



HAL
open science

Un nouvel oxyde mixte de cobalt

Martine Coutanceau

► **To cite this version:**

Martine Coutanceau. Un nouvel oxyde mixte de cobalt : $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$. Matériaux. Université de Bordeaux I, 1996. Français. NNT : 1996BOR10701 . tel-00007501

HAL Id: tel-00007501

<https://theses.hal.science/tel-00007501>

Submitted on 24 Nov 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 1631

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Martine COUTANCEAU**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

UN NOUVEL OXYDE MIXTE DE COBALT :

TlSr₂CoO₅

Soutenu le 10 décembre 1996

Après avis de MM. : **C. Michel**

Rapporteurs

P. Simon

Devant la commission d'examen formée de MM. :

- **M. Pouchard**, Professeur

Président

- **H. Dexpert**, Directeur de Recherche au CNRS

Examineurs

- **J. P. Doumerc**, Directeur de Recherche au CNRS

- **J. Etourneau**, Professeur

- **C. Michel**, Professeur

- **P. Simon**, Chargé de recherche au CNRS

797222

289147

Ce travail a été réalisé à l'Institut de la Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux.

Toute ma reconnaissance s'adresse à Mr le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur de l'Institut de la Chimie et de la Matière Condensée de Bordeaux, pour l'accueil qu'il m'a réservé et l'honneur qu'il m'a fait en participant au Jury de thèse.

Mr le Professeur M. POUCHARD a suivi ce travail en me faisant profiter de ses grandes compétences et sa culture scientifique. Pour m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de thèse, qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mr. C. MICHEL, Professeur à l'Université de Caen et Mr. P. SIMON, chargé de recherche au CNRS au Centre de Recherches sur la Physique des Hautes Températures d'Orléans m'ont fait l'honneur de juger ce travail et de participer au Jury de thèse. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude.

Mr. H. DEXPERT, Directeur de Recherche au CNRS à l'Université d'Orsay, a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de le juger et de participer au Jury de thèse.

Mr. J.P. DOUMERC, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé ce travail. Son expérience dans le domaine des propriétés de transport m'a été précieuse.

J'adresse ma sincère reconnaissance à A. WATTIAUX, Ingénieur de recherche au CNRS pour les nombreuses discussions scientifiques durant ces trois années. Son esprit critique et ses connaissances m'ont souvent aidée à surmonter les problèmes de chimie.

Mr. le professeur P. GRAVEREAU a contribué avec beaucoup d'efficacité à l'étude cristallographique de ce travail. J'ai apprécié sa gentillesse, sa disponibilité et ses grandes compétences.

Mr. A. DEMOURGUES, chargé de recherche au CNRS, a participé à la réalisation de ce travail et m'a permis de réaliser toute l'étude de diffraction X à haute résolution ainsi que l'étude d'absorption X. Je le remercie vivement. Je suis très reconnaissante de l'aide apportée par E. Elkaim et F. Vilain du LURE.

A. VILLESUZANNE, Chargé de Recherche au CNRS m'a fait profiter de sa grande compétence dans la très complexe théorie des bandes. Je le remercie pour l'ensemble de son aide.

J'adresse ma sincère reconnaissance à J. M. BASSAT qui m'a permis de collaborer avec P. Simon dans l'étude RPE, à L. FOURNES pour l'étude par spectroscopie Mössbauer, à J. C. GRENIER pour les mesures magnétiques et l'étude en MET, à M. MENETRIER pour l'étude RMN, à J. DARRIET et F. WEILL pour les discussions scientifiques sur les "4 dimensions".

Je suis très reconnaissante de l'aide apportée par les techniciens et chercheurs du laboratoire, et particulièrement par P. Durand, F. Castex, J. P. Cazorla, M. Dupeyron, E. Marquestaut, L. Trut qui nous a quitté au cours de l'année 1996.

Ma reconnaissance ne saurait être complète sans remercier Amélie, Bruno, Corine, Fabrice, Nicolas, Patricia, Thierry et Stéphane.

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| I. CHOIX DE LA METHODE DE PREPARATION DE $TiSr_2CoO_5$. | 4 |
| I.1. Généralités. | 5 |
| I.2. Techniques utilisées. | 6 |
| I.3. Choix des paramètres physiques. | 7 |
| II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE $TiSr_2CoO_5$. | 12 |
| II.1. Etude radiocristallographique et analyse chimique. | 13 |
| II.1.1. Etude radiocristallographique. | 13 |
| II.1.2. Analyse chimique. | 19 |
| II.1.3. Conclusion. | 20 |
| II.2. Propriétés structurales. | 21 |
| II.2.1. Etude de la phase haute température. (T1) | 21 |
| II.2.1.1. Etude par microscopie électronique à transmission. | 21 |
| II.2.1.2. Affinement de la structure. | 23 |
| II.2.2. Etude de la phase basse température (T2). | 27 |
| II.2.2.1. Etude par microscopie électronique à transmission : observations. | 27 |
| II.2.2.2. Comment traiter une structure modulée? | 35 |
| a) Le rayonnement synchrotron. | 37 |
| b) Indexation du diagramme de rayons X avec 4 indices à 100K. | 38 |
| c) La surstructure : détermination de la maille. | 39 |
| d) La surstructure : affinement de la structure. | 43 |

| | | |
|---------------|---|-----------|
| II.3. | Etude de l'environnement atomique local du cobalt : EXAFS. | 54 |
| II.3.1. | Généralités. | 54 |
| II.3.2. | Etude EXAFS à T=330K. | 55 |
| II.3.3. | Etude EXAFS en fonction de la température. | 60 |
| II.3.4. | Conclusion. | 67 |
| II.4. | Conclusion du chapitre II. | 68 |
| III. | PROPRIETES ELECTRONIQUES DE $TiSr_2CoO_5$. | 73 |
| III.1. | Etude au seuil K du cobalt : XANES. | 74 |
| III.1.1. | Généralités. | 74 |
| III.1.2. | Résultats expérimentaux. | 78 |
| III.1.3. | Conclusion. | 83 |
| III.2. | Propriétés de transport et propriétés magnétiques. | 84 |
| III.2.1. | Mesure de conductivité et de pouvoir thermoélectrique. | 84 |
| III.2.2. | Mesure de susceptibilité. | 87 |
| III.2.3. | Etude par RMN. | 92 |
| III.2.3. | Calcul de structures de bandes. | 94 |
| III.3. | Discussion. | 99 |

| | |
|---|------------|
| IV. PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DE Sr₂Tl₂O₅. | 108 |
| IV.1. Préparation | 109 |
| IV.2. Analyse chimique. | 109 |
| IV.2.1. Dosage du thallium trivalent. | 109 |
| IV.2.2. Microsonde de Castaing. | 109 |
| IV.3. Etude par microscopie électronique à transmission. | 110 |
| IV.3.1 Affinement de la structure- Choix du groupe d'espace. | 110 |
| IV.3.2. Résultats. | 110 |
| IV.3.3. Distances atomiques. Comparaison avec Ca ₂ Tl ₂ O ₅ . | 113 |
| CONCLUSION GENERALE | 119 |
| | |
| ANNEXE A : LES TRANSITIONS DE SPIN. | 122 |
| ANNEXE B : TECHNIQUES EXPERIMENTALES. | 129 |

