3Fe)O15, obtenue par microscopie électronique · à balayage. La distance entre les croix correspond à 1 µm

Schmid,

6. SODALITE $Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$

Transition cubique - orthorhombique

La symétrie de la structure à haute température ne peut pas être déterminée par l'étude du monocristal. Des échantillons, cristallisés à l'aide d'un chalumeau butane / oxygène, sont analysés par microscopie électronique; ceci permet de déterminer l'orientation des domaines et de déduire la symétrie et le groupe mère $Im\overline{3}m$. Des analyses optiques de la phase permettent de déterminer, entre autres, la biréfringence en fonction de la température.

6.1 Analyse par microscopie électronique.

La structure de base de la sodalite $Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$ (CAW) est un réseau de tétraèdres (AlO₄) reliés par les angles. Les espaces libres dans le réseau sont occupés par les cations M (ici Ca) et les anions X (ici WO₄) [Depmeier, 1984, Depmeier, 1988]. L'arrangement de l'orientation est responsable d'une transition de phase du type cubique à haute température vers une phase non-cubique. La phase à basse température est polaire, ferroélastique et ferroélectrique. La structure cubique laisse envisager deux groupes d'espace principaux le groupe I $\overline{43}$ m mais aussi le groupe Im $\overline{3}$ m. La microstructure d'un échantillon de céramique est examiné par diffraction électronique à haute résolution et microscopie de contraste de phase [Stoto et al., 1992]. Des domaines d'antiphase (variation de translation) sont mis en évidence et présentés en Figure 39. L'observation des bords des domaines permet d'identifier les opérations de symétrie et, en accord avec les considérations théoriques, favorise le groupe d'espace suivant pour la phase mère, Im3m.

La diffraction des électrons indique, que la structure polymorphe de CAW est une surstructure orthorhombique de la structure cubique à haute température. La structure de la phase est basée sur une maille $2a \sqrt{2}$, $2a \sqrt{2}$, où *a* est le paramètre cubique. Les axes conventionnels orthorhombiques sont reliés aux axes cubiques conventionnels de la manière suivante:

$$a_0 = 2(a_c + b_c)$$
 $b_0 = -a_c + b_c$ $c_0 = c_c$

Les intensités diffractées présentent des extinctions systématiques: h0l:h,l=2n; 0kl : k,l=2n correspondant aux symboles d'extinction Aba_ et Abaa. La détermination

correcte du groupe d'espace implique la vérification de son caractère centro- ou non-centrosymétrique. Pour ce faire, on détermine les intensités des paires de réflexion Friedel (réflexion et anti-réflexion) qui peuvent, dans un cristal



Figure 39:

Deux domaines d'antiphase dans CAW. [Stoto, Kubel, Setter, 1992].

non-centrosymétrique, avoir une intensité différente. L'analyse démontre que la phase CAW est non-centrosymétrique car le contraste des réflexions ($\overline{422}$) et ($42\overline{2}$) est différent. Notons aussi que les domaines d'inversion (de polarité opposée) donnent un contraste différent dans les images 'dark field' sous conditions 'multibeams'. Ce contraste n'existe pas dans les images 'bright field' où la loi de Friedel est valable. Nous sommes en présence du groupe d'espace Aba2 lequel est le seul non centrosymétrique.

Quatre différents types de domaine sont identifiés dans le cristal:

*** trois types de macle d'orientation:

- macles d'inversion reliés par opération d'inversion (2 variantes)
- macles différents par rotation de 90° sur l'axe [001] (2 variantes)
- macles se transformant l'un en l'autre par rotation de 60º sur l'axe cubique [111] (3 variantes)

*** un type de domaine de translation

- domaines d'antiphase reliés entre eux par translation 1/2[100]

Les macles d'orientation donnent des informations sur le groupe ponctuel auquel appartient la phase mère, parce qu'ils dérivent directement de cette structure. Dans le cas présent, il y a 12 possibilités de combinaisons des domaines d'orientation; le sous-groupe est d'ordre quatre (groupe ponctuel mm2). Ceci implique un ordre 48 pour la phase mère. Le seul groupe ponctuel de cet ordre est le groupe m3m. Le vecteur de translation obtenu indique, que la maille de la phase mère est de type "corps centré". En conclusion, la phase à haute température appartient au groupe d'espace Im3m.

6.2 Analyse de la transition de phase par mesure de la biréfringence

La biréfringence Δn en fonction de la température est mesurée sur un cristal faisant partie d'une plaquette polie polycristalline. La figure 40 montre, que le cristal a des traces de parois perpendiculaires, il s'agit d'une coupe principale obtenue par hasard. Les paramètres de maille sont *a*=13.0579(4), *b*=26.1162(7) et *c*=9.3082(7)Å. La figure 41 montre la biréfringence entre 200°C et 380°C. La figure 42 présente trois étapes de la transition, la phase orthorhombique à basse température transforme vers la phase intermédiaire avec symétrie orthorhombique puis vers la phase cubique. On trouve alors deux transitions de phase, I et II, de premier ordre (lorsque la température monte: T_I=352.5°C et T_{II}=383.5°C, lorsque elle descend: T_I=377.5°C et T_{II}= 342.5°C.



Figure 40

Cristal de CAW poli avec orientation des axes et de l'indicatrice optique. Les traces des domaines perpendiculaires indiquent une coupe principale.


Figure 41: Biréfringence Δn en fonction de la température sur un cristal de CAW avec orientation $(100)_{cub}$ en fonction de la température.

L'orientation de l'indicatrice optique est correlée en partie avec les paramètres de maille, le plus grand index pointant en direction de l'axe *c*. La même direction est aussi trouvée dans la phase intermédiaire. Il faut noter que l'orientation des traces des parois de domaine, dans cette phase, ne change pas par rapport à la phase à basse température, mais leur aspect paraît plus flou. En conséquence, la phase intermédiaire n'évoluerait pas vers un arrangement tétragonal mais resterait apparemment dans la symétrie orthorhombique.



b)

c)

a)

7. TRANSITION DE PHASE D'UN COMPOSÉ PHARMACEUTIQUE

Transition amorphe - triclinique, monoclinique

En collaboration avec le laboratoire de pharmacie galénique de l'Université de Genève, nous avons étudié la transition de phase d'un principe actif: le phénobarbital. Lors de cette étude, il s'est avéré indispensable d'utiliser plusieurs techniques expérimentales pour mettre en évidence un éventuel changement de structure après manipulation mécanique (compression) d'une modification thermodynamiquement métastable.

7.1 Étude de quatre modifications de phénobarbital

(5-ethyl-5-phényl-2,4,6(1H,3H,5H)-pyrimidinetrione, phénobarbital Le modifications sous onze phenylethylbarbituricum) existe acidum cristallographiques [Williams, 1973, Kuhnert-Brandstätter et Aepkers, 1961]. Suivant ces formes polymorphes, la mise en forme, la libération, la solubilité et la biodisponibilité varient fortement et une analyse de la transition de phase s'impose. L'étude a porté sur trois phases stables à température ambiante, (nommées I {monoclinique}, II {triclinique} et III {monoclinique}) ainsi que sur la phase amorphe, métastable qui évolue lentement vers la phase III à température ambiante. La forme amorphe est obtenue par un refroidissement rapide du composé fondu. Les modifications I et II sont préparées essentiellement par traitement thermique de 3 à 4 heures à 150-160°C pour la modification I, et à 130-140°C pour la modification II. La forme amorphe portée à 95-105°C pendant 45 minutes donne la modification III. Les différents polymorphes sont analysés par diffraction des rayons X [Kopp et al., 1992]. L'analyse par rayonnement infra-rouge et l'analyse par ATD (voir ci-dessous) ne permettent pas une distinction suffisante des modifications. La figure 43 montre les diagrammes infra-rouge et les diagrammes de diffraction des rayons X pour les différentes modifications. La forte fluorescence des composés (radiation CuKα et CoKα) est absorbée par une feuille d'aluminium de 0.05mm d'épaisseur .



Pour cette étude, on réalise des comprimés à partir d'une poudre standardisée (humidité, taille de cristaux, quantité ...). La compression exerce sur le principe actif une force mécanique et provoque un échauffement local près de la surface du comprimé. Les compacts obtenus sont analysés immédiatement. L'analyse par ATD des échantillons prélevés en quatre endroits différents du comprimé (sur les deux faces, au centre, sur le bord) montre une transition de phase pendant la compression. La comparaison des diagrammes des différentes modifications montrent une transformation de la modification II de 90% et de la modification III de 50%. En revanche, l'analyse par diffraction des rayons X ne montre clairement aucun changement de phase. L'interprétation incorrecte des diagrammes ATD est due à la sensibilité particulière de cette technique, à la taille des cristaux et à la vitesse de chauffe [Kopp et al., 1988; Doelker et al., 1989]].

Une analyse approfondie des monocristaux et des comprimés modelés en forme de disques [Kopp et al., 1989, Kopp et al., 1990] permet de conclure que la modification III est la forme présentant les meilleurs propriétés pour la fabrication des comprimés [Kopp-Kubel et al., 1992].

8. SYNTHESE DE COMPOSES

8.1 Synthèse de monocristaux de VN stoechiométrique

Un échantillon de nitrure de vanadium est préparé dans un autoclave à 1353K sous azote et sous une pression de 4MPa pendant 233h [Lengauer et Ettmayer, 1985]. Le taux d'azote est déterminé chimiquement et correspond à un composé $VN_{0.996(3)}$. Le taux d'oxygène est de $3.3 \cdot 10^{-5}$ %. Les sites non occupés du métal ou du non-métal représentent 0.08(14)% ou 0.58(14)%.

8.2 Synthèse de monocristaux de boracites

Les cristaux de boracites sont préparés selon la méthode du transport chimique en phase gazeuse décrite par Schmid [Schmid, 1965, Schmid et Tippmann, 1979]. Les températures de réaction et la direction du transport varient selon les éléments de transition et de l'halogène.

