

Mise en ordre des lacunes d'oxygène dans $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3.5}$

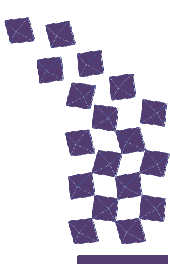
Olivier Pérez^{†, @}, J. Hadermann[☼], N. Créont[†], C. Michel[†] et M. Hervieu[†]

[†]Laboratoire CRISMAT, 6 Bd du Maréchal Juin 14050 cedex CAEN

@ e-mail : olivier.perez@ensicaen.fr

[☼]Laboratoire EMAT, University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171,
B-2020 ANTWERP, Belgium





Introduction

« Guide du routard » des modulations (cas « 3+1 » D)

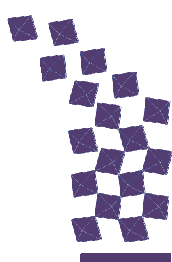
- **phase modulée ?**
- **super espace, super cristal ??**
- **le cristal réel !**

Détermination structurale

- **Diffraction électronique : la symétrie**
- **Diffraction des neutrons : l'affinement**

Analyse des résultats

Conclusion



Introduction

« Guide du routard » des modulations (cas « 3+1 » D)

- **phase modulée ?**
- **super espace, super cristal ??**
- **le cristal réel !**

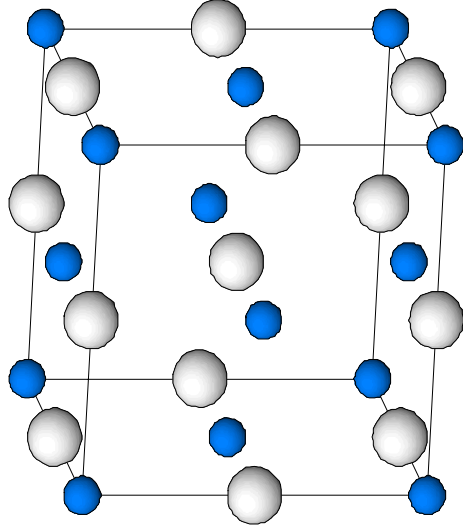
Détermination structurale

- **Diffraction électronique : la symétrie**
- **Diffraction des neutrons : l'affinement**

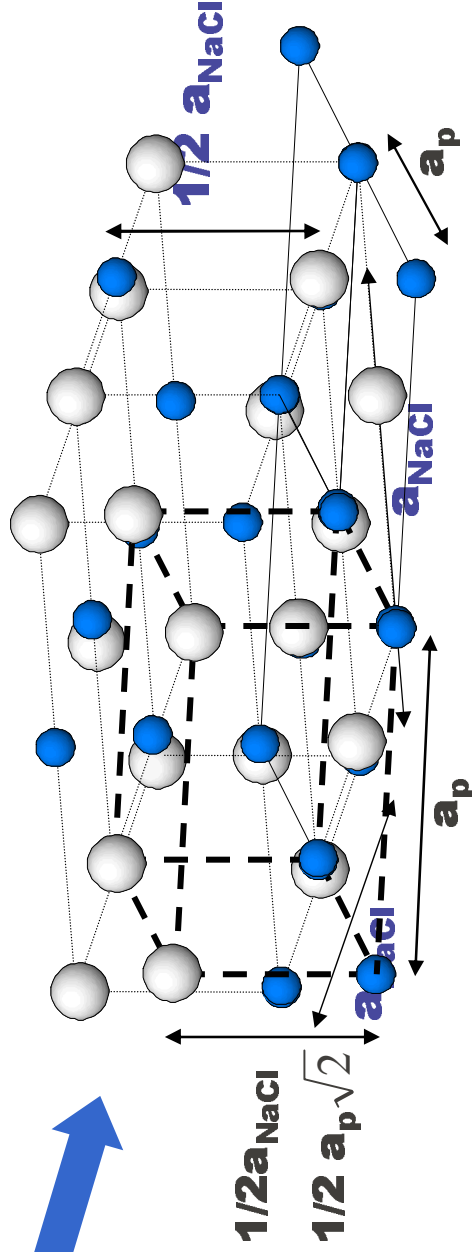
Analyse des résultats

Conclusion

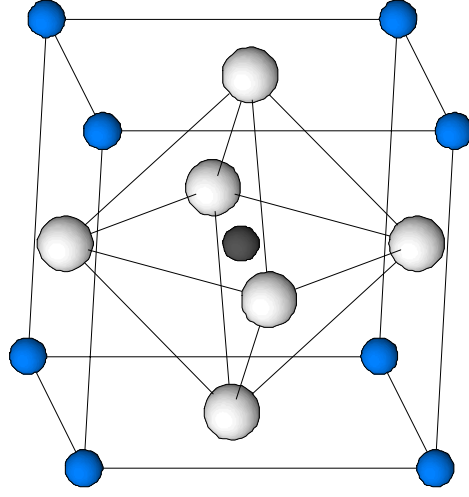
NaCl



Demi-maille :

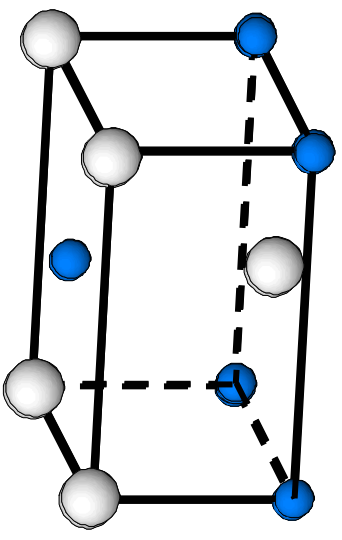


Pérovskite

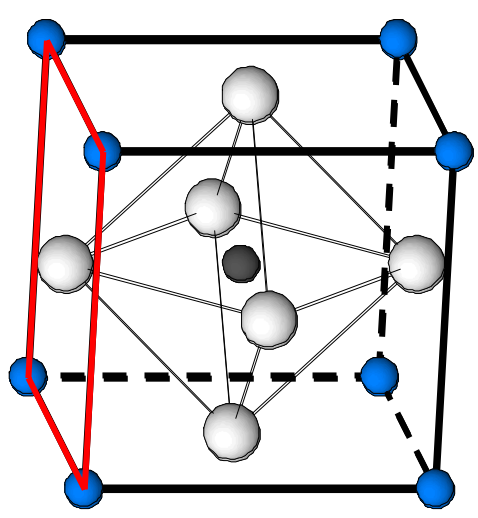


ABO₃

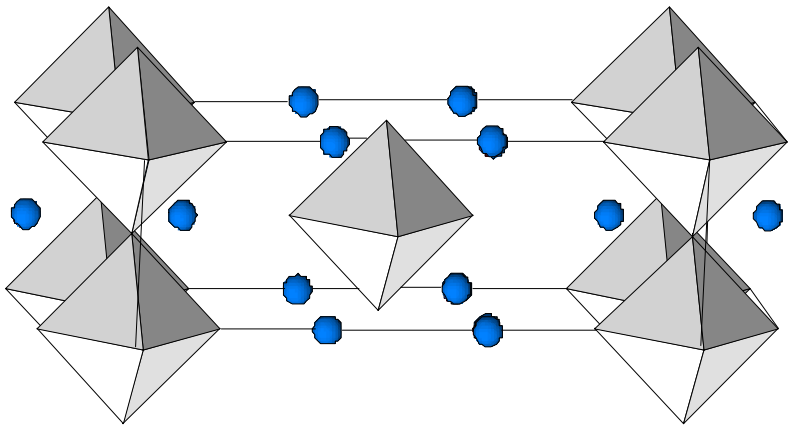
Plan commun : $a_{\text{NaCl}} \approx \sqrt{2} a_p$