INTRODUCTION

GENERALE

1986 est une date essentielle dans la course mondiale à la supraconductivité : Bednorz et Müller mettent en effet en évidence une température de transition supraconductrice de 23K dans le composé $(\text{LaBa})_2\text{CuO}_4$. Très rapidement leurs travaux donnent naissance à de nombreuses familles d'oxydes supraconducteurs : citons, Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O ou Hg-Ba-Ca-Cu-O. Parmi eux, la famille des cuprates de thallium présente une diversité étonnante dans ses compositions et ses propriétés électroniques et structurales. De nombreux progrès sont ainsi réalisés mais la complexité du phénomène de la supraconductivité est loin d'être comprise. Les propriétés de transport des cuprates dans leur état « normal » sont notamment mal expliquées. Une manière astucieuse d'apporter quelques éléments de réponse à ces questions, consiste à substituer un autre élément de transition au cuivre.

C'est dans cet esprit que nous avons porté notre attention sur un oxyde de cobalt de structure apparentée à celle des cuprates supraconducteurs dits du type « 1201 » - chaque chiffre représente la place et la stoechiométrie de l'élément chimique dans la formule. La forte élongation du site octaédrique occupé par l'élément de transition laissait en outre prévoir des configurations électroniques originales pour l'ion Co^{3+} .

Les quatre premiers chapitres ont pour objectif l'étude et la caractérisation du composé de formulation $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$. Le premier, après une étude bibliographique des conditions de préparation des cuprates de thallium de type 1201, concerne l'élaboration de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

Dans le deuxième chapitre est abordée la caractérisation chimique et cristallographique du composé. Nous mettrons ainsi en évidence un changement structural au voisinage de la température ambiante. Il est étudié par microscopie électronique, diffraction des rayons X et EXAFS au seuil K du cobalt.

Le troisième chapitre décrit les propriétés électroniques du composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$: nous y présenterons une étude XANES au seuil K du cobalt, ainsi qu'une étude des propriétés magnétiques et électriques.

Sur la base des résultats présentés nous discuterons enfin de la nature de la configuration électronique du cobalt dans $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ et de la transition isolant-métal observée au voisinage de la température ambiante.

Au cours de ces travaux, nous avons également découvert un composé de formulation $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$. Dans un quatrième chapitre nous en décrirons la préparation et la caractérisation structurale.

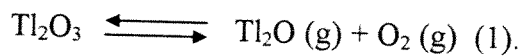
CHAPITRE I
CHOIX DE LA METHODE DE PREPARATION
DE $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$

I. CHOIX DE LA METHODE DE PREPARATION DE $TlSr_2CoO_5$

I.1. Généralités.

Depuis la découverte en 1986 de la supraconductivité à température critique élevée dans les oxydes, les cuprates de thallium ont fait l'objet de nombreuses études. Tous les travaux ont montré la grande difficulté d'obtenir des composés purs, tout particulièrement lorsqu'il s'agit des matériaux à monocouche de thallium [1, 2, 3]. Une raison essentielle permet d'expliquer ces difficultés : la grande volatilité de l'oxyde de thallium Tl_2O .

L'oxyde de thallium le plus utilisé est Tl_2O_3 mais il présente l'inconvénient de se décomposer dès $530^\circ C$, sous une pression partielle d'oxygène inférieure à 0,01 atmosphère, en oxygène et en monoxyde gazeux Tl_2O [4].



L'oxyde Tl_2O est extrêmement volatil et toxique.

Des données thermodynamiques peu précises relatives aux coefficients d'activité des différents composés en présence, rend difficile le calcul exact des pressions de vapeur. De nombreux travaux tels que ceux de Cubicciotti et al. [4] et Wahlbeck [5] ont été réalisés dans le but de mieux comprendre ces équilibres mais des divergences dans les résultats sont souvent observées. L'idéal serait, bien entendu, de réaliser les synthèses à des températures inférieures à $500^\circ C$ mais en général les températures nécessaires à la préparation des oxydes de thallium sont de l'ordre de $800^\circ C$ ou $950^\circ C$. Les pertes de thallium entraînent forcément une stœchiométrie différente de celle prévue initialement. Ce problème conduit naturellement à utiliser une enceinte close pour réaliser la synthèse ; les creusets sont de natures variées : alumine [3], or [6,7], nickel [2], platine ou silice [1]. La durée de réaction joue par ailleurs un rôle important : elle peut varier de quelques minutes [3, 8] à plusieurs heures [6]; les produits de départ peuvent être des peroxydes, des carbonates, des nitrates, des oxydes binaires ou encore des précurseurs choisis pour leur forte réactivité...

De plus, afin de limiter les pertes de thallium, une autre approche consiste à augmenter la pression d'oxygène ou même de Tl_2O pour déplacer l'équilibre (1) vers la gauche ; dans ce cas une certaine quantité de Tl_2O_3 est placée près de l'échantillon ou est introduite en excès dans la poudre de départ. Toutefois tous ces dispositifs ne permettent

pas de contrôler de façon très précise le nombre de moles de thallium réellement mises en jeu lors de la réaction. Il semble cependant que des tubes d'or aux parois très épaisses (>1mm) soient des enceintes réactionnelles intéressantes mais leur utilisation est bien entendu très coûteuse [9].