8.3 Synthèse de monocristaux de BiFeO₃

Des cristaux de BiFeO3 maclés en forme de fougère sont normalement obtenus pendant la croissance cristalline dans un flux de Bi₂O₃ / Fe₂O₃ [Tabares-Muñoz, 1986]. La température de transition de phase ferroélectrique de ce composé est plus basse que la température de croissance, d'où la formation uniquement de cristaux fortement maclés avec des domaines ferroélastiques et ferroélectriques de 180º. Le maclage est mis en évidence par attaque chimique, microscopie optique et microscopie électronique à balayage. [Tabares-Muñoz, 1986, Steiner et al., 1987]. L'étude du diagramme de phases de Bi_2O_3/B_2O_3 montre qu'en ajoutant du B_2O_3 au flux de Bi2O3 / Fe2O3, la température du 'liquidus' peut être diminuée considérablement [Levin et McDaniel, 1962]. Si le rapport molaire de Bi₂O₃, B₂O₃ / Fe₂O₃ est de 4: 0.8 :1, cette température tombe à environ 620°C, soit en dessous à la température de transition de phase. De telles conditions sont favorables à la croissance de cristaux avec des domaines unipolaires ferroélectriques mais aussi à celle de cristaux dendritiques. Malheureusement, en raison de l'augmentation de la durée de l'expérience, seule la phase 'parasite' Bi₂Fe₄O₉, (point de fusion et de décomposition plus élevés) est obtenue. Etant thermodynamiquement plus stable, cette phase 'parasite' semble perturber la croissance de BiFeO3 [Resnitzkiii, 1973], sa formation doit absolument être évitée. Au cours de la préparation d'un composé similaire, DyFeO₃, LnFeO₃, la diminution de la concentration en oxygène libre permet d'amoindrir la formation d'une phase parasitaire (Dy₃Fe₅O₁₂) [Katsura et al., 1975, Katsura et al., 1978, Piekarczky et al., 1979]. En rapportant cette observation au contexte de la croissance des cristaux de BiFeO₃, on peut proposer une équation analogue pour empêcher la formation de Bi₂Fe₄O₉:

$$4 \operatorname{Bi}_2\operatorname{Fe}_4\operatorname{O}_9 \longrightarrow 4 \operatorname{Bi}_2\operatorname{Fe}_3 + 4 \operatorname{Fe}_3\operatorname{O}_4 + 2 \operatorname{Bi}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{O}_2$$

L'expérience est effectuée dans un creuset en platine, lui-même étant posé dans une ampoule en quartz scellée sous vide. Cet arrangement particulier donne des cristaux ferroélastiquement et ferroélectriquement monodomaines de BiFeO₃ [Kubel et Schmid, 1992b]. Il faut noter, que le creuset de platine ne peut être utilisé que pour trois ou quatre expériences, probablement en raison de la formation de Pt/Fe et Pt/Bi, Fe₂O₃ et Bi₂O₃ pouvant être réduits.

Des cristaux ferroélectriquement monodomaines de BiFeO₃ sont obtenus par refroidissement lent d'un mélange d'oxydes (pureté 99.9%) de Bi₂O₃, Fe₂O₃ et B₂O₃ (rapport molaire de 4 : 0.8 : 1) dans un creuset en platine placé dans un creuset en quartz scellé sous vide ou dans un creuset en platine placé dans un four utilisant de l'argon comme atmosphère inerte. Le mélange est porté à 850°C pendant 4 heures. La vitesse de refroidissement est maintenue dans une fourchette de 1°/h à 10°/h jusqu'à la température de solidification qui est de l'ordre de 620°C; l'échantillon est ensuite laissé à température ambiante jusqu'à refroidissement complet. Une vitesse de croissance rapide (~1.5 jours) permet d'obtenir des monocristaux fins, utilisables pour une analyse aux rayons X (voir figure 44) et pour des études optiques. Une vitesse de refroidissement lente produit des plaquettes monodomaines avec des dimensions de 5mm × 5mm × 1mm (voir figure 45). Ces dernières peuvent être polies pour obtenir des cristaux monodomaines ayant une surface de 5mm². Les cristaux sont séparés du flux par deux procédés différents: 1) acide acétique concentré à 60°C et 2) acide nitrique dilué à 60°C.

Les cristaux sont optiquement, c'est-à-dire ferroélastiquement, et cristallographiquement monodomaine polaire et poussent sous forme de plaquettes rectangulaires avec faces $(100)_{cub}$. Parfois, les plaquettes se sont développées avec un angle d'environ 90°, les deux individus montrant la même direction d'orientation de la polarisation P_{g} . La forme dendritique de l'ensemble des monocristaux est toujours présente mais les monodomaines se séparent mécaniquement. Parfois, des cristaux en forme de cube creux sont obtenus. Pendant toutes les expériences de croissance, une faible quantité de Bi₂Fe₄O₉ est présente. Cette phase peut être facilement identifiée par son extinction optique

parallèle aux faces et aussi par l'absence des figures d'attaque (procédure 2). BiFeO₃ montre une extinction de 45° par rapport aux faces $<100>_{cub}$.





Figure 44:

Les deux faces d'un cristal monodomaine de BiFeO₃ (en réflection) après synthèse rapide et dissolution du flux avec l'acide nitrique dilué. On observe clairement, que seulement une face près des bords du cristal est attaqué.



Figure 45: Des cristaux de BiFeO₃ après synthèse lente. Les plaquettes peuvent êtres polies.

8.4 Synthèse de monocristaux de $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$

Un échantillon de céramique de $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$ est préparé à partir d'un mélange homogène des oxydes Bi_2O_3 , Fe_2O_3 et TiO_2 comprimé et chauffé à 1100°C pendant dix heures. Le composé obtenu est de nouveau broyé, comprimé et chauffé à 1100°C, ceci quatre fois de suite. Les monocristaux sont préparés dans un

creuset en platine à partir de cette céramique, en présence d'un flux de Bi_2O_3 / B_2O_3 (rapport molaire de 5 à 1) [Kubel et Schmid, 1992b]. Le flux est refroidi lentement (1° par minute) de 1100°C à 600°C. Le four est arrêté et l'échantillon refroidi à température ambiante. Les cristaux se forment surtout à la surface du flux avec l'axe *b* perpendiculaire à la surface du cristal. On obtient normalement des cristaux fortement maclés avec des domaines de 90°, qui sont reliés par les parois (101). Les cristaux sont séparés mécaniquement du flux, réduits sous forme de petits morceaux, avec un marteau ou par dissolution du flux dans de l'acide nitrique chaud. Quelques cristaux ne montrent qu'une faible quantité de domaines. La bonne qualité des cristaux est confirmée optiquement par une forte extinction parallèle aux directions [100]/[001].

Des cristaux de $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$ peuvent aussi être obtenus par fusion de la céramique avec un léger excès (1%) de Bi_2O_3 sur une plaquette de platine à 1000°C. La fusion est ainsi locale et permet une croissance cristalline de cristaux de bonne qualité.

8.5 Synthèse de monocristaux de $Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$

La céramique de CAW est synthétisée à partir d'un mélange de Ca(OH)₂, Al(OH)₃ et WO₃ en léger excès à 1300°C. Elle est analysée par diffraction sur poudre et se présente sous forme de morceaux blancs de dureté élevée. Les expériences de synthèse d'un monocristal par flux ont échoué à cause du point de sublimation très bas (environ 800°C) de WO3. Pour obtenir des monocristaux aptes à l'analyse par microscopie électronique et aux études optiques, une méthode peu classique est appliquée: la céramique, en présence d'un excès de WO3, est partiellement fondue à l'aide de la flamme d'un chalumeau butane / oxygène laquelle atteint une température de 2000°C. Les morceaux ainsi fondus sont ensuite polis et montrent les propriétés caractéristiques des monocristaux comme la biréfringence et la structure en domaines [Kubel, 1991]. L'analyse du composé est effectuée par mesure des paramètres de maille à l'aide des rayons X: deux types de cristaux sont mis en évidence. Les paramètres de CAW type I, a=26.1436(19), b=26.1462(19) et c=9.3170(4)Å, pourraient faire croire à une structure tétragonale mais sont dus à un micromaclage dans le plan a/b. Le type I est aussi observé par analyse de diffraction électronique. Les paramètres de maille de CAW type II avec a=13.0579(4), b=26.1162(7) et c=9.3082(7)Å correspondent à ceux trouvés dans la publication de Depmeier [Depmeier, 1984]. La direction b se distingue de la direction a par la présence de réflections de surstructure. Le cristal mesuré se présente sous forme de plaquette avec une direction c dans le plan de la plaquette.

9. DISCUSSION ET TENDANCES

L'étude des problèmes associés à l'analyse des composés subissant une transition de phase pourrait stimuler la recherche dans ce domaine. Elle permet de mettre en évidence un changement possible dans un composé dont on ne connaît pas encore le comportement en fonction de la température. Une combinaison d'analyses physiques permet de tirer des conclusions sur le comportement structural d'un système cristallin.

Les problèmes rencontrés lors des transitions de phase se présentent essentiellement sous trois aspects expérimentaux et deux aspects théoriques:

- i) Caractérisation structurale du composé 'prototype'
- ii) Analyse de la transition de phase
- iii) Caractérisation structurale du composé dérivé
- j) Influence d'une transition sur les propriétés macroscopiques
- jj) Considérations théoriques et causes d'une transition

L'analyse structurale du prototype est un premier pas très important qui prouve l'utilité d'une expérience de diffraction à haute précision. Outre la détermination des positions atomiques, elle permet l'étude des paramètres vibratoires tels que le déplacement atomique ou la vibration anharmonique. L'exemple du nitrure de vanadium montre que le calcul de la densité électronique théorique concorde avec les analyses par diffraction. Ce type de calcul ne permet cependant pas (encore?) de prévoir des paramètres de vibration, lesquels ont mis en évidence, dans ce cas précis, une transition de phase, l'atome le plus lourd (le vanadium) vibrant plus que l'atome léger (l'azote). Une transition de phase peut s'accompagner d'une anomalie des déplacements atomiques, ou d'une anisotropie pour certains atomes comme les métaux dans les boracites. L'observation optique complète l'analyse physique du prototype; elle permet de comprendre, à travers les groupes ponctuels la symétrie des structures à haute température lesquelles s'avèrent être, pour des raisons techniques, difficilement accessibles aux méthodes de diffraction à cause de problèmes techniques souvent insurmontables. L'analyse structurale à haute température reste toutefois envisageable par diffraction sur poudre bien qu'elle soit entachée d'une moins bonne précision.