**Demi maille
NaCl**



perovskite

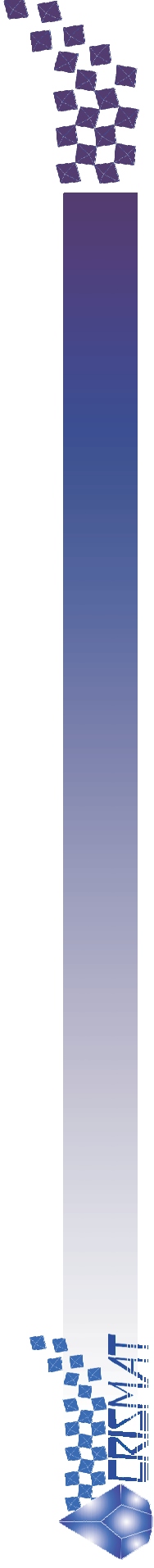


c ≈ 12.5 Å



Ruddlesden et Popper n = 1

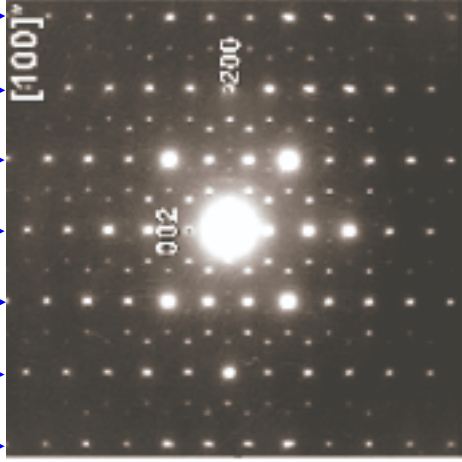
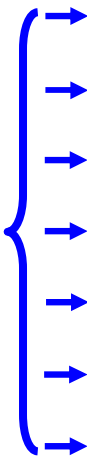




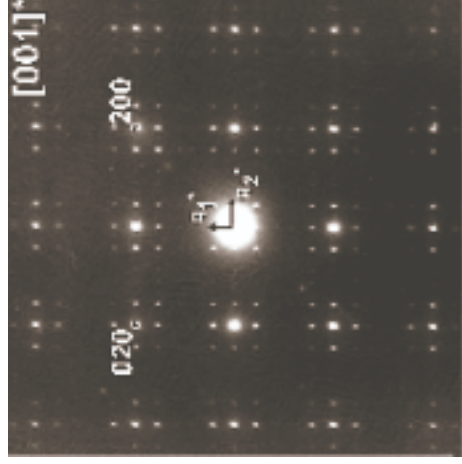
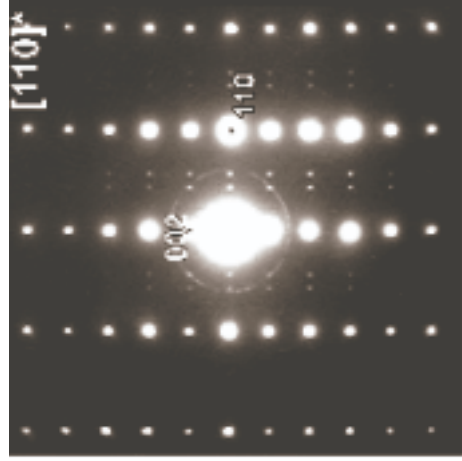
Ruddlesden et Popper $n = 1$

déficitaire en oxygène

**Réflexions correspondant
à la maille a_p , a_p , 13 Å**



**Réflexions en position
incommensurable**



même problème

||| → Diagramme de diffraction a périodique

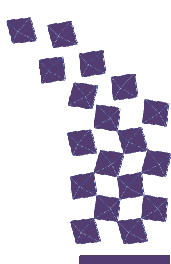
Introduction

« Guide du routard » des modulations (cas « 3+1 » D)

- **phase modulée ?**
 - **super espace, super cristal ??**
 - **le cristal réel !**
- Détermination structurale**
- **Diffraction électronique : la symétrie**
 - **Diffraction des neutrons : l'affinement**

Analyse des résultats

Conclusion



Cristal parfait = un objet infini engendré par la répétition triplement périodique d'un motif dans l'espace

Il existe des matériaux cristallins ne répondant pas à ce critère !

Cristaux aperiodiques : phases modulées, composites quasi-cristaux

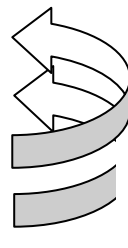
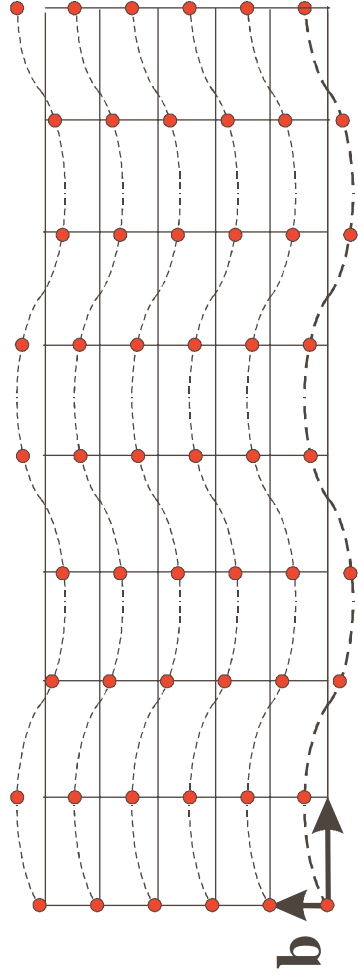
Cristal aperiodique = perte de la périodicité tridimensionnelle ordre à grande distance

solide sans périodicité tridimensionnelle mais présentant un diagramme de diffraction essentiellement discret.

Cristal = solide présentant { **un ordre à grande distance**
un diagramme de diffraction
essentiellement discret

Quelque notions sur le traitement des phases modulées ...