Enfin il faut aussi signaler l'existence de composés très stables aux températures de synthèse généralement utilisées qui sont par exemple $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$ ou BaCuO_2 dans le système Ba-Cu-O. De façon analogue, la formation de certaines phases parasites telles que $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ ou $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ est par conséquent attendue dans le cas du cobalt. A cela s'ajoutent SrTl_2O_4 et $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$, le premier étant stable à environ 600°C tandis que $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ se forme à plus haute température [10, 11, 12, 13].

I.2. Techniques utilisées.

Diverses conditions expérimentales ont été envisagées pour préparer $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$. Elles dérivent de celles mentionnées dans la littérature pour la préparation des cuprates Tl-1201 [13].

Une première méthode consiste à utiliser comme produits de départ les oxydes élémentaires Tl_2O_3 (99,99%), SrO (99,45%) et Co_3O_4 (99,5%) ; après les avoir finement broyés et mis sous forme de pastilles en atmosphère inerte, les échantillons sont placés dans un tube d'or de 5 mm de diamètre. La stœchiométrie en oxygène est assurée par la présence d'oxyde d'argent Ag_2O placé dans un petit tube de quartz au-dessus du tube d'or dont l'extrémité a été aplatie. L'ensemble est ensuite enfermé dans un tube de silice. Lors de la réaction l'oxyde d'argent se décompose entraînant une augmentation de la pression partielle d'oxygène dans le tube. Les meilleurs résultats ont été obtenus après un traitement thermique de 3h à 890°C sous une pression d'oxygène de 5 bars ; le traitement thermique est suivi d'une trempe à température ambiante. Cependant des impuretés en quantité notable sont révélées par l'examen des diffractogrammes de rayons X : ce sont des phases appartenant aux systèmes Sr-Co-O et Sr-Tl-O, notamment $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ très stable à des températures supérieures à 600°C . De plus des pertes de masse sont systématiquement observées ainsi qu'une attaque du tube de silice qui se recouvre d'une pellicule blanche ; ces inconvénients sont attribués à la volatilité de Tl_2O .

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons tenté d'utiliser un mélange des oxydes élémentaires Tl_2O_3 , Co_3O_4 et SrO plus réactifs. Des quantités calculées de Tl_2O_3 , Co et $SrCO_3$ sont dissoutes dans de l'acide nitrique dilué. On ajoute ensuite de l'acide citrique. Après évaporation, au cours de laquelle une combustion a lieu, une poudre très fine constituée de Tl_2O_3 , Co_3O_4 et $SrCO_3$ (SrO se carbonatant à l'air) est obtenue [14]. Ce mélange est ensuite porté à $500^\circ C$, mais malgré des broyages et recuits successifs, la phase 1201 ne se forme pas. L'utilisation d'un tube scellé, que nécessiterait un traitement à des températures supérieures à $500^\circ C$ à cause de la volatilité de Tl_2O , est impossible du fait de la présence de $SrCO_3$.

La voie de synthèse finalement adoptée consiste à utiliser un précurseur suffisamment réactif comme produit de départ : $Sr_6Co_5O_{15}$ a été choisi. Les oxydes de cobalt et de strontium $SrCoO_3$ et $Sr_2Co_2O_{4.96}$ (brownmillerite) n'ont pas été retenus pour les raisons suivantes : la synthèse de $SrCoO_3$ nécessite en effet des hautes pressions d'oxygène [15] tandis que la brownmillerite est difficile à obtenir sans traces de Co_3O_4 et $Sr_6Co_5O_{15}$ [16]; une poudre très fine et très réactive de composition $Sr_6Co_5O_{15}$ est obtenue par décomposition d'un mélange de nitrates et de citrates suivi d'un recuit de 15 jours à $700^\circ C$. La teneur en oxygène a été déterminée par un dosage iodométrique.

Des quantités stoechiométriques de $Sr_6Co_5O_{15}$, Tl_2O_3 et SrO , sont intimement mélangées et broyées sous atmosphère inerte. Le mélange obtenu est mis sous forme de pastilles. Le traitement thermique est réalisé dans un tube scellé d'or.

I.3. Choix des paramètres physiques.

Nous avons fait varier la température et les durées des traitements thermiques, les conditions de refroidissement ainsi que la quantité de Tl_2O_3 mis en excès. Toutes les expériences décrites se font avec introduction à chaud des pastilles dans le four. Une montée progressive en température semble favoriser en effet la décomposition de Tl_2O_3 et la volatilisation de Tl_2O . Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.1.

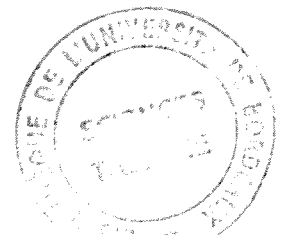
Tableau I.1 : Conditions de préparation de $TlSr_2CoO_5$. $\Delta m/m$ est la variation de masse relative du tube d'or. Les traitements thermiques ont été effectués en tube d'or scellé et sont suivis d'une trempe.

| Numéro de l'échantillon | Produits de départ | Température | Durée des traitements | $\Delta m/m$ | Commentaires |
|-------------------------|--|-------------|-----------------------|--------------|---|
| Co60 | $Sr_6Co_5O_{15}+$ | 500°C | 2×24h | 0 | formation de $Sr_6Co_5O_{15} + SrTi_2O_4 + Sr_4Ti_2O_7$; absence de phase 1201. |
| | Tl_2O_3+ SrO | 700°C | recuits de 24h | <0 | formation de la phase 1201 un recuit la fait disparaître et $Sr_4Ti_2O_7 \nearrow$ |
| Co62 | // | 890°C | ½ h | -4% | phase 1201 majoritaire + $Sr_4Ti_2O_7$ tube d'or très gonflé |
| Co30-41-61 | // | 890°C | 3h | -4% | phase 1201 majoritaire + peu d'impuretés ($Sr_4Ti_2O_7 + Sr_6Co_5O_{15}$) |
| Co57 | // + excès de Tl_2O_3 placé à coté | 890°C | 3h | -5% | tube très gonflé |
| Co44 | // + excès de Tl_2O_3 dans la poudre | 890°C | 3h | -10% | phase 1201 majoritaire + peu d'impuretés ($Sr_4Ti_2O_7 + Sr_6Co_5O_{15}$) |

L'ensemble de ces expériences permet de tirer les conclusions suivantes :

- des traitements thermiques courts à des températures supérieures à 800°C suivis d'un refroidissement rapide sont nécessaires pour minimiser la concentration en impuretés,
- $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ fait partie des impuretés rencontrées ; ce composé semble réagir difficilement une fois formé ; $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ ne disparaît pas totalement,
- un excès de Tl_2O_3 qu'il soit mélangé à la poudre de départ ou non n'améliore pas les résultats,
- une déformation importante et une perte de masse du tube d'or sont systématiquement observées ; une fine pellicule blanche se forme également sur le tube de silice qui sert de protection. Des expériences répétées affaiblissent énormément les parois du tube d'or et conduisent finalement à une perforation.