L'analyse d'un changement structural pendant la transition de phase est difficilement réalisable par méthode de diffraction, car une transition (1^{er} et 2^{ème} ordre) peut être très rapide. Cette méthode permet néanmoins d'appréhender la transition par l'analyse des paramètres de maille, ce qui est très important pour la compréhension du phénomène.

La microscopie optique en lumière polarisée par réflexion et par transmission permet, quant à elle, d'étudier une transition de phase, même rapide, par analyse du contraste entre les domaines. Dans ce cas précis, l'observation effectuée sur une surface d'un cristal de BiFeO₃ est simultanément enregistrée grâce à un système vidéo; pour exploiter au mieux cette analyse il est nécessaire de disposer d'un système optique numérique couplé à un puissant ordinateur pour étudier le mouvement - souvent très rapide - et l'orientation des parois pendant le changement de structure. Cet ensemble est encore en développement.

L'analyse de la chaleur spécifique est un outil important pour la compréhension d'une transition, mais demande, cependant, une expérience scientifique considérable, car l'expérience elle-même est très sensible à de nombreux facteurs externes tels que la vitesse de chauffe, la quantité de produit, la cristallinité et la taille des cristaux. Par exemple, dans le cas de Bi₅(Ti₃Fe)O₁₅, la transition d'ordre 2 montre un signal alors que la transition d'ordre 1 ne se manifeste pas. Les raisons de ce comportement ne sont pas encore éclaircies. De même, l'analyse des composés pharmaceutiques par DSC a aboutit de ce fait à certaines conclusions erronées.

La caractérisation de la structure dérivée est en règle générale très difficile en raison de la formation de différents états d'orientation pendant la transition. L'obtention d'un cristal adéquat pour une analyse sur un diffractomètre n'est possible que dans certains cas exceptionnels. Si la transition est d'ordre 2, ou d'ordre 1 avec toutes les caractéristiques d'un 2^{ème} ordre, le cristal dérivé ne présente souvent qu'une orientation (cas du nitrure de vanadium). Pour les composés ayant tendance à transiter selon l'ordre 1, le cristal résultant est fortement maclé, ce qui rend une analyse structurale difficile et demande un équipement large (optique pour analyser l'orientation et volume des domaines {utile}, microscopie électronique pour déterminer les domaines d'antiphase {utile} et des logiciels adéquates (indispensable). S'il est possible de déterminer la structure des cristaux maclés au moyen de programmes d'affinement, l'attribution d'une position atomique à un axe cristallographique particulier est, quant à elle, très difficile, voir impossible; ceci est démontré dans le cas de la boracite Fe-I. Parfois on obtient un cristal monodomaine, si on effectue plusieurs cycles rapides à travers la transition de phase (cas de la boracite Cr-Cl), ou si on passe très lentement à travers la transition (pour les phases de Chevrel). Dans le cas des composés ferroïques, l'application d'une contrainte pourrait, dans certains cas, rendre le cristal monodomaine. Ceci est possible au moyen d'un champ électrique pour la boracite Zn-Cl et d'une contrainte mécanique pour les boracites Co-Br et Fe-I. La tentative de rendre un cristal de BiFeO₃ monodomaine par application d'une contrainte a échoué. Seule la croissance cristalline sous vide (arrangement de synthèse peu courant) en dessous de la température de Curie conduit à un cristal monodomaine. Parfois, la synthèse avec des produits de départ et des conditions de synthèse précises donne des cristaux avec un faible taux d'impuretés. Ces dernières constituent souvent un point de départ pour la formation d'une paroi au cours de la transition; la probabilité de maclage diminuant simultanément avec le taux d'impuretés, il est alors possible d'obtenir des cristaux presque monodomaines (cas de Bi₅(Ti₃Fe)O₁₅).

Si l'on ne peut obtenir un cristal monodomaine, une analyse de diffraction sur poudre est envisageable. Une très bonne connaissance de la symétrie du composé est alors indispensable, connaissance tirée par exemple de l'analyse par microscopie optique, de la position et de l'orientation des domaines. Cette analyse de diffraction sur poudre est réalisée sur la boracite Zn-Cl et la phase d'Aurivillius; les résultats concordent avec ceux obtenus par diffraction sur un monocristal. L'analyse de la structure magnétique de Ni-Br par diffraction neutronique est aussi réalisée sur un échantillon en poudre; la symétrie ponctuelle magnétique est déterminée par microscopie optique (effet Faraday).

La microscopie classique permet de visualiser des figures d'attaque (sur une surface de BiFeO₃ et Bi₅(Ti₃Fe)O₁₅) et d'obtenir certaines informations sur le caractère centro ou non-centrosymétrique d'un composé ainsi que sur la direction de la polarisation.

L'influence d'une transition de phase sur le comportement macroscopique est difficilement prévisible. Le cas des deux types de composés avec propriétés supraconductrices, VN et MMo_6S_8 , montre que cet effet est maintenu après une transition seulement pour le composé nitrure de vanadium; en revanche, la supraconductivité n'est pas apparente dans les phases de Chevrel, en dépit d'un changement minime qui intervient dans les distances influençant les caractéristiques structurales d'un supraconducteur.

Les considérations théoriques comme la cause du déclenchement d'une transition de phase sont difficiles à établir. S'il n'est pas possible, dans le cas des boracites, de correler la température de transition à un élément structural, la connaissance de la structure ou de certains de ses éléments, associée à la connaissance des effets électroniques et à la taille des atomes au sein de la structure, permet toutefois d'établir certaines tendances en matière de transition de phase.

En résumé, l'analyse d'une transition de phase, effectuée sur différents groupes de composés, requiert, en complément de la synthèse et de l'analyse chimique, un éventail aussi large que possible de techniques expérimentales, de mesures physiques ou de développement de logiciels adéquates. Cette multitude de mesures de haute précision, supportées par des programmes informatiques existants ou encore à développer, est actuellement le moyen le plus efficace pour comprendre les mécanismes provoquant un changement structural.

- Abrahams, S.C., Bernstein, J.L. et Svenson C., J.Chem. Phys., 75, 1912 (1981)
- Aizu, K., *Phys.Rev.B*, **2**, 754 (1970)
- Aizu, K. J.Phys.Soc.Jap., 34, 121 (1973)
- Andersen, O.K., Klose, W. et Nohl, H., Phys. Rev., B17, 1109 (1978)
- Aurivillius, B., Arki.Kemi, 1, 463 (1959)
- Baillif, R., Dunand,, A., Muller, A. et Yvon, K., Phys. Rev. Lett., 47, 672 (1981a)
- Baillif, R., Junod, R., Lachal, A., Muller, B. et Yvon, K., Solid State Commun., 40, 60 (1981b)
- Berset, G., Depmeier, W., Boutellier, R. et Schmid, H., Acta Cryst., C41, 1694 (1985)
- Blaha, P., Redinger, J. et Schwarz, S., Phys.Rev., B31, 2316 (1985)
- Blaha, P., Schwarz, K., Kubel, F. et Yvon, K., Journal of Solid State Chemistry, 70, 199 (1987)
- Browne, J.D., Liddell, P.R., Street, R. et Mills, T,. Phys.Status Solidi, 1, 715 (1970)
- Brunskill, I.H. et Schmid, H., Ferroelectrics, 36, 395 (1981)
- Chevrel, R. et Sergent, S. Superconductivity in Ternary Compounds, Vol.1, edited by Ø.Fischer & M.B.Maple, pp25-86. Berlin:Springer Verlag (1982)
- Christensen, A.N., Acta Chem.Scand.Ser., A 30, 219 (1976)
- Chu, C.W., Huang, S.Z., Lin, C.H., Meng, L.R. Wu, M.K. et Schmid, P.H., Phys.Rev.Lett., 46, 276 (1981)
- Corbett, J.D., J.Solid State Chem., 39, 56 (1981)
- Debaerdemaeker, T. Germain, G. Main, P. Tate, C. et Woolfson, M.M.,
 - MULTAN87. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data. Univ.of York, England (1987)
- Depmeier, W., Acta Cryst., C40, 226 (1984)
- Depmeier, W., Phys.Chem.Minerals, 15, 419 (1988)
- Doelker, E., Mordier, D. et Kubel, F. Comptes rendus 5^{ème} Congrès international de technologie pharmaceutique, Paris, vol. I , 222 (1989)

- Dowty, E.et Clark, J.R., Zeitschrift für Kristallographie, 138, 64 (1973)
- Dunand, A., Flack, H.D. et Yvon, K., Phys Rev., B31, 2299 (1985)
- Ehrenfest, P., Proc.Acad.Sci.Amsterdam, 36, 153 (1933)
- Fischer, Ø., Appl. Phys., 16, 1 (1978)
- Fischer, P., Polomska, M., Sosnowska, I. et Szymanski, M., J.Phys.C., 13, 1931, (1980)
- Franzen, H.F. (unpublished)
- Frenz, B.A., Enraf.Nonius Structure Determination Package. Enraf-Nonius, Delft (1983)
- Hall, S., R. et Stewart, J.M., Editors. XTAL2.6 Users MAnual. Univers. of Western Australia, Australia, et Maryland, USA (1989)
- Harrison, D.W., Lim, K.C., Thompson, J.D., Huang, C.Y., Hambourger, P.D. et Luo, H.L., *Phys.Rev.Lett.*, **46**, 280 (1981)
- Hewat, A.W., Harwell Report AERE-R7350 (1973)
- International Tables for Crystallography (1983) Vol. A Dordrecht: D.Reidel.
- Ihringer, J., J.Appl.Cryst., 15, 1 (1982)
- Ismailzade, I.H., Nesternko, V.I., Mirishli, F.A. et Rustamov, R.H., Kristallographiya, **12**, 468 (1967)
- Jorgensen, J.D. et Hinks, D.G., *Physica*, **136B**, 485 (1986)
- Katsura, T., Kitayama, K., Sugihara, T. et Kimizuka, N., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 48, 1809 (1975)
- Katsura, T., Sekine, T., Kitayama, K., Sugihara, T. et Kimizuka, N., Journal of Solid State Chemistry, 23, 43 (1978)
- Kieda, N., Uematsu, K., Mizutani, N. et Kato, M., J.Less-Common Met., Z.Kristallogr., 170, 102 (1984)
- Kobayashim, J., Mizutani, I., Schmid, H et Schachner, H., Phys. Rev. B. 1, 3801 (1970)
- Kopp, S., Beyer, C., Graf, E., et Doelker, E., Acta Pharm. Technol., 36, 24 (1990)