Structure modulée incommensurable

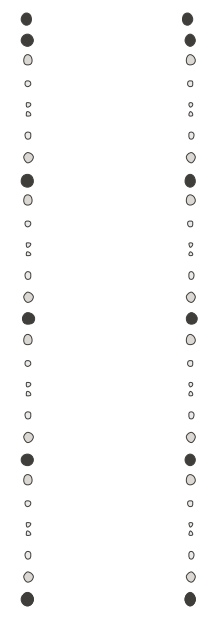
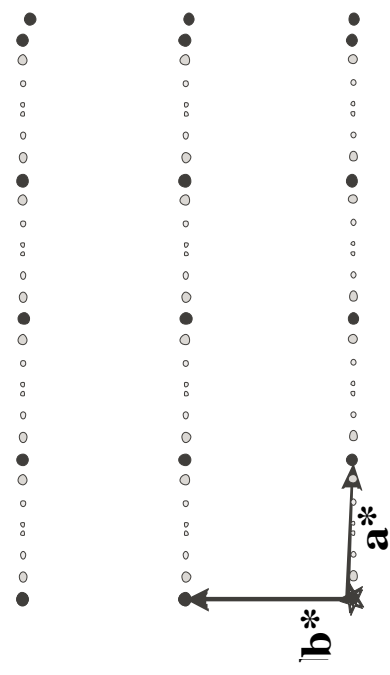


perturbation périodique
 (rapport simple avec la
 structure de «base»)
 structure de «base»

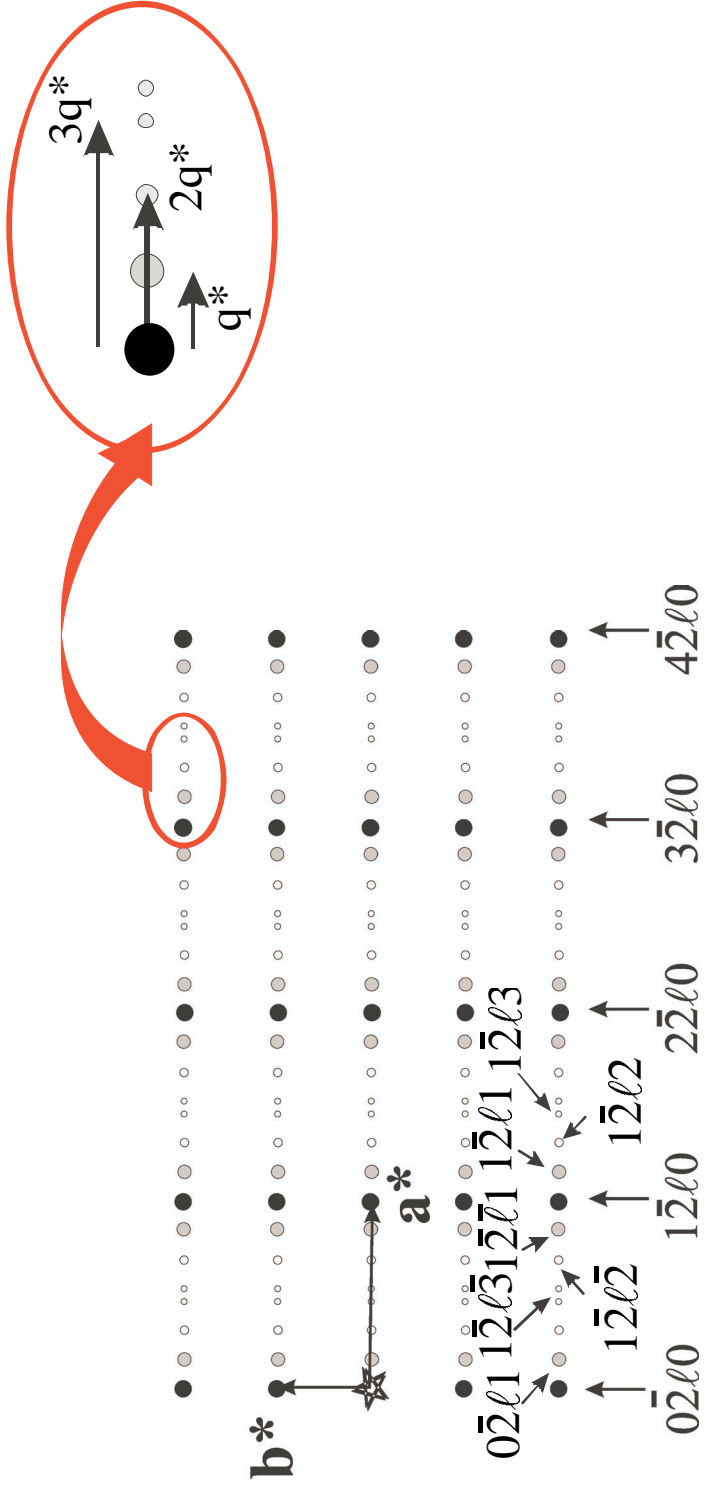
réseau réciproque

Existence de réflexions supplémentaires
en position incommensurable
 (réflexions satellites)

réseau direct



Description du réseau réciproque



Vecteur de diffusion :

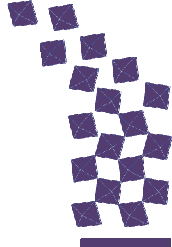
$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* + m\vec{q}^* = \sum_{i=1}^3 h_i \vec{a}_i^* + m\vec{q}^*$$