Remarque : Toutes les caractérisations présentées dans les chapitres suivants ont été principalement réalisées sur deux échantillons N°30 et 41. Les comportements décrits ont cependant été observés sur des échantillons présentant des taux d'impuretés plus élevés.



BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] **R. Beyers, S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, G. Gorman, T. C. Huang, S. La Placa**
Appl. Phys. Lett. 53(5), 432 (1988).
- [2] **I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer**
Physica C 175, 183 (1991).
- [3] **H. C. Ku, M. F. Tai, J. B. Shi, M. J. Shieh, S. W. Hsu, G. H. Hwang, D.C. Ling, T. J. Watson, T. Y. Lin**
Jpn. J. Appl. Phys. 28, L923 (1989).
- [4] **D. Cubicciotti, F. J. Keneshea**
J. Phys. Chem. 71, 808 (1967).
- [5] **P. G. Wahlbeck, R. R. Richards, D. L. Meyers**
J. Chem. Phys. 95, 9122 (1991).
- [6] **A. K. Ganguli, M. A. Subramanian**
J. Solid State Chem. 93, 250 (1991).
- [7] **E. Ohshima, M. Kikuchi, N. Ohnishi, Y. Morii, S. Funahashi, Y. Syono**
Physica C 221, 261 (1994).
- [8] **J. S. Kim, J. S. Swinnea, H. Steinfink**
J. Less-Common Met. 156, 347 (1989).
- [9] **M. A. Subramanian**
Communication privée.

- [10] **C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, S. Li, M. Greaney, S. Fine, J. Potenza, M. Greenblatt**
Mat. Res. Bull., 26, 123 (1991).
- [11] **V. R. V. Schenck, Kk. Müller-Buschbaum**
Z. Anorg. Allg. Chem. 396, 113 (1973).
- [12] **M. H. Pan, M. Greenblatt**
Physica C184, 235 (1991).
- [13] **E. Ruckenstein, N. L. Wu**
p. 119, "Synthesis of Tl-Based High-Tc Superconductive Oxides"
Ed. A. M. Hermann, J. V. Yakhmi (1993).
- [14] **M. D. C. Carvalho, F. M. A. Costa, I. D. S. Pereira, A. Wattiaux, J. M. Bassat, J. C. Grenier, M. Pouchard**
J. Mat. Chem (To be submitted)
- [15] **Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando**
Z. Anorg. Allg. Chem. 540, 259 (1986).
- [16] **P. Bezdicka**
Thèse, Université de Bordeaux I (1993).

CHAPITRE II :
CARACTERISATIONS
PHYSICO-CHIMIQUES DE
TlSr₂CoO₅

II. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

II.1. Etude radiocristallographique et analyse chimique.

II.1.1. Etude radiocristallographique.

Le composé de référence appartenant à la famille des oxydes supraconducteurs $\text{Tl}_m\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$ pour lequel $m=n=1$ est $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$ encore noté "1201". C'est un composé difficile à préparer, très instable et non supraconducteur ; la stoechiométrie en oxygène (O_5) impose en effet le degré d'oxydation +3 des atomes de cuivre. Ceci pourrait expliquer qu'il existe peu d'articles consacrés exclusivement à cette phase. Par ailleurs certains auteurs lui attribuent une symétrie quadratique avec un groupe d'espace $P4/mmm$ [3] et d'autres une symétrie orthorhombique ($Pmmm$) [1]. Un écart à la stœchiométrie en oxygène serait responsable de ces variations structurales, la phase de symétrie orthorhombique étant favorisée par l'apparition de défauts d'oxygène [2].

La figure II.1 présente un diffractogramme enregistré à température ambiante pour l'échantillon N°30 dont les conditions de préparation sont données au tableau I.1. Les raies relatives au précurseur $\text{Sr}_6\text{Co}_5\text{O}_{15}$ sont signalées par des ▲. Toutes les autres raies s'indexent avec une maille quadratique révélant une isotypie attendue avec le cuprate 1201 quadratique. Cependant un examen plus approfondi des raies de diffraction pour des angles 2θ supérieurs à 50° révèle la présence systématique d'épaulements signalés par des ↓ sur la figure II.2.