- Kopp, S., Beyer, C., Graf, E., Kubel, F. et Doelker, E., Acta Pharm. Technol. 34, 213 (1988)
- Kopp, S., Beyer, C., Graf, E., Kubel, F. et Doelker, E., J.Pharm.Pharmacol., 41, 79 (1989)
- Kopp-Kubel, S., Beyer, C., Graf, E., Kubel, F. et Doelker, E., Eur.J.Pharm.Biopharm., 38, 17 (1992)
- Kubel, F., non publié (1991)
- Kubel, F., Flack, H.D. et Yvon, K., Phys Rev., B36, 1415 (1987)
- Kubel, F,. Janner, A.-M., submitted to Acta Cryst. (1992)
- Kubel, F., Lengauer, W., Yvon, K., Knorr, K. et Junod, A., *Phys.Rev.*, **B38**, 12908 (1988)
- Kubel, F., Mao, S.Y. et Schmid, H., Acta Cryst., C48, 1167 (1992)
- Kubel, F. et Schmid, H., Acta Cryst., B46, 698 (1990)
- Kubel, F. et Schmid, H., Ferroelectrics, 129, 101 (1992)
- Kubel, F. et Schmid, H., submitted to Journal of Crystal Growth, (1992b)
- Kubel, F. et Yvon, K., Acta Cryst., C43, 1655 (1987)
- Kubel, F. et Yvon, K., J.Solid State Chem., 73, 188 (1988)
- Kubel, F. et Yvon, K., Acta Cryst., C46, 181 (1990)
- Kubel, F. et Yvon, K., Solid State Communications, 72, 1219 (1989)
- Kuhnert-Brandstätter, M. et Aepkers, M., Microscopie, 16, 189 (1961)
- Lachal, B., Baillif, R., Junod, A. et Muller, J., Solid State Commun., 45, 849 (1983)
- Landau, L.D., Collected papers (Pergamon, N.Y. p21) (1965)
- Lengauer, W.O.F., Diplomarbeit, Technische Universität Wien, Wien (1984)
- Lengauer, W. et Ettmayer, E., J.Less-Common Met., 109, 351 (1985)
- Lengauer, W. et Ettmayer, P., High Temperatures.High Pressures, 20, (1988)
- Levin, E.M. et McDaniel, C., J.Am.Ceram.Soc., 45, 356 (1962)
- Lovchinov, V.A., Mägde, H. et Christensen, A.N., Mater.Lett., 2, 497 (1984)
- Mao, S.Y., Kubel, F., Schmid, H. et Yvon, K., Acta Cryst. B47, 692, (1991)

- Mao, S.Y., Kubel, F., Schmid, H. et Yvon, K., Ferroelectrics accepted, (1991)
- Mao, S.Y., Kubel, F., Schobinger, P., Fischer, P. et Schmid, H., en préparation (1992a)
- Mao, S.Y., Mendoza-Alvarez, M.-E., Depmeier, W., Kubel, F., Schmid, H. et Yvon, K., Ferroelectrics, 115, 91 (1991a)
- Monnier, A., Berset, G., Schmid, H. et Yvon, K., Acta Cryst., C43, 1243, (1987)
- Moreau, J.M., Michel, C., Gerson, R. et James, W.J., J.Phys.Chem.Solids, 32, 1315 (1971)
- Nasr-Eddine, M. et Bertraud, E.F., Solid State Commun., 9, 717 (1971)
- Nelmes, R.J., J. Phys.C: Solid State Phys., 14, 5247 (1974)
- Nelmes, R.J. et Thornley, F.R., J. Phys. C, 7, 3855 (1974)
- Newnham, R.E., Mat.Res.Bull., 2, 1041 (1967)
- Newnham, R.E., Wolfe, R.W. et Dorrian, J.F., Mater. Res. Bull., 6, 1029, (1971)
- Nohl, H., Klose, W. et Anderson, O.K., Superconductivity in Ternary Compounds I, edited by Ø.Fischer & M.B.Maple. Berlin: Springer Verlag (1982)
- Nowotny, H., Radex-Rundschau, 2, 41 (1953)
- Peña, O., Horyn, R., Geantet, C., Gougeon, P., J.Padiou et Sergent, M., J.Solid State Chem., 63, 62 (1986)
- Piekarczky, W., Weppner, W. et Rabenau, A., Mat.Res.Bull., 14, 697 (1979)
- Rae, A.D., Thompson, J.G., Withers, R.L. et Willis, A.C., Acta Cryst., B47, 474 (1990)
- Resnitskii, L.A., Itzvesiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 9, 273, (1973)
- Rietveld, H.M., J.Appl.Cryst., 2, 65 (1969)
- Rivera, J.-P., Thèse No. 1764, Université de Genève (1976)
- Rivera, J.-P., Bill, H. et Lacroix, R., Ferroelectrics, 13, 361 (1976a)
- Rivera, J.-P., Bill, H. et Lacroix, R., Ferroelectrics, 13, 363 (1976b)
- Rivera, J.-P., Bill, H. et Lacroix, R., Ferroelectrics, 80, 31 (1988)

Rivera, J.-P., Schaefer, F.-J., Kleemann, W. et Schmid, H., Jap.J of Applied Physics, 25, Suppl. 24-2, 1060, (1985)

ŀ

- Rivera, J.-P. et Schmid, H., Ferroelectrics, 55, 295 (1984)
- Royen, P. et Swars, K., Angew. Chem., 24, 779 (1957)
- Schaefer, J., Fischer, P., Heer, H., Isacson, A., Koch, M. et Thut, R., Instr.Meth., A288, 477 (1990)
- Schmid, H., J.Phys.Chem.Solids, 26, 937 (1965)
- Schmid, H. et Tippmann, H., J.Crystal Growth,, 46, 723 (1979)
- Schmid, H. et Trooster, J.M., Solid State Commun., 5, 31 (1967)
- Shannon, R.D., Acta Cryst., A32, 751 (1976)
- Skinner, S.M., IEEE Trans.Parts Mater.Packag., 6, 68
- Sosnowska, I., Peterlin-Neumaier, T. et Streichele, E., J.Phys.C., 15, 4835 (1982)
- Steiner, A., Tabares-Muñoz, C. et .Schmid, H, Helvetica Physika Acta, 60, 294 (1987)
- Stoto, T., Kubel, F. et Setter, N., Ferroelectrics, 123, 273 (1992)
- Stewart, J.M., Machin, P.A., Dickinson, C.W., Ammon, H.L., Heck, H. et Flack, H., The XRAY76 system. Tech.Rep.TR-446. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1976)
- Sultanov, G.J., Mirzababayev, R.M., Ismailzade, I.H. et Hyseynov, N.G., Ferroelectrics, 18, 227 (1978)
- Tabares-Muñoz, C., Ph.D.Thesis, No.2191, Université de Genève, (1986)
- Tabares-Muñoz, C., Rivera, J.-P., Bezinge, A., Monnier, A. et Schmid, H., Jpn.J.Appl.Phys., 24, 1051 (1985)
- Teague, J.R., Gerson, R. et James, W.J., Solid State Commun., 8, 1073 (1970)
- Thornley, F.R., Nelmes, R.J. et Kennedy, N.S.J., Ferroelectrics, 13, 357 (1976)
- Tolédano, P., Schmid, H., Clin, M. et Rivera, J.-P., Phys. Rev., **B32**, 6006 (1985)
- Toth, L.E., Transition Metal Carbides et Nitrides, Vol.7 of Refractory Materials Series (Academic, New York,1971)

Trooster, J.M., phys.stat.sol., 32, 179 (1969)

- Weber, W., Rödhammer, P., Pitschovius, L., Reichardt, W., Gompf, W. et Christensen, A.N., *Phys.Rev.Lett.*, **43**, 868 (1979)
- Werner, P.-E., Salomé, S., Malmros, G. et Thomas, J.O., J.Appl.Crystallogr., 12, 107 (1979)
- Wiles, D.B. et Young, R.A., J.Appl.Cryst., 14, 149 (1981)
- Williams, P.P., Acta Cryst., B29, 1572 (1973)
- Ye, Z.-G., Rivera, J.-P. et Schmid, H., Ferroelectrics, 106, 87 (1990)
- Ye, Z.-G., Rivera, J.-P. et Schmid, H., Ferroelectrics, 116, 251 (1991a)
- Ye, Z.-G., Rivera, J.-P. et Schmid, H., Phase transitions (1991b)
- Yoshida, M., Yvon, K., Kubel, F. et Schmid, H., Acta Cryst., B48, 30, (1992)
- Young, R.A., Prince, E. et Sparks, R.A., J.Appl.Cryst., 15, 357 (1982)
- Young, R.A. and Wiles, D.B., Adv. X.ray Anal., 24, 1 (1981),
- Yvon, K., Current Topics in Materials Science, Vol.3, edited by
 - E.Kaldis, pp53-129, Amsterdam: North-Holland (1978)
- Yvon, K. Superconductivity in Ternary Compounds, Vol.1, edited by Ø.Fischer &

M.B.Maple, pp87-111. Berlin:Springer Verlag (1982)

Yvon, K. et Paoli, A., Solid State Commun., 24, 41 (1977)

11. ANNEXE

11.1: Paramètres de maille en (Å) et (°) et positions atomiques de VN à 150K
(groupe d'espace P42m) et 20K (groupe d'espace P42m).