avec $\vec{q}^* = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \vec{a}_i$

\vec{S}_0

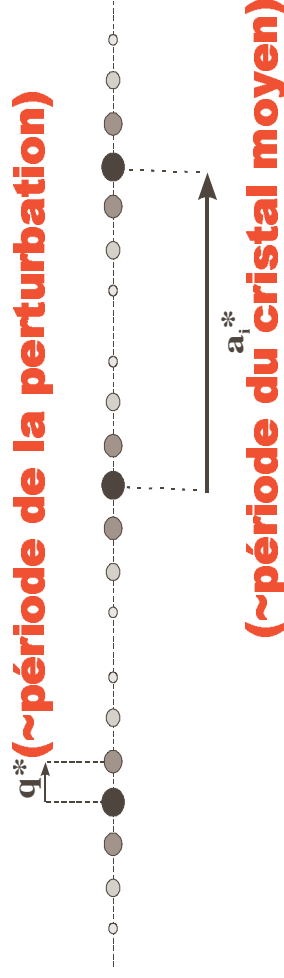


restauration de la périodicité



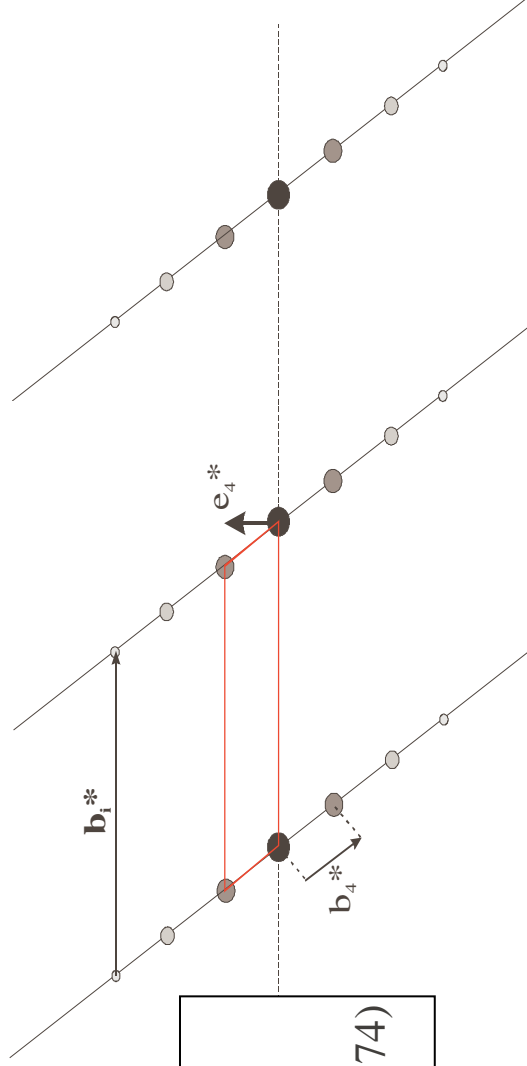
Phase modulée incommensurable

$$q^* = \alpha_1 a_1^* + \alpha_2 a_2^* + \alpha_3 a_3^*$$

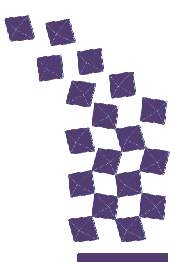


incommensurabilité = perte de la périodicité 3D (symétrie de translation)

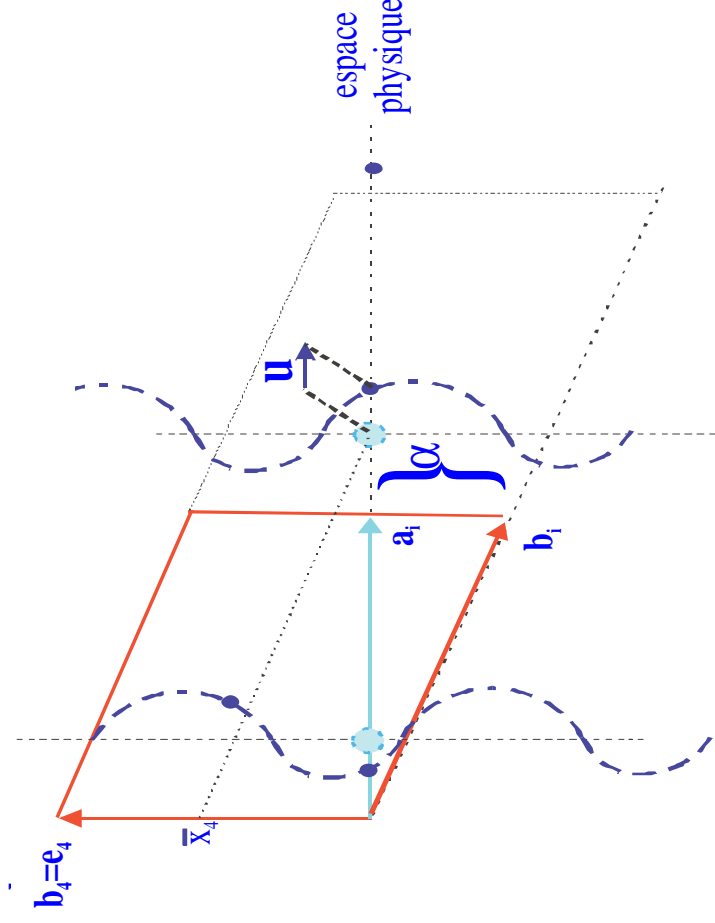
Introduction d'une direction $e_4^* \perp a_i^*$
 droites de direction : $e_4^* - q^*$
 De Wolff, Acta Cryst. A, 30, 777 (1974)



Restauration de la périodicité dans un espace de dimension «n+1»



construction d'un super cristal dans le super espace



Généralisation des relations réseau direct-réseau réciproque

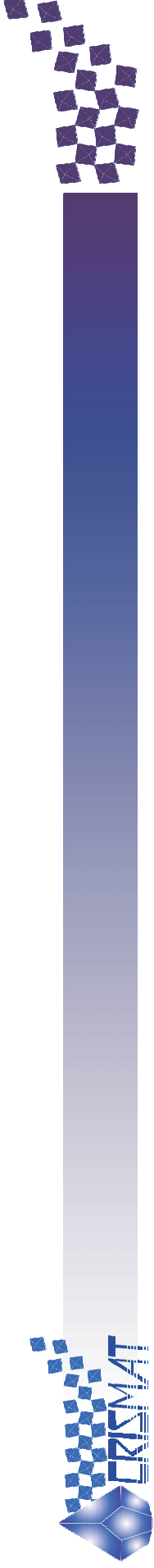
$$b_i \cdot b_j^* = \delta_{i,j} \text{ avec } \delta_{i,j} = 0 \text{ si } i \neq j \text{ et } \delta_{i,j} = 1 \text{ si } i = j$$

$$b_i = a_i - \alpha_i e_4 \text{ et } b_4 = e_4$$

!!! **chaque atome est représenté par une corde atomique**

position moyenne + déplacement atomique

$$u_i = \sum_p A_{i,p} \sin 2\pi p \bar{x}_4 + \sum_p B_{i,p} \cos 2\pi p \bar{x}_4$$



Généralisation des notions de symétrie ...

$$\begin{pmatrix} R & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T \\ \tau \end{pmatrix}$$



R : opération ponctuelle de symétrie | symétrie du cristal
T : glissement | non modulé

opération dans l'espace interne (phase)