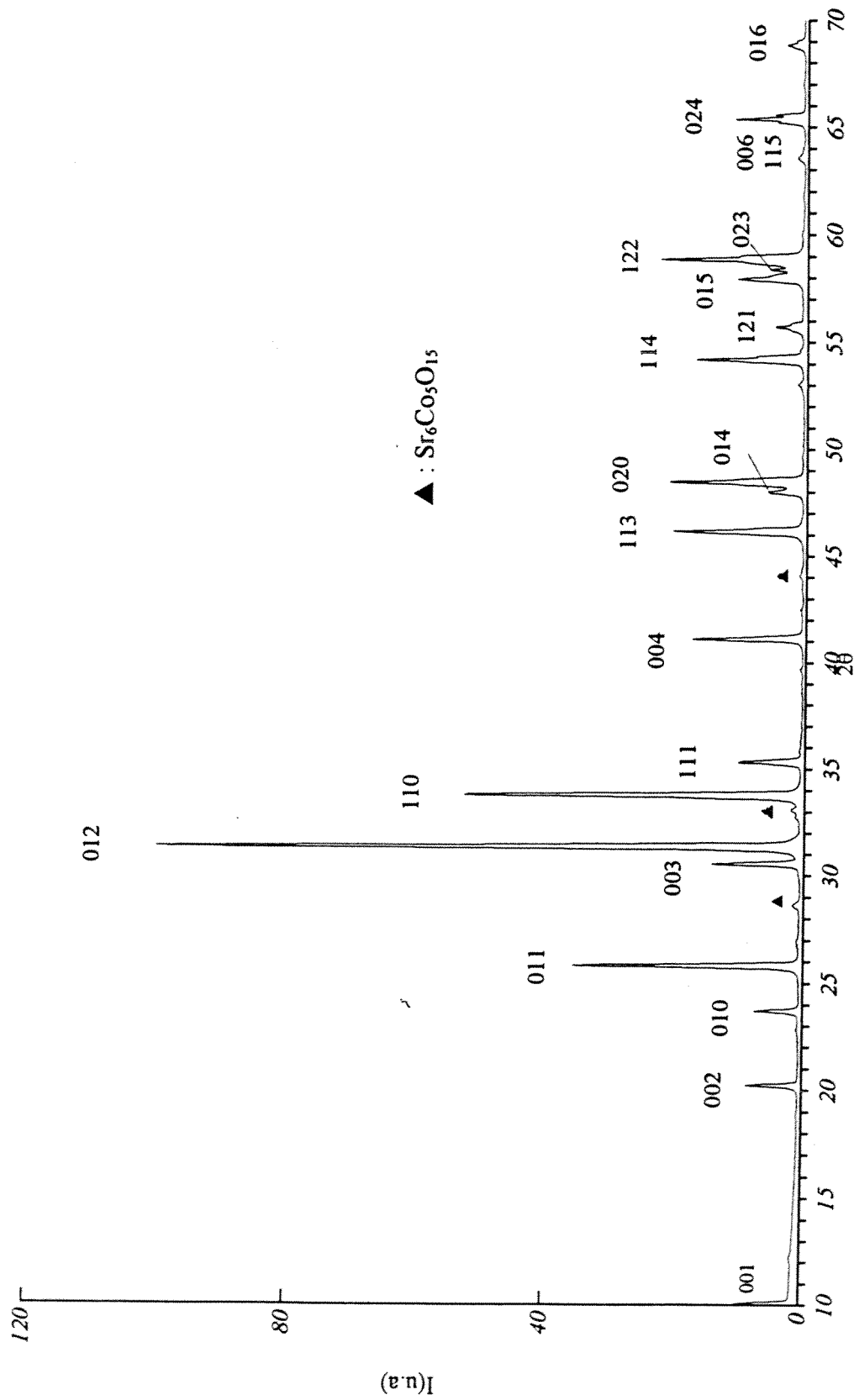


Figure II.1 : Spectre de diffraction des rayons X de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ enregistré à 300K.

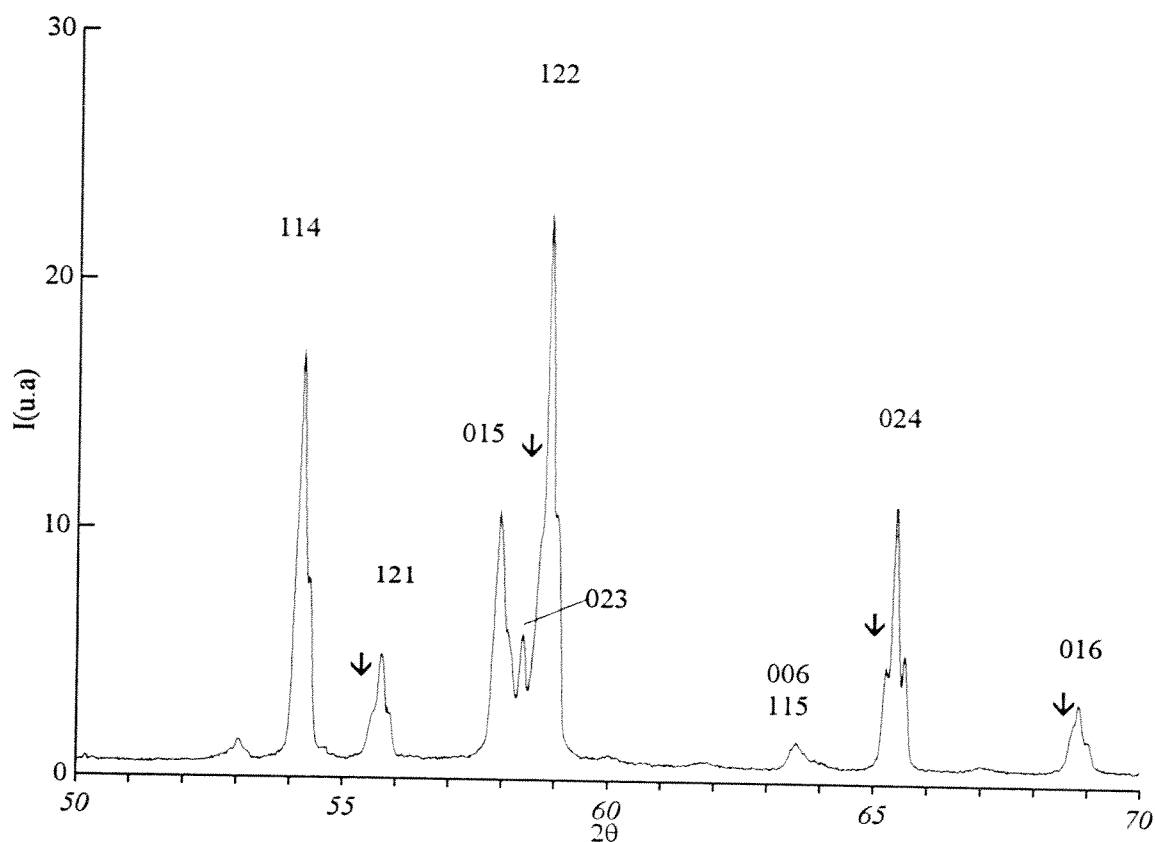


Figure II.2 : Représentation partielle du diffractogramme de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ à 300K ($50^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$).

Une étude de l'évolution en fonction de la température du diagramme de diffraction X a alors été entreprise. Les diffractogrammes enregistrés entre 56° et 66° , à des températures allant de 254K à 312K, sont représentés sur la figure II.3. L'évolution des raies montre que l'épaule évoqué précédemment est relatif à une deuxième phase qui peut être isolée pour une température inférieure à 260K. Entre 310K et 260K les deux phases coexistent et la figure II.3 montre bien comment l'une disparaît au profit de l'autre lorsque la température décroît. Aucune évolution des diffractogrammes n'a été observée entre 260K et 77K. Un autre phénomène remarquable est à noter : les diagrammes de diffraction X à 77K et 312K sont quasiment identiques, et ne diffèrent que par la présence de raies de très faible intensité à 77K qui ne peuvent pas être indexées avec une maille quadratique. Elles sont signalées par des étoiles sur la figure II.3. Elles suggèrent une légère distorsion ou une surstructure lorsque la température décroît.