		150K	20K	
1		$a_{\text{tet}} = 4.1312(2)$	<i>a</i> = 4.1270(7)	α= 90.004(12)
		$c_{\text{tet}} = 4.1269(4)$	b = 4.1275(6)	β= 90.000(14)
			<i>c</i> = 4.1238(6)	γ= 89.985(13)
Posit	ions aton	niques (en position Wyc	koff 4n)	
v	x	0.24415(6)	0.24427(13)	
	Z	0.24404(8)	0.24481(16)	
N	x	0.2522(3)	0.2534(6)	
	z	0.7473(4)	0.7466(8)	

11.2: Paramètres de maille en (Å) et (°) et positions atomiques des Phases de Chevrel avec $M = Ca^{2+}, Eu^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ (groupe d'espace $R\overline{3}$).

	Ca ²⁺	Eu ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
a =	6.5146(5)	6.5535(2)	6.5702(3)	6.6507(3)
α =	89.63(1)	88.918(3)	89.003(5)	88.584(6)
M en 1a [0, 0, 0]				
Mo en position V	Vyckoff 6f			
x	0.22568(7)	0.22851(2)	0.22964(3)	0.23459(2)
у	0.41774(7)	0.41817(2)	0.41819(3)	0.41754(2)
Z	0.55977(7)	0.56283(2)	0.56293(4)	0.56556(2)
S(1) en 6f [x, y, z]			
x	0.3783(2)	0.38217(6)	0.3829(1)	0.39031(7)
у	0.1269(2)	0.12491(6)	0.1251(1)	0.12297(7)
Z	0.7445(2)	0.74359(6)	0.7416(1)	0.73598(7)
S(2) en 2c [x, x, x]			
x	0.2391(2)	0.2448(2)	0.2454(1)	0.2515(2)

ANNEXE

11.3: Paramètres de maille en (Å) et (°) et positions atomiques de Eu Mo_6S_8 à 40K et Ba Mo_6S_8 à 173K (groupe d'espace P1):

	EuMo ₆ S ₈ (40K)	BaMo ₆ S ₈ (173K)
<i>a</i> =	6.4692(16)	6.5896(4)
b =	6.5651(13)	6.6500(5)
<i>c</i> =	6.5986(10)	6.6899(5)
α=	89.179(15)	88.731(7)
β=	89.184(16)	88.818(7)
γ=	88.009(29)	88.059(7)
Eu,Ba en positio	on Wyckoff 1a [0, 0, 0)]
Mo(1) en 2i		
x	0.23322(11)	0.23750(16)
у	0.56160(16)	0.56443(19)
Z	0.42152(9)	0.41916(14)
Mo(2) en 2i		
x	0.41918(11)	0.41765(16)
у	0.22702(16)	0.23305(18)
Z	0.56285(9)	0.56528(14)
Mo(3) en 2i		
x	0.56450(11)	0.56678(16)
У	0.41778(16)	0.41669(18)
Z	0.22751(9)	0.23264(14)
S(1) en 2i		
x	0.1250(3)	0.1240(5)
у	0.3822(5)	0.3924(6)
Z	0.7460(3)	0.7369(4)
S(2) en 2i		
x	0.2511(3)	0.2556(5)
у	0.2400(5)	0.2469(6)
Z	0.2457(3)	0.2524(4)
S(3) en 2i		
x	0.3816(3)	0.3915(5)
у	0.7411(5)	0.7359(5)
Z	0.1261(3)	0.1247(4)
S(4) en 2i		
x	0.7458(3)	0.7376(5)
У	0.1230(5)	0.1224(5)
z	0.3785(3)	0.3878(4)

11.4: Paramètres de maille (Å) et positions atomiques des boracites Fe-I, Co-Br et Ni-Cl (groupe d'espace Pca2₁)

	Fe-I	Co-Br	Ni-	·C1		
а	8.65879(4)	8.5614(2)	8.5105(4)			
Ь	8.65191(4)	8.5657(2)	8.4	984(4)		
C	12,24034(5)	12.1196(3)	12.	0324(5)		
*	8 65529(4)	8 5667(2)	8.5	063(4)		
u	0.00029(4)	0.0007 (2)	0.0			
* <i>d,</i> don	né par 1/2 {c ²	+ [((a + b),	′2)√2] ²]	1/2		
	x/a	y/b		z/c	U	
Fe(1)	0.756100	(9) 0.250	8(1)	0.2464(1)	0.0097(3)	
Fe(2)	0.50178	(8) 0.512	10(8)	0.5071(1)	0.0100(3)	
Fe(3)	0.00164	(8) 0.012	49(8)	0.5095(1)	0.0105(3)	
I(1)	0.75220	(4) 0.251	12(7)	0.50870	0.01082(7)	
B(1)	0.5029(9) 0.500	(1)	0.753(1)	0.011(2)	
B(2)	0.2547(7	7) 0.247	'(1)	0.506(1)	0.0125(8)	
B(3)	-0.004(1) -0.00	2(1)	0.254(1)	0.014(2)	
B(4)	0.4408(6	5) 0.250	4(9)	0.3518(5)	0.017(1)	
B(5)	0.2438(6	5) 0. 4 02	3(9)	0.1770(7)	0.009(1)	
B(6)	0.9066(5	5) 0.750	6(8)	0.8321(5)	0.0083(8)	
B(7)	0.7579(6	5) 0.905	54(9)	0.6776(7)	0.011(2)	
O(1)	0.2299(3	3) 0.249	91(5)	0.2490(4)	0.0009(5)	
O(2)	0.5325(3	3) 0.331	8(4)	0.2789(3)	0.0080(7)	
O(3)	0.3749(4	4) 0.326	67(4)	0.4383(3)	0.0081(7)	
O(4)	0.9681(3	3) 0.163	35(4)	0.2796(3)	0.0081(7)	
O(5)	0.3187(4	4) 0.361	5(4)	0.0756(3)	0.0072(7)	
O(6)	0.1622(4	4) 0.973	39(4)	0.2350(4)	0.0075(7)	
O(7)	0.1387(3	3) 0.170	59 (4)	0.4318(3)	0.0082(7)	
O(8)	0.3321(4	4) 0.512	75(4)	0.2375(4)	0.0070(7)	
O(9)	0.1726(4	4) 0.12	66(4)	0.0709(3)	0.0086(7)	
O(10)) 0.9528(3	3) 0.59)6(3)	0.8498(3)	0.0066(7)	
O(11) 0.5459(4) 0.91)2(4)	0.8575(3)	0.0081(7)	
O(12) 0.9139(4) 0.54	23(4)	0.6590(3)	0.0069(6)	
O(13) 0.5958(4) 0.94	51(4)	0.6635(3)	0.0072(6)	