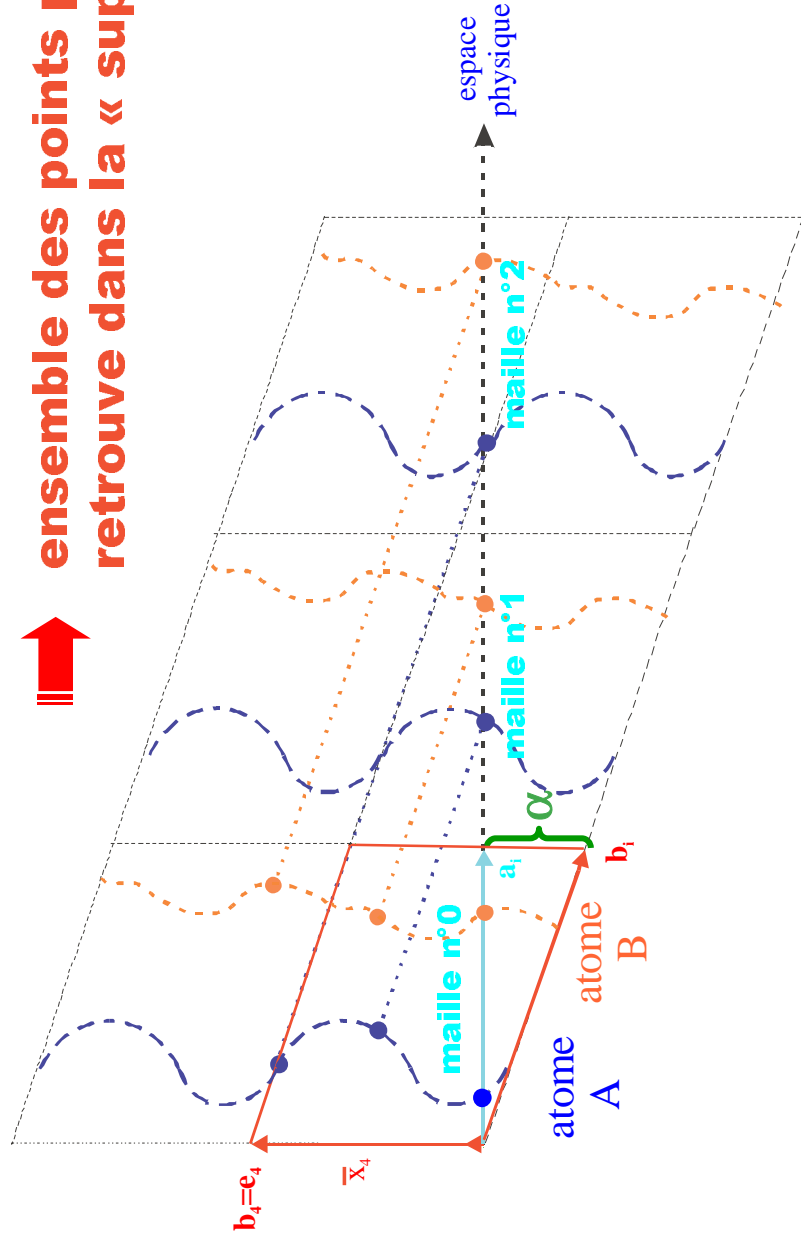
Facteur de structure généralisé :

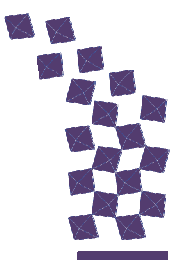
$$\begin{aligned} F(\vec{s}) &= \int d\vec{x}_4 \sum_j f_j e^{2i\pi \vec{s} \cdot \vec{r}_j} \\ &= \sum_j f_j e^{2i\pi \vec{s}_0 \cdot \vec{r}_{0,j}} \int d\vec{x}_4 e^{2i\pi (\vec{s} \cdot \vec{r}_j (\vec{x}_4) + m\vec{x}_4)} \end{aligned}$$

Phase modulée « 3+1D »

- 2 atomes
- $q^* = \alpha a^*$
- structure du « super cristal »

⇒ ensemble des points physiques se retrouve dans la « super maille » origine





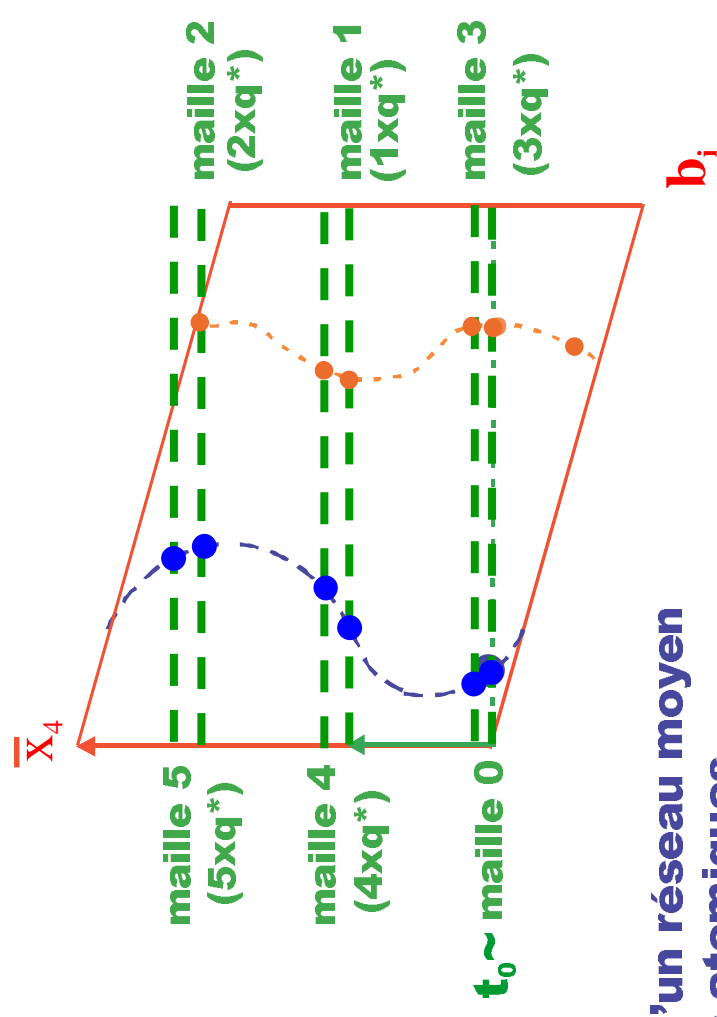
Structure du « super cristal » « 3+1D »

Cordes atomiques (x_0, y_0, z_0, \vec{U})



Structure du cristal réel

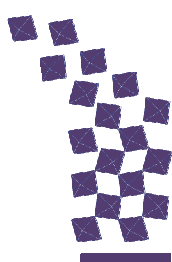
**Position (x, y, z) dans la
maille réelle n° 0 1 2 3 4 5 ...**



**Rque : phase modulée perturbation d'un réseau moyen
perturbation**

**« cordes ondulées »
lacunes**

« cordes à nœuds »



Introduction

« Guide du routard » des modulations (cas « 3+1 » D)

- **phase modulée ?**
- **super espace, super cristal ??**
- **le cristal réel !**