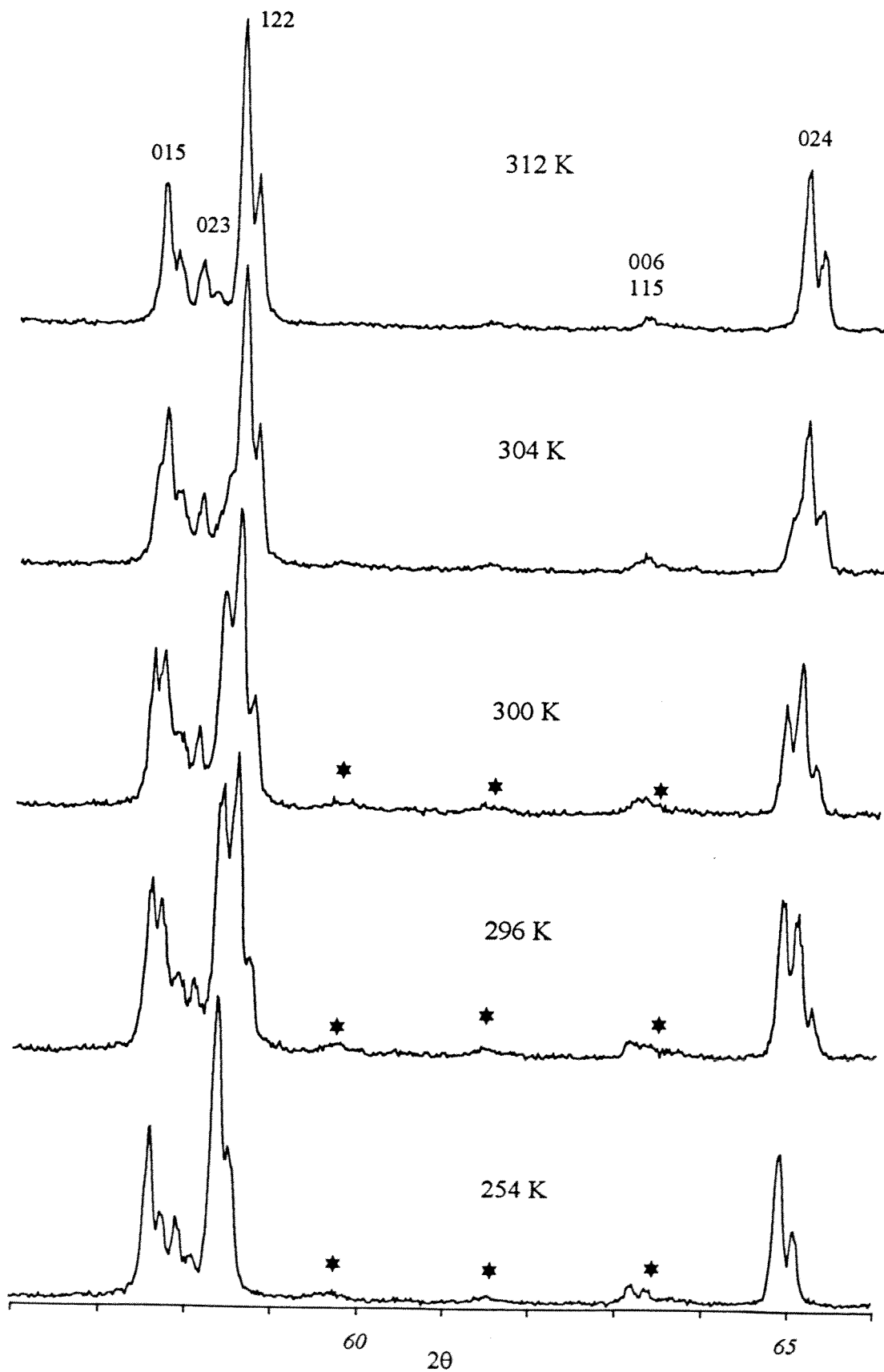


Figure II.3 : Spectres de diffraction des rayons X enregistrés entre 56° et 66° à différentes température de $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$.

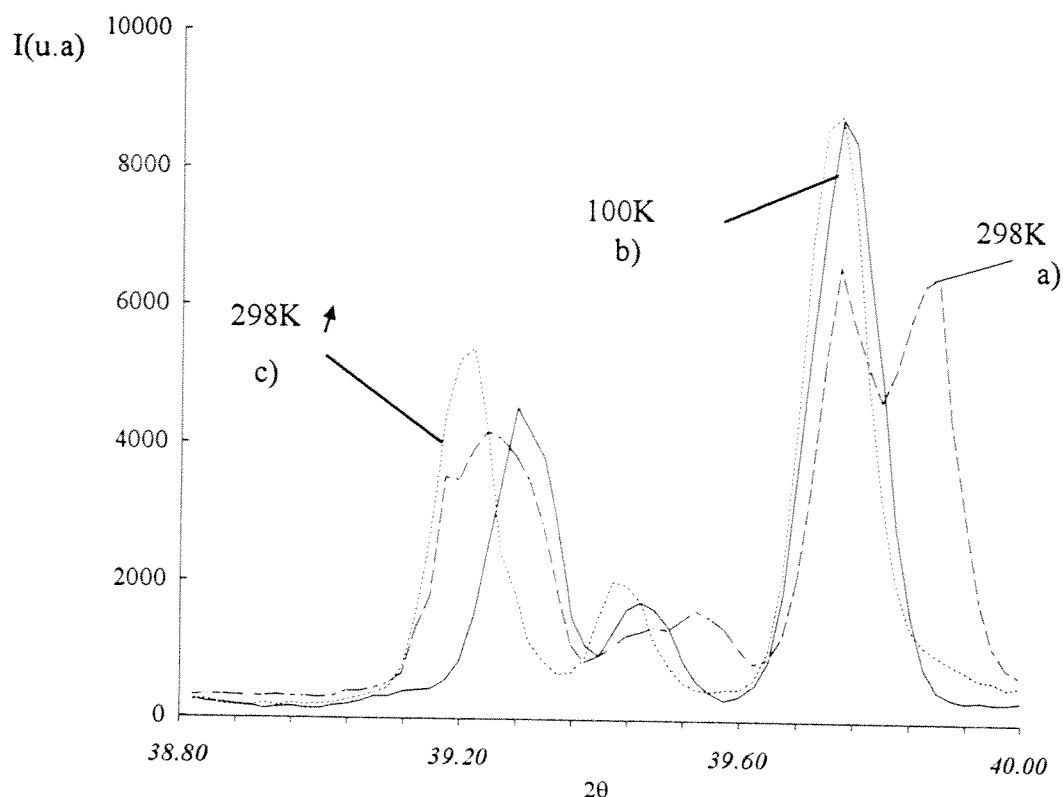


Figure II.4 : Représentation partielle des diagrammes de rayons X de $TlSr_2CoO_5$ à 298K et 100K.