	1-	/1	-/-	TI	
	×/a	y/b	2/0	0	
Co(1)	0.7588(1)	0.2520(2)	0.2289(1)	0.0097(2)	
Co(2)	0.4882(1)	0.5254(1)	0.5012(1)	0.0102(3)	
Co(3)	-0.0107(1)	0.0252(1)	0.5027(1)	0.0106(3)	
Br(1)	0.76434(7)	0.2494(2)	0.50870	0.0134(1)	
B(1)	0.4993(9)	0.499(1)	0.2502(7)	0.001(2)	
B(2)	0.2568(7)	0.248(2)	0.4975(6)	0.0061(9)	
B(3)	-0.001(1)	-0.003(1)	0.2510(8)	0.004(2)	
B(4)	0.4517(9)	0.251(1)	0.3499(5)	0.011(1)	
B(5)	0.2478(8)	0.402(1)	0.1717(8)	0.005(2)	
B(6)	0.9050(7)	0.749(1)	0.8233(5)	0.0058(8)	
B(7)	0.7525(8)	0.903(1)	0.6723(8)	0.004(2)	
O(1)	0.2329(5)	0.2501(8)	0.2425(4)	0.0054(7)	
O(2)	0.5415(6)	0.3295(5)	0.2749(4)	0.0062(7)	
O(3)	0.3794(6)	0.3292(5)	0.4338(4)	0.0078(8)	
O(4)	0.9682(6)	0.1640(5)	0.2693(4)	0.0054(7)	
Q(5)	0.3224(6)	0.3625(4)	0.0654(4)	0.0060(7)	
0(6)	0.1685(6)	0.9730(5)	0.2308(4)	0.0075(7)	
O(7)	0.1394(6)	0.1724(5)	0.4265(4)	0.0082(8)	
O(8)	0.3340(5)	0.5195(5)	0.2296(4)	0.0052(7)	
O(9)	0.1705(6)	0.1271(4)	0.0650(4)	0.0056(7)	
O(10)	0.9512(6)	0.5914(5)	0.8455(4)	0.0071(7)	
O(10)	0.5414(6)	0.9110(4)	0.8528(4)	0.0063(7)	
O(12)	0.9111(6)	0.5421(4)	0.6502(4)	0.0046(7)	
O(13)	0.5893(6)	0.9415(4)	0.6554(4)	0.0054(7)	
	x/a	y/b	z/c	U	
Ni(1)	x/a 0.7563(1)	y/b 0.2504(2)	z/c 0.2155(2)	U 0.0078(2)	
Ni(1) Ni(2)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2)	U 0.0078(2) 0.0075(3)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(3) B(4) B(5) B(6) B(6) B(7)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.007(2)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.250(1)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.007(2) 0.007(2) 0.0055(9)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(1) O(2)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.5398(6)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.250(1) 0.3302(7)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.007(2) 0.007(2) 0.0055(9) 0.007(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(1) O(2) O(3)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.5398(6) 0.3806(6)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.250(1) 0.3302(7) 0.3315(6)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.4245(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.007(2) 0.007(2) 0.007(2) 0.0055(9) 0.007(1) 0.008(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(2) O(3) O(4)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.5398(6) 0.3806(6) 0.9667(6)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.250(1) 0.3302(7) 0.3315(6) 0.1627(7)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.4245(5) 0.2579(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.007(2) 0.007(2) 0.007(1) 0.007(1) 0.008(1) 0.006(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(1) O(2) O(3) O(4) O(5)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.5398(6) 0.3806(6) 0.9667(6) 0.3259(6)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.250(1) 0.3302(7) 0.3315(6) 0.1627(7) 0.3629(6)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.4245(5) 0.2579(5) 0.0555(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.007(2) 0.007(2) 0.007(1) 0.008(1) 0.006(1) 0.007(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(1) O(2) O(1) O(2) O(3) O(4) O(5) O(6)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.5398(6) 0.3806(6) 0.9667(6) 0.3259(6) 0.1700(7)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.250(1) 0.3302(7) 0.3315(6) 0.1627(7) 0.3629(6) 0.9725(7)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.2616(5) 0.2579(5) 0.0555(5) 0.2203(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.007(2) 0.0055(9) 0.007(1) 0.006(1) 0.006(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(2) O(1) O(2) O(3) O(4) O(5) O(6) O(7)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.5398(6) 0.3806(6) 0.3259(6) 0.1700(7) 0.1397(6)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.3302(7) 0.3315(6) 0.1627(7) 0.3629(6) 0.9725(7) 0.1712(6)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.2616(5) 0.2579(5) 0.2579(5) 0.2203(5) 0.4141(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.007(2) 0.0055(9) 0.007(1) 0.008(1) 0.006(1) 0.006(1) 0.006(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(2) O(3) O(1) O(2) O(3) O(4) O(5) O(6) O(7) O(8)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.3806(6) 0.3806(6) 0.3667(6) 0.3259(6) 0.1700(7) 0.1397(6) 0.3330(7)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.3302(7) 0.3315(6) 0.1627(7) 0.3629(6) 0.9725(7) 0.1712(6) 0.5224(7)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.2616(5) 0.2579(5) 0.2579(5) 0.255(5) 0.2203(5) 0.4141(5) 0.2204(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.007(2) 0.0055(9) 0.007(1) 0.008(1) 0.006(1) 0.006(1) 0.005(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(1) O(2) O(1) O(2) O(3) O(4) O(5) O(4) O(5) O(6) O(7) O(8) O(9)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.3398(6) 0.3806(6) 0.3667(6) 0.3259(6) 0.1700(7) 0.1397(6) 0.3330(7) 0.1694(6)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.3302(7) 0.3315(6) 0.1627(7) 0.3629(6) 0.9725(7) 0.1712(6) 0.5224(7) 0.1253(6)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.2616(5) 0.2579(5) 0.2579(5) 0.2555(5) 0.2203(5) 0.4141(5) 0.2204(5) 0.0543(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.007(2) 0.005(9) 0.007(1) 0.005(1) 0.005(1) 0.005(1) 0.005(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(2) O(1) O(2) O(3) O(4) O(5) O(6) O(7) O(6) O(7) O(8) O(9) O(10)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.5398(6) 0.3806(6) 0.3259(6) 0.3259(6) 0.1700(7) 0.1397(6) 0.3330(7) 0.1694(6) 0.9510(6)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.250(1) 0.3302(7) 0.3315(6) 0.1627(7) 0.3629(6) 0.9725(7) 0.1712(6) 0.5224(7) 0.1253(6) 0.5905(6)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.2616(5) 0.2579(5) 0.2579(5) 0.2579(5) 0.2579(5) 0.2203(5) 0.4141(5) 0.2204(5) 0.0543(5) 0.8366(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.007(2) 0.0055(9) 0.007(1) 0.006(1) 0.006(1) 0.005(1) 0.005(1) 0.007(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(2) O(1) O(2) O(3) O(4) O(5) O(6) O(7) O(6) O(7) O(8) O(9) O(10) O(11)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.5398(6) 0.3806(6) 0.3259(6) 0.1700(7) 0.1397(6) 0.3330(7) 0.1694(6) 0.9510(6) 0.5391(7)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.3302(7) 0.3315(6) 0.1627(7) 0.3629(6) 0.9725(7) 0.1712(6) 0.5224(7) 0.1253(6) 0.5905(6) 0.9116(6)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.2616(5) 0.2579(5) 0.2579(5) 0.2579(5) 0.2555(5) 0.2203(5) 0.4141(5) 0.2204(5) 0.8366(5) 0.8446(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.007(2) 0.0055(9) 0.007(1) 0.006(1) 0.006(1) 0.006(1) 0.005(1) 0.005(1) 0.005(1) 0.007(1) 0.007(1) 0.007(1) 0.007(1) 0.007(1) 0.007(1) 0.008(1)	
Ni(1) Ni(2) Ni(3) Cl(1) B(1) B(2) B(3) B(4) B(5) B(6) B(7) O(1) O(2) O(1) O(2) O(3) O(4) O(5) O(6) O(7) O(6) O(7) O(8) O(9) O(10) O(11) O(12)	x/a 0.7563(1) 0.4833(1) -0.0164(1) 0.7903(2) 0.502(1) 0.2552(7) 0.002(1) 0.4529(9) 0.2480(9) 0.9065(8) 0.752(1) 0.2349(6) 0.3398(6) 0.3806(6) 0.3667(6) 0.3259(6) 0.1700(7) 0.1397(6) 0.3330(7) 0.1694(6) 0.9510(6) 0.5391(7) 0.9136(6)	y/b 0.2504(2) 0.5300(2) 0.0303(2) 0.2507(3) 0.502(2) 0.247(2) 0.000(2) 0.251(1) 0.402(1) 0.751(1) 0.905(1) 0.3302(7) 0.3315(6) 0.1627(7) 0.3629(6) 0.9725(7) 0.1712(6) 0.5224(7) 0.1253(6) 0.5905(6) 0.9116(6) 0.5446(6)	z/c 0.2155(2) 0.4909(2) 0.4927(2) 0.5087 0.239(1) 0.4877(7) 0.239(1) 0.3390(6) 0.158(1) 0.8122(6) 0.660(1) 0.2306(5) 0.2616(5) 0.2616(5) 0.2579(5) 0.2579(5) 0.2555(5) 0.2203(5) 0.4141(5) 0.2204(5) 0.8366(5) 0.8446(5) 0.6391(5)	U 0.0078(2) 0.0075(3) 0.0075(3) 0.0121(4) 0.007(2) 0.007(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.008(1) 0.005(2) 0.007(2) 0.0055(9) 0.007(1) 0.005(1) 0.006(1) 0.005(1) 0.005(1) 0.005(1) 0.005(1) 0.007(1) 0.008(1) 0.008(1) 0.008(1) 0.008(1) 0.008(1) 0.008(1) 0.008(1) 0.006(1)	

ANNEXE

11.5: Paramètres de maille et positions atomiques de Cr₃B₇O₁₃Cl à 298K (F43c) et à 230K (P421c) (déviation standard en parenthèse), l'origine de la phase tétragonale est décalée de (1/4 1/4 0) par rapport à celui de la phase cubique

a _{cub}	, = 12.	.13174(12)Å			
F 4 3c	W	x	У	Z	U _{eq} (Å ^{2.} 100)
Crc	24c	0.25	0.250	0	0.97(2)
Cl _c	8b	0.25	0.25	0.25	1.70(2)
$O(1)_{c}$	8a	0	0	U (() 0.1001F((0.73(4))
$O(2)_{c}$	96h	0.0196(6)	0.09689	(6) 0.18015($\begin{array}{c} (6) & 0.49(3) \\ 0.46(4) \end{array}$
$B(1)_c$	24d	0.2500	0.0	0.0 1) 0.0903/1	0.40(4)
B(2) _c	32e	0.0802(1)	0.0802(.	1) 0.0602(1) 0.87(3)
^a tet	=12.1	410(3)Å ^c tet ⁼	=12.1606(4)Å		
P421c	w	x	у	Z	U _{eq} (Å ^{2.} 100)
Cr(1)	8e	0.24357(6)	0.00235(6)	0.25540(6)	0.61(5)
Cr(2)	8e	0.49561(6)	0.25599(5)	0.25641(6)	0.58(59
Cr(3)	4d	0	0.5	0.02399(5)	0.57(5)
Cr(4)	2b	0	0	0.5	0.58(8)
Cr(5)	2a	0	0	0	0.55(8)
Cl(1)	4 d	0	0.5	0.24456(7)	1.3(1)
Cl(2)	4c	0	0	0.2480(2)	1.2(1)
O(1)	8e	0.2586(3)	0.2417(3)	0.0093(3)	0.3(1)
O(2)	8e	0.0676(2)	0.6521(2)	0.0225(2)	0.4(1)
O(3)	8e	0.0724(2)	0.2318(2)	0.0927(2)	0.3(1)
O(4)	8e	0.0735(2)	0.1548(2)	0.5174(2)	0.4(1)
O(5)	8e	0.1463(2)	0.2745(2)	0.3166(2)	0.3(1)
O(6)	8e	0.1559(2)	0.0688(2)	0.0208(2)	0.4(1)
O(7)	8e	0.2258(2)	0.4336(2)	0.3981(2)	0.3(1)
O(8)	8e	0.2275(2)	0.1555(2)	0.1000(2)	0.3(1)
O(9)	ðe 80	0.2674(2)	0.0701(2) 0.2468(2)	0.4001(2) 0.1708(2)	0.4(1)
	0e	0.2007(2)	0.0400(2)	0.17 50(2)	0.3(1)
O(11)	0e	0.3412(2)	0.20-20(2)	0.0200(2) 0.1012(2)	0 4(1)
O(12)	0e 80	0.4000(2)	0.2723(2) 0.1503(2)	0.1012(2) 0.0218(2)	0 4(1)
B(1)	0e 8a	0.0071(2)	0.1505(2) 0.2511(4)	0.0210(2)	0.5(1)
B(2)	800	0.0001(3)	0.2011(-1)	0.4953(4)	0.4(1)
B(3)	80	0 1508(4)	0.3483(4)	0.4028(2)	0.65(6)
B(4)	80	0 1746(4)	0.1708(4)	0.0787(3)	0.36(8)
B(5)	8e	0.2480(4)	0.2515(4)	0.2517(5)	0.51(6)
B(6)	8e	0.3268(4)	0.1726(4)	0.4266(2)	0.35(5)
B(7)	8e	0.3283(4)	0.3258(4)	0.0791(3)	0.40(8)

ANNEXE

11.6: Paramètres de maille en Å et positions atomiques de BiFeO₃ dans le groupe d'espace R3c, déscription hexagonale:

a _{hex} =5.5787	74(16) et c _{hex} =13	3.8688(3).	
Atome	x	у	Z
Bi en 6a	0.	0.	0.
Fe en 6a	0.	0.	0.22077(8)
O en 18b	0.4428(11)	0.0187(10)	0.9520(4)

11.7: Paramètres de maille en Å, positions atomiques et paramètres de déplacement en Å² de Bi₅(Ti₃Fe)O₁₅ dans le groupe d'espace Fmm2.