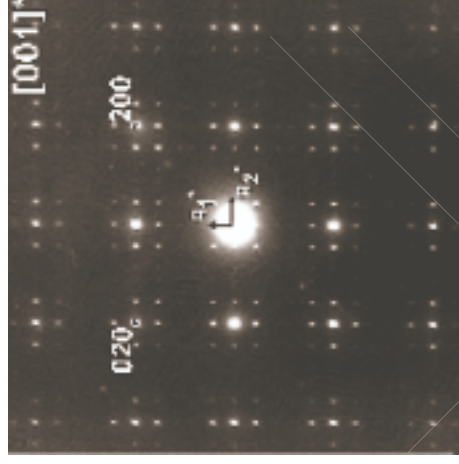
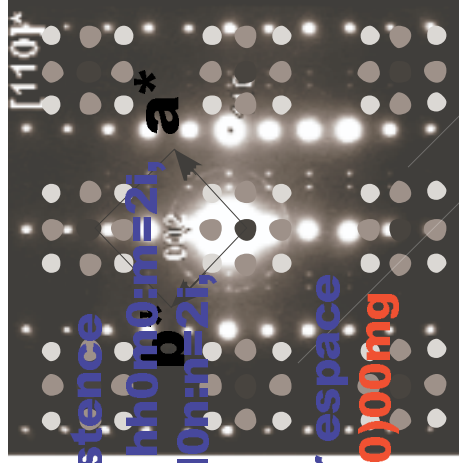
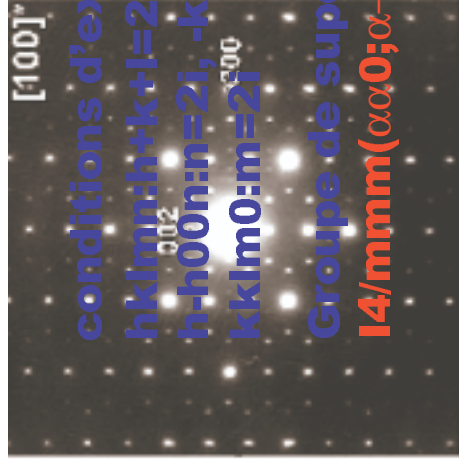
Détermination structurale

- **Diffraction électronique : la symétrie**
- **Diffraction des neutrons : l'affinement**

Analyse des résultats

Conclusion

Diffraction électronique ➔ **qualité de l'échantillon (homogénéité)**
➔ **symétrie** | **vision globale du réseau réciproque**
position des réflexions
conditions d'existence



q_1 et q_2 sont reliés par l'axe 4
 $q_1 = 0.22a^* + 0.22b^*$
 $q_2 = 0.22a^* - 0.22b^*$

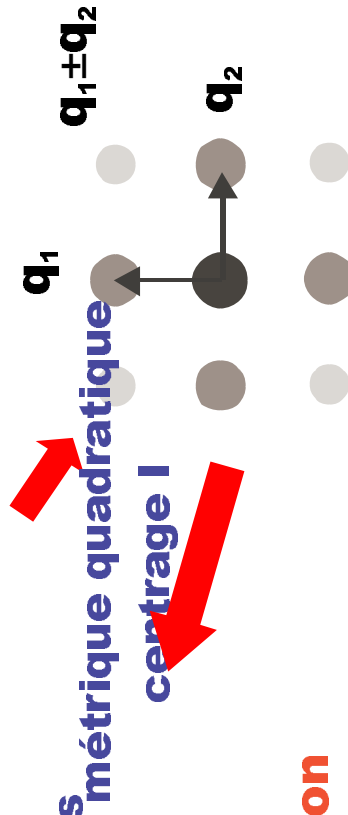
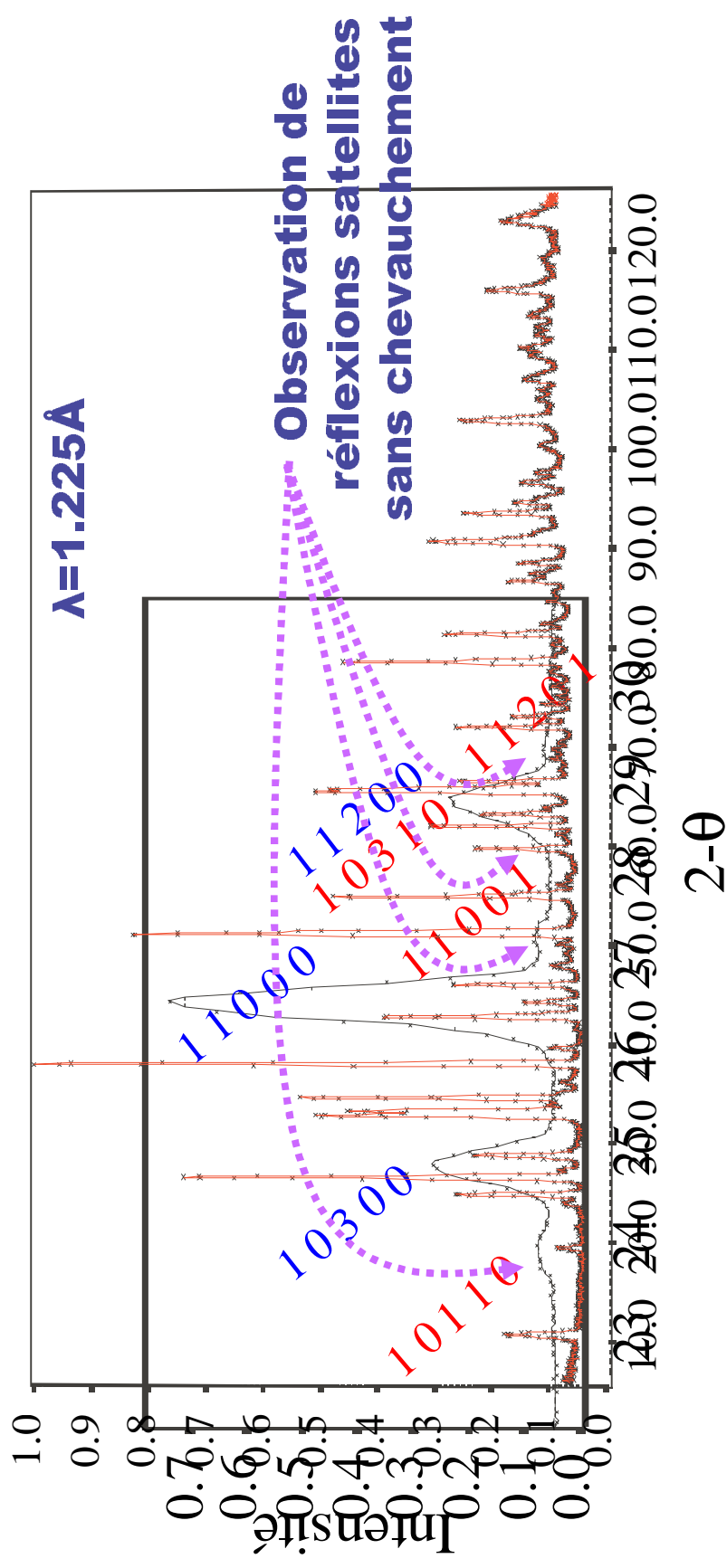
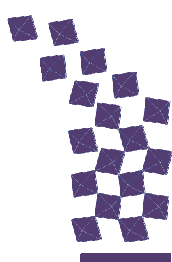