La figure II.4 présente sur un petit domaine angulaire, l'évolution de quelques raies lors d'une variation de température. Le diffractogramme a) enregistré une première fois à 298K montre le dédoublement attendu relatif à la présence des deux phases en proportions égales. Le diffractogramme b) a ensuite été enregistré à 100K, température où la phase basse température est unique. Enfin le diffractogramme c) enregistré à nouveau à 298K ne comporte plus que les raies relatives à la phase basse température. Nous pouvons néanmoins remarquer dans le pied des raies l'apparition d'un épaulement caractérisant la phase haute température. Ainsi suivant l'histoire thermique de l'échantillon, le diffractogramme enregistré à la température ambiante pourra comporter des proportions différentes des deux phases. Tout ceci est caractéristique d'une hystérésis importante.

Dans une première étape, nous pouvons étudier l'évolution des paramètres en fonction de la température en considérant une maille quadratique pour la phase basse température ; cette approche sera tout à fait justifiée dans les prochains paragraphes. La figure II.5 montre l'évolution des paramètres a et c en fonction de la température.

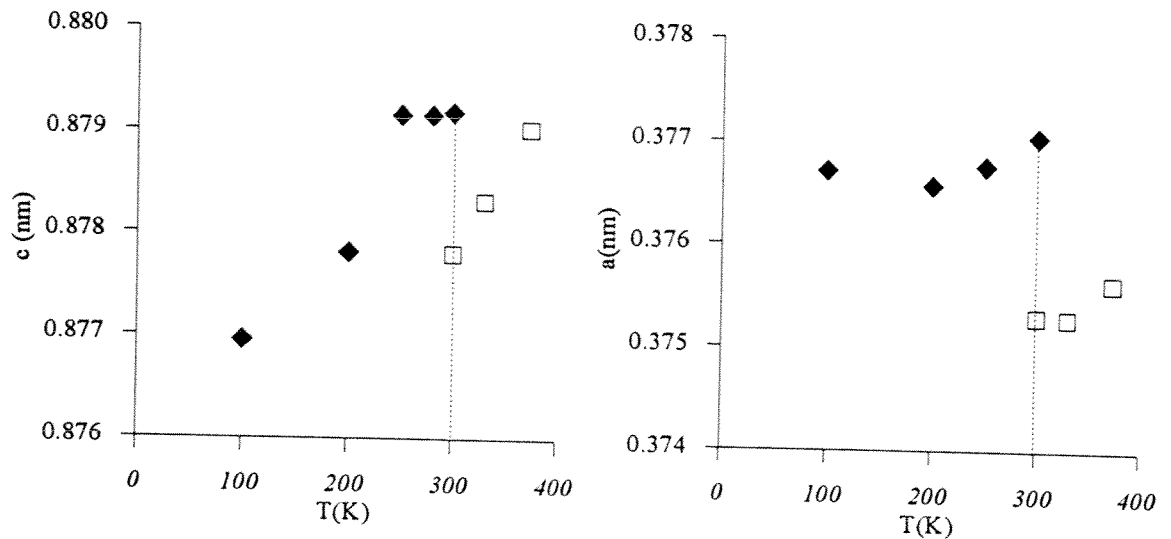


Figure II.5 : Evolution des paramètres de maille de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ en fonction de la température (◆ : phase basse température, □ : phase haute température).

A 300K les paramètres a et c de la phase haute température sont nettement inférieurs aux paramètres de la phase basse température ; les volumes de maille sont $V_{\text{BT}} = 0,1240 \text{ nm}^3$ et $V_{\text{HT}} = 0,1236 \text{ nm}^3$. Une contraction de la maille de 0,3% a donc lieu lorsque la température varie de 250K à 310K.

Nous avons donc mis en évidence une transition de phase pour le composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ au voisinage de la température ambiante.

Il faut noter la parfaite réversibilité en fonction de la température des mesures de conductivité électrique et de susceptibilité magnétique réalisées sous hélium, du moins en dehors de l'intervalle de température [270K-310K] où les phénomènes observés y sont en effet plus complexes et seront développés dans les paragraphes suivants. Ceci semble démontrer que la transition n'implique pas de décomposition chimique et nous considérons par la suite que la composition des deux phases est donc identique.

La transition de phase a aussi été détectée par des mesures de chaleur spécifique. Une anomalie dans la variation de C_p en fonction de la température est en effet observée entre 250K et 315K (Figure II.6). Cette transition s'accompagne d'une variation d'entropie de $\Delta S = 4,94(3) \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il faut noter l'allure particulière de la courbe

entre 250K et 290K, une caractéristique que nous expliquerons dans le prochain chapitre.