٦

a=5.4318(6), l	b=41.149(4) et c	=5.4691(12	2).	
Atome	Wykoff pos.	x	у	z
Bi(1	4a	0.	0.	0.
Bi(2	8c	0.	0.10470(4)	-0.0066(12)
Bi(3	8c	0.	0.21924(4)	-0.0214(8)
Ti(1)[Fe(1)]	8c	0.	0.34716(18)	0.0380(14)
Ti(2)[Fe(2)]	8c	0.	0.45101(17)	0.0423(16)
O(1)	4a	0.	0.	0.582(9)
O(2)	16e	0.231(7)	0.9568(6)	0.810(4)
O(3)	8c	0.	0.596(1)	0.071(7)
O(4)	16e	0.230(7)	0.8572(5)	0.799(4)
O(5)	8c	0.	0.6964(9)	0.049(6)
O(6)	8b	0.25	0.25	0.245(8)

Déplacements atomiques, U _{aniso} (x100) en Å ²						
	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁	2 U ₁₃	3 U ₂₃
Bi(1)	0.95(11)	2.54(13)	0.89(17)	0.	0.	0.
Bi(2)	0.94(8)	1.22(7)	0.87(11)	0.	0.	0.22(17)
Bi(3)	2.47(9)	1.24(9)	1.66(11)	0.	0.	0.58(17)
Ti(1)[Fe(1)]	1.5(3)	0.8(4)	0.8(5)	0.	0.	0.1(3)
Ti(2)[Fe(2)]	0.9(3)	0.7(4)	1.2(6)	0.	0.	0.0(3)
Déplacements atomiques U _{iso} (x100)						
O(1) à O(6)	4.3(4)					
*La forma dos factours de température est exp $\left\{-2\pi^2 [U(1,1)h^2a^{*2} + U(2,2)k^2b^{*2}\right\}$						

^{*}La forme des facteurs de température est exp { $-2\pi^2[U(1,1)h^2a^{*2} + U(3,3)l^2c^{*2} + 2U(1,2)hka^*b^* + 2U(1,3)hla^*c^* + 2U(2,3)klb^*c^*]$ }

12. SUMMARY

Syntheses and structural studies of crystalline solids were performed on several groups of compounds which undergo one or more structural phase transitions. A combination of different and complementary experimental methods such as X-ray and neutron diffraction, chemical etching, polarized light microscopy in transmission and reflection and thermal analysis, together with special syntheses techniques were used. The experiments were carried out at room temperature and at temperatures situated between 20K and 1300K.

<u>Vanadium nitride</u> is refractory and a superconductor at low temperature. Based on a high-quality electron density determination and in particular, examination of the unexpected ratio of atomic vibration between vanadium and nitrogen atoms, a so far unknown phase transition from cubic to tetragonal was predicted and experimentally demonstrated for the stoichiometric vanadium nitride. The low temperature phase was refined at 150K and 20K. The diffraction intensities at 20K were collected using a CAD4 diffractometer equipped with a prototype of an open-cycle helium cooling device. The tetragonal low temperature structure is characterized by a clustering of four vanadium atoms. The atomic vibrations behave normally in the tetragonal phase. The phase transition in vanadium nitride does not affect the superconductivity at low temperature.

Certain <u>Chevrel phases</u> $\underline{MMo_6S_8}$ (M=metal atom) are found to be superconductors at low temperature. In contrast to vanadium nitride, superconductivity at low temperature is not present in Chevrel phases with such bivalent metal ions as Eu^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} . This behavior is presumably connected with a phase transition from a rhombohedral to a triclinic symmetry. The phase transitions for several Chevrel phases were analyzed by diffraction methods on powder and single crystals. The structures of the rhombohedral phases at room temperature and close to the phase transition temperature were determined. Below the phase transition temperature, the crystals are often twinned; therefore powder diffraction data were used as a first step to determine the triclinic structure of $EuMo_6S_8$. After a series of experiments, single crystals of triclinic $EuMo_6S_8$ and $BaMo_6S_8$ were obtained and refined at 40K and 173K. The refinement revealed only small changes in the interatomic distances; so these small variations are therefore sufficient to influence the superconductivity properties. Diffraction powder studies showed the importance of the splitting of the lattice constants, which is small for $CaMo_6S_8$ and large for $EuMo_6S_8$. In the latter case, the phase transition can be suppressed by application of hydrostatic pressure; the compound then becomes a superconductor.

Structural and optical studies were performed on various boracites $M_{3}B_{7}O_{13}Hal$ (M=transition metal and Hal= halogen) mainly as single crystals, in order to understand their ferroique (ferroelastic, ferroelectric, ferromagnetic etc.) properties and phase transitions. As these crystals are normally heavily twinned in the low temperature phase, detwinning procedures are very important to obtain suitable single-domain crystals. Detwinning can be effected by application of an electric field or by mechanical pressure in previously determined crystallographic directions. The structure of a theoretically predicted and so-far unknown tetragonal phase of Cr-Cl below room temperature was identified by optical studies and consequently determined and refined. The crystal was detwinned by thermal cycling through the phase transition. The structure is characterized by antiferroelectic Cr-Cl(O4) units. The orthorhombic structure at even lower temperature was refined on a powder sample. The analysis of the metal halogen distances of various boracites at room temperature, when compared with already known structures, revealed the exceptional character of boracites containing such ions as Cr^{2+} and Cu^{2+} , which belong to the group of Jahn Teller active ions. For refinement, the crystals were usually detwinned at room temperature by application of a mechanical force which allows displacement the domain walls. A neutron diffraction powder refinement on Ni-Br was performed in order to study the magnetic phase transition in this compound. The refinement suggests two magnetic models which are in accordance with the measured magnetic reflections. Both models are discussed.

A new growth technique was used to produce high quality single-domain crystals of the ferroelectric, ferroelastic and antiferromagnetic (incommensurate) <u>perovskite BiFeO3</u>. The superstructure was confirmed and refined; theoretical considerations concerning the phase transition and ferroelectric poling are discussed. The structure is made up of two perovskite units with oxygen octahedrons rotated with respect to each other. Intentional twinning by thermal cycling through the phase transition or by mechanical twinning (or detwinning) gave domain walls with specific orientation. A combination of chemical etching and optical microscopy allowed the different domain types to be distinguished; reorientation of the polarization as a function of the crystal structure is discussed. Wave-shaped domains were produced mechanically by application of a series of directed mechanical pressures. They are visualized and characterized.

High temperature syntheses of the <u>Aurivillius compound $Bi_5(Ti_3Fe)O_{15}$ </u> gave only slightly twinned crystals which could be analyzed by X-ray diffraction. The structure is characterized by four stacked perovskite units with randomly ordered titanium and iron atoms in the center. The units are separated by oxygen layers. The polarization was found to lie perpendicular to the long axis. The atom positions refined from single crystal and powder data were compared and show the relatively high quality of X ray powder diffraction analysis. Optical studies of the different phases and etching analyses of the room temperature phase were also performed. Two phase transitions can be observed. The etching produces typical etch pits and etch pit arrangements in the direction of the crystallographic axes.

Crystals of the <u>sodalite $Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$ </u> were produced by a flame melt technique and analyzed by electron microscopy. Optical studies of samples polished on a main cut show the two phase transitions which occur in this compound.

In summary, these studies show, that only a combination of analytical techniques and theoretical considerations allow the prediction and understanding of phase transitions in crystals.

13. ZUSAMMENFASSUNG

Synthesen und Strukturuntersuchungen von kristallinen Festkörpern wurden an verschiedenen Gruppen von Verbindungen, welche eine oder mehrere Phasenumwandlungen zeigen, durchgeführt. Die Kombination von verschiedenen und sich ergänzenden experimentellen Untersuchungsmethoden wie Röntgenund Neutronenbeugung, chemische Ätztechniken, lichtmikroskopischen Untersuchungen in Auflicht und Durchlicht und thermische Untersuchungen verbunden mit speziellen Synthesetechniken wurde benützt. Einige Experiment wurden bei Raumtemperatur, andere im Bereich von 20K und 1300K durchgeführt.

Vanadium Nitrid ist eine refraktäre Verbindung und ein Supraleiter bei tiefen Temperaturen. Die Bestimmung der Elektronendichte aus präzise durchgeführten Analyse der die Röntgenbeugungsmessungen, insbesondere und Temperaturfaktoren, welche ein unerwartetes Verhältnis zwischen Vanadium und Stickstoff aufweist, erlaubte, für stöchiometrisches Vanadiumnitrid, eine bisher unbekannte und unerwartete Phasenumwandlung von einer kubischen zu einer tetragonalen Struktur vorauszusagen und experimentell zu bestätigen. Die 20K verfeinert. Die und bei 150K wurde Tieftemperaturphase Beugungsintensitäten bei 20K wurden auf einem CAD4 Diffraktometer durchgeführt, welcher mit einem Prototyp eines offenen Heliumkryostaten ausgerüstet war. Die tetragonale Tieftemperaturphase ist durch das Ausbilden von aus vier Vanadiumatomen bestehenden Clustern charakterisiert. In der tetragonalen Phase zeigen die Temperaturfaktoren ein normales Verhalten. Die Supraleitfähigkeit bei tiefen Temperaturen wird durch die Phasenumwandlung nicht beeinflusst.