Diagramme de diffraction des neutrons (3T2, Françoise Bourée, LLB)



Réflexions satellites du deuxième ordre non observées

~~h₂k₂l₂, h₂k₂0, h₂l₂0~~



Structure moyenne

2 sites oxygène **→** 1 site occupé à 75%
facteurs d'accord : $R=5.6\%$ $R_p=7.8$ $R_w p=10.8\%$

Formalisme des « super espaces » : approche 5D

**Paramètres de modulation développés que jusqu'à l'ordre 1
(satellites d'ordre 2 non observés)**

$$P = \sum A_{1,0} \sin 2\pi \bar{x}_4 + \sum B_{1,0} \cos 2\pi \bar{x}_4 \\ + \sum A_{0,1} \sin 2\pi \bar{x}_5 + \sum B_{0,1} \cos 2\pi \bar{x}_5$$
$$u_x = \sum A_{1,0} \sin 2\pi p\bar{x}_4 + \sum B_{1,0} \cos 2\pi p\bar{x}_4 \\ + \sum A_{0,1} \sin 2\pi p\bar{x}_5 + \sum B_{0,1} \cos 2\pi p\bar{x}_5 +$$

**écarts à l'occupation
moyenne**

**déplacements atomiques
selon x,y,z**

traitement avec Jana2000, Petricek, Dusek & Palatinus

	OCC	X	Y	Z
<>	1/2 / 1/2	0	0	0.357(1)
S _{1,0}		0.0256(8)	-0.0256(8)	
C _{1,0}				
S _{0,1}		0.0256(8)	0.0256(8)	
C _{0,1}				

La/Sr

Nbre de paramètres affinables

2 +1 +2 +3

=8

**+9 ADP
=17**

modèle contraint par la symétrie 5D

Introduction d'une modulation d'occupation sur le site O lacunaire

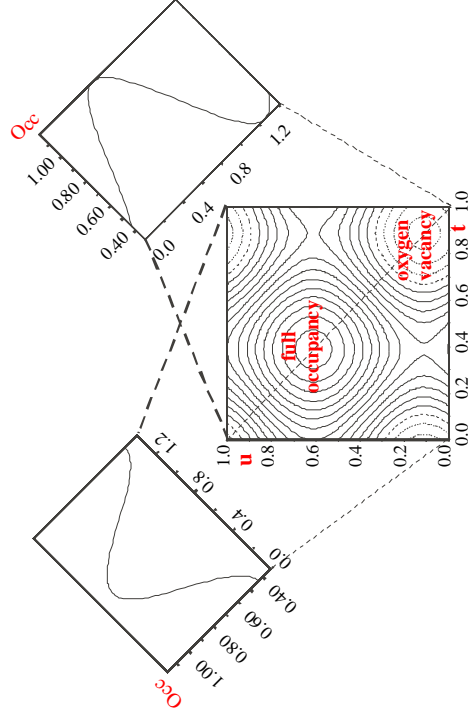
→ perturbation principale

mise en ordre des lacunes d'oxygène

Introduction de déplacements atomiques

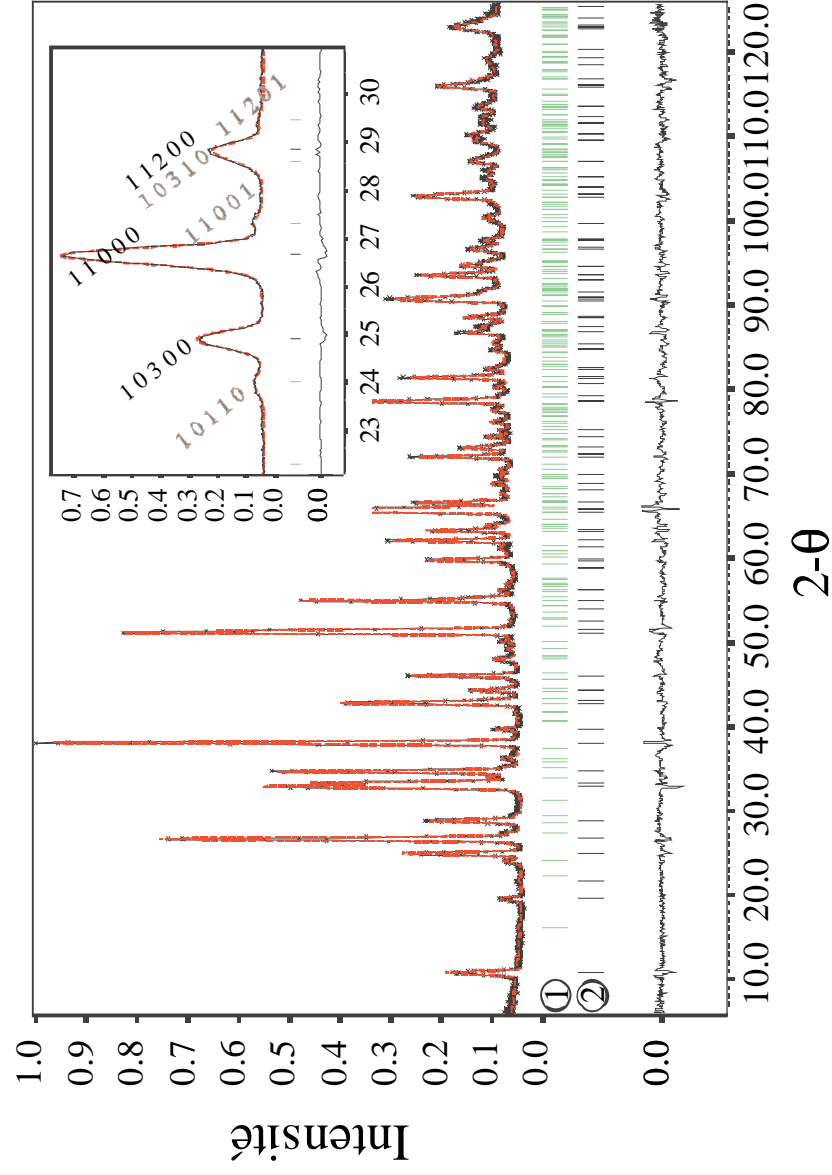
→ perturbation secondaire

faibles déplacements \perp c (~0.1Å)



Facteurs d'accord :
 $R_p = 4.5\%$, $R_{wp} = 5.8\%$
 $R_G = 3.3\%$
 $R_0 = 2.3\%$
 $R_1 = 5.2\%$

Remarque
 modèle approximant
 grande maille
 ($5a_p, 5a_p, 13$) :
 Plus de 100 atomes
 indépendants