Einige Verbindungen aus der Gruppe der <u>Chevrel-Phasen</u> <u>MMo₆S₈</u> (M=Metallatom) sind bei tiefen Temperaturen supraleitend. Im Gegensatz zum Vanadiumnitrid findet man in Chevrel-Phasen mit zweiwertigen Metallionen wie zum Beispiel Eu²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺ keine Supraleitfähigkeit. Dieses Verhalten steht vermutlich in Zusammenhang mit der Phasenumwandlung von einer rhomboedrischen zu einer triklinen Struktur. Die Phasenumwandlungen von und Chevrel-Phasen durch Pulver verschiedenen wurden Einkristalluntersuchungen analysiert. Die Strukturen der rhombohedrischen Phase wurden bei Raumtemperatur und nahe der Phasenumwandlungstemperatur bestimmt. Unterhalb der Umwandlungstemperatur sind die Einkristalle oft stark verzwillingt; daher wurden Pulverdiagramme als erster Schritt zur Untersuchung der triklinen Phase von $EuMo_6S_8$ herangezogen. Nach einer Serie von Experimenten konnten Einkristalle von triklinem $EuMo_6S_8$ und $BaMo_6S_8$ erhalten und bei 40K und 173K gemessen werden. Die Verfeinerung zeigt nur sehr kleine Änderungen in den zwischenatomaren Abständen; diese kleinen Variationen sind jedoch ausreichend, um die supraleitenden Eigenschaften zu beeinflussen. Studien an Pulvern zeigen die Bedeutung der Gitterkonstantenaufspaltung im Verhältnis zur Grösse de Metallatoms; für CaMo₆S₈ ist sie klein, für EuMo₆S₈ hingegen und gross. Im letzteren Fall kann die Phasenumwandlung durch Anwendung von hydrostatischem Druck unterbunden werden; die Verbindung wird dann supraleitend.

lichtmikroskopische Untersuchungen wurden an Strukturelle und verschiedenen Boraziten M3B7O13Hal (M=Übergangsmetall und Hal= Halogen,) hauptsächlich an Einkristallen durchgeführt, um deren "ferrische" (ferroelastische, u.s.w.) Eigenschaften und deren ferromagnetische, ferroelektrische, Phasenumwandlungen zu verstehen. Da diese Kristalle bei tiefen Temperaturen normalerweise stark verzwillingt sind, sind Entzwilligungsprozeduren sehr wichtig, um Einkristalle zu erhalten. Dies kann durch Anwendung eines elektrischen Feldes oder durch mechanische Druck in zuvor bestimmte Kristallrichtungen geschehen. Die Struktur einer theoretisch vorausgesagten und bisher unbekannten tetragonalen Phase eines Chrom-Chlor Boraziten unterhalb Zimmertemperatur, wurde durch optische Methoden identifiziert und röntgenographisch verfeinert. Der Kristall wurde durch zyklisches Aufheizen und Abkühlen um die Phasenumwandlungstemperatur entzwillingt. Die Struktur ist Cr-Cl(O4) Einheiten charakterisiert. Die antiferroelektrische durch orthorhombische Struktur bei tieferer Temperatur wurde mit Hilfe von Pulverbeugungsdaten verfeinert. Die Analyse der Metall-Halogen Abstände von verschiedenen Boraziten (hauptsächlich bei Zimmertemperatur), verglichen mit bereits bestimmten Strukturverfeinerungen, zeigt den ausserordentlichen Charakter von Boraziten mit Ionen wie Cr²⁺ und Cu²⁺, welche zur Gruppe der Jahn Teller aktiven Ionen gehören. Zur Messung wurden die Kristalle normalerweise durch Anwendung von mechanischem Druck entzwillingt; dieser erlaubt eine Verschiebung der Domänenwände. Ein Neutronbeugungsexperiment Borazit wurde durchgeführt, um die Nickel-Brom magnetische am Phasenumwandlung zu untersuchen. Die Verfeinerung lässt zwei Modelle zu, welche in Einklang mit den gemessenen magnetischen Reflexen sind. Beide Modelle werden diskutiert.

Eine neuartige Kristallzucht-technik wurde angewendet, um Eindomänenkristalle des ferroelektrischen, ferroelastischen und antiferromagnetischen (inkommensurabel) Perovskits BiFeO3 zu erhalten. Die Überstruktur dieser Verbindung wurde bestätigt und verfeinert. Theoretische Überlegungen bezüglich der Phasenumwandlung und des ferroelektrischen Umpolens werden diskutiert. Die Struktur ist aus Perovskit Einheiten mit aufgebaut. Absichtliches Sauerstoffoktaedern verdrehten gegeneinander verzwillingen durch Aufheizen über die Phasenumwandlungstemperatur und anschliessendes Abkühlen oder durch mechanisches Verzwillingen (oder Entzwillingen) gab Domänenwände mit charakteristischen Richtungen. Ein Ätzen und lichtmikroskopischen chemischem Zusammenspiel von Untersuchungen erlaubt die Unterschiede der Domänen herauszuarbeiten; die Umorientierung der Polarisation bezüglich der Kristallstruktur wird diskutiert. Wellenförmige Domänen können durch eine Kombination von gerichteten mechanischen Drücken erzeugt werden. Sie können beobachtet und charakterisiert werden.

Eine Hochtemperatursynthese der <u>Aurivillius Verbindung Bi₅(Ti₃Fe)O₁₅</u> ergab nur schwach verzwillingte Kristalle, welche durch Röntgenbeugung charakterisiert werden konnten. Die Struktur kann durch vier gestapelte Perovskiteinheiten mit statistisch verteilten Eisen und Titanatomen beschrieben werden. Diese Einheiten sind durch Sauerstoffschichten getrennt. Die Polarisation liegt senkrecht zur Stapelrichtung. Die Atomlagen welche von Einkristalldaten und Pulverdaten bestimmt wurden, werden verglichen und zeigen eine relativ hohe Qualität von Pulververfeinerungen. Optische Studien der verschiedenen Phasen und Ätzanalysen der Raumtemperaturphase wurden durchgeführt. Zwei Phasenübergänge wurden beobachtet. Die Ätzfiguren und - anordnungen sind charakteristisch und zeigen in Richtung der kristallographischen Achsen.

Kristalle des <u>Sodalites $Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2</u>$ wurden durch Flammenschmelzverfahren hergestellt und elektronenmikroskopisch untersucht. Optische Untersuchungen an zum Hauptschnitt polierten Proben zeigen die beiden Phasenumwandlungen, welche in dieser Verbindung auftreten.</u>

Zusammenfassend zeigen diese Untersuchungen, dass nur eine Kombination von analytischen und theoretischen Betrachtungen das Verständnis und die Voraussage einer Phasenumwandlung in Kristallen ermöglichen.

Curriculum vitae

Nom:	Kubel
Prénom:	Frank
Sexe:	masculin
Lieu et date de naissance:	Grötzingen, République Fédérale
	d'Allemagne, 25 mai 1953
Nationalité:	allemande
Etat civil:	marié
Domicile:	46, rue Schaub
	CH-1202 Genève (Suisse)
Téléphone:	(022) 7330510
Langue maternelle:	allemand
Autres:	anglais/français

éducation primaire/secondaire

1960-1964:	école primaire à Nürtingen (R.F.A)
1964-1972:	lycée Max-Planck à Nürtingen
1972:	baccalauréat général, branche linguistique

études universitaires

.

semestre d'hiver: début des études en chimie à l'Université de
Tübingen (R.F.A).
automne: interruption des études à cause du service militaire,
libéré avec le grade de sous-officier.
automne: continuation des études au semestre d'hiver
<i>mars</i> : partie orale du diplôme principal au 11 ^{ème} semestre
puis travail de diplôme sous la direction du professeur
docteur Joachim Strähle à l'Institut de Chimie Minérale de
l'Université de Tübingen'.

1979:	décembre: fin du travail sur la "Préparation et caractérisation
	de complexes organométalliques polymériques et
	oligomériques du fer(II)" comme exemple d'un nouveau type
	de conducteur électrique à une dimension
1980:	début travail de thèse sous la direction du professeur docteur
	Joachim Strähle.
1982:	mars à septembre: stage au "Centre National de la Recherche
	Scientifique" à Toulouse sous la direction du 'Maître de
	Recherche' Patrick Cassoux.
1982:	octobre : emploi comme assistant scientifique à l' "Institut de
	Chimie Minérale à Tübingen".
1983:	<i>avril</i> : fin de la thèse sur la "Synthèse, structure et propriétés
	des complexes polymères à une dimension avec éléments de
	transition" pour obtenir le grade de 'docteur ès sciences
	mention Chimique', Université de Tübingen.
1984:	emploi comme assistant post-doctorant au "Laboratoire
	Interdisciplinaire de Cristallographie aux Rayons X" de
	l'Université de Genève (Suisse).
	directeur: professeur docteur Klaus Yvon.
1988:	emploi comme 'maître assistant' au Laboratoire de Chimie
	Minérale et Appliquée de Genève.
	directeur: professeur docteur Hans Schmid.
1986-1990:	assistant et responsable des travaux pratiques de chimie
	générale et analytique pour les étudiants en médecine et
	pharmacie 1 ^{ère} année. Responsable des travaux pratiques en
	chimie appliquée pour ingénieurs chimistes 4 ^{ème} année.
1990:	nommé "Chargé de cours suppléant" à l'Université
	de Genève.
1991/1992:	Chargé de cours suppléant et responsable des travaux
	pratiques pour pharmaciens 1 ^{ère} année