Introduction

« Guide du routard » des modulations (cas « 3+1 » D)

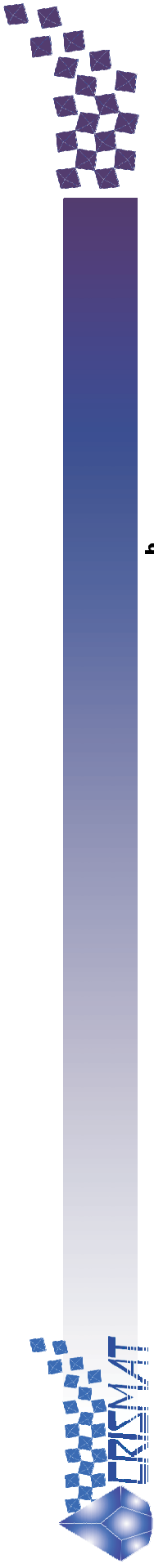
- **phase modulée ?**
- **super espace, super cristal ??**
- **le cristal réel !**

Détermination structurale

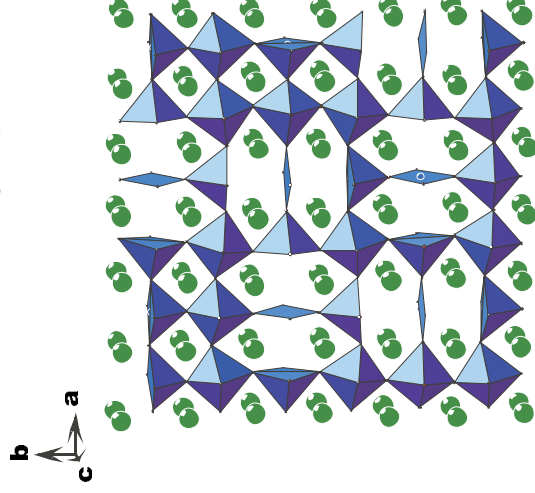
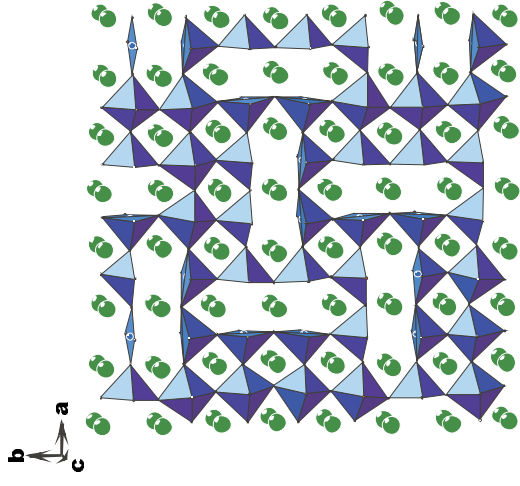
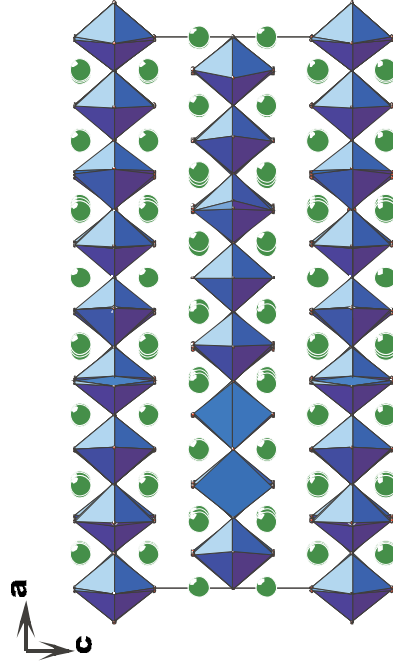
- **Diffraction électronique : la symétrie**
- **Diffraction des neutrons : l'affinement**

Analyse des résultats

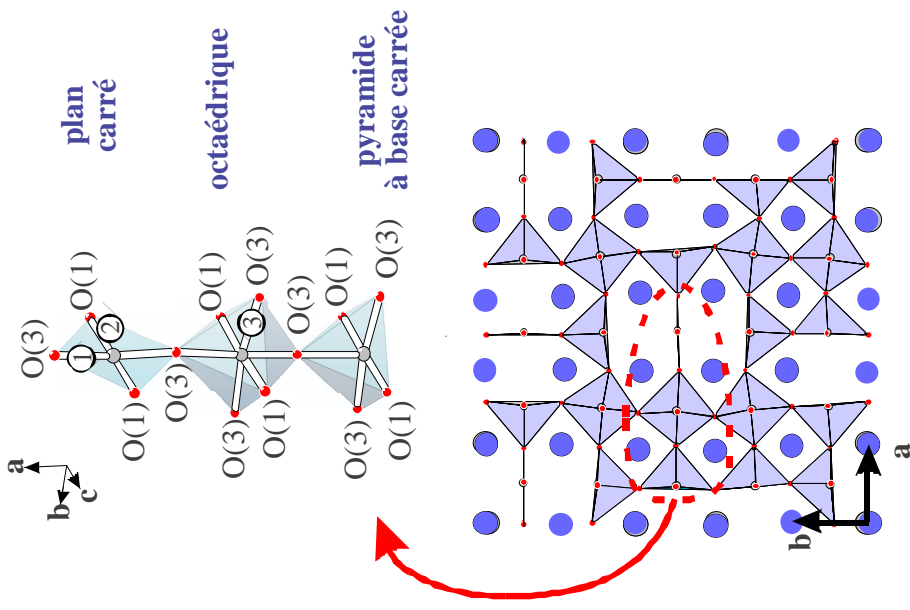
Conclusion



**distribution des lacunes d'oxygène
dans les différents feuillets**



↑ génération de cavités perovskites simples, doubles ou triples



● **3 types d'environnements Cu observés**

● **faibles distorsions des polyèdres
faibles « tilt » des polyèdres**

● **pas de mise en ordre La/Sr**



Introduction

« Guide du routard » des modulations (cas « 3+1 » D)

- **phase modulée ?**
- **super espace, super cristal ??**
- **le cristal réel !**

Détermination structurale

- **Diffraction électronique : la symétrie**
- **Diffraction des neutrons : l'affinement**

Analyse des résultats

Conclusion



- ↑ **Complémentarité des techniques d'analyse :**
 - **ED** → **symétrie**
 - **caractérisation de la modulation**
- **ND affinement structural**
- ↑ **mise en évidence d'un ordre des lacunes d'oxygène**
 - **différents environnements Cu observés (plan carré, octaédrique, pyramidal à base carrée)**
- ↑ **Formalisme des «super espaces» : amélioration de la convergence par une simplification des modèles**
- ↑ **Études systématiques pour différents taux d'oxygène en utilisant le formalisme des « super espaces »**
- ↑ **Unification des modèles de mise en ordre dans les phases $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{4-\delta}$**