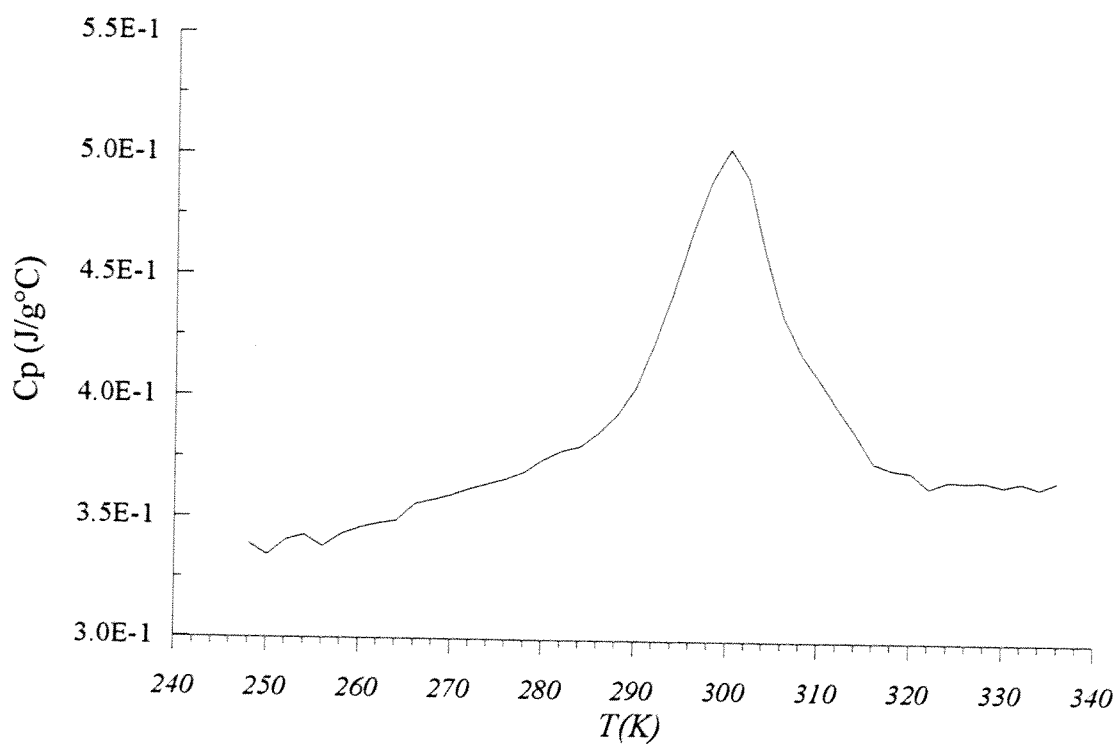


Figure II.6 : Mesure de chaleur spécifique relative au composé $TlSr_2CoO_5$.

II.1.2. Analyse chimique.

Les pertes de masse observées lors de la synthèse, associées à l'appauvrissement du matériau en thallium, ainsi que l'ajustement du taux d'oxygène nécessitent la détermination de la teneur en éléments majeurs et de leur degré d'oxydation.

Dans un premier temps les taux de thallium, strontium et cobalt ont été déterminés au Service Central d'Analyse du CNRS (SCA) sur l'échantillon N°30. Nous avons d'autre part utilisé le dosage iodométrique pour déterminer le degré d'oxydation du cobalt. Ce dosage a aussi permis la détermination du taux d'ions Tl^{3+} présents dans le matériau. La méthode utilisée est décrite dans l'annexe B. Les résultats des dosages sont rassemblés dans le tableau II.1. Nous y avons ajouté les pourcentages massiques théoriques attendus dans la cas de la formule stœchiométrique : $TlSr_2CoO_5$.

| | Tl% | Sr% | Co% | Co ³⁺ % | Co ⁴⁺ % |
|------------|-------------------------|-------|-------|--------------------|--------------------|
| SCA | 36,9 | 34,5 | 11,4 | | |
| Iodométrie | Tl ³⁺ : 35,3 | | 11,4 | 10,8 | 0,6 |
| Théorique | 39,41 | 33,79 | 11,36 | 11,36 | 0 |

Tableau II.1 : Analyse chimique du composé TlSr₂CoO₅.

Ces deux dosages mettent en évidence un rapport Sr/Co pratiquement égal à 2 et un déficit en thallium ce qui est conforme aux pertes de masse des tubes réactionnels ainsi qu'aux travaux antérieurs sur les cuprates de thallium [2]. Ainsi la formule générale du matériau peut s'écrire : Tl_{1-α}Sr₂CoO_{5-δ}.

Le dosage iodométrique a permis de déterminer le taux d'ions Co⁴⁺ dans l'échantillon N°30 qui peut ainsi être formulé : Tl_{0,93}Sr₂Co³⁺_{0,95}Co⁴⁺_{0,05}O_{4,90 (±0,02)}. La différence entre le taux de thallium total déterminé au SCA et le taux de thallium 3+ déterminé par iodométrie n'est pas significative. Nous admettrons donc en première analyse que le thallium est à l'état trivalent.

La présence de Co⁴⁺ a été vérifiée dans d'autres échantillons d'une pureté par diffraction X moins satisfaisante, entraînant des incertitudes plus importantes sur les mesures.

II.1.3. Conclusion.

L'étude radiocristallographique a ainsi mis en évidence l'existence de deux phases très proches du point de vue structural et dont la composition chimique est identique. Il existe un domaine de température [270K-310K] où ces deux phases coexistent, l'une disparaissant au profit de l'autre lorsque la température augmente. Par conséquent il s'agit d'un changement structural seulement lié à la température et non pas à la concentration en oxygène comme c'est le cas pour les cuprates 1201.

II.2. Propriétés structurales.

Après avoir établi l'existence de ces deux phases, il était naturel d'en étudier les caractéristiques structurales. Toute la difficulté vient de la coalescence de raies entre 210K et 310K qui rendrait trop hasardeuse une étude basée sur les résultats obtenus à température ambiante.

Dans un premier temps, nous vérifierons grâce à une étude par microscopie électronique la maille quadratique de la phase haute température qui sera nommée T1 dans toute la suite du travail. La structure cristalline sera ensuite affinée par la méthode de Rietveld sur la base des données de diffraction des rayons X à 373K.

Dans un deuxième temps, nous montrerons comment les raies supplémentaires apparues à basse température en diffraction X sont traduites en microscopie électronique à transmission.

Enfin nous envisagerons quelles sont les voies possibles permettant d'interpréter ces résultats sur le plan structural.

Pour l'étude de microscopie électronique nous avons utilisé un porte-échantillon cryogénique refroidi par de l'azote liquide permettant de faire varier la température de 100K à 350K. Une méthode d'indexation des clichés de diffraction électronique est décrite dans l'annexe B.

II.2.1. Etude de la phase haute température(T1).

II.2.1.1. Etude par microscopie électronique à transmission.

Les clichés de diffraction A, B et C de la figure II.7 sont obtenus par rotations successives autour de l'axe déterminé comme étant l'axe c^* à 350K. Ils mettent en évidence des taches de diffraction qui s'indexent avec une maille de symétrie quadratique dont le mode de réseau de Bravais est P. Aucune tache supplémentaire n'est observée. Les paramètres mesurés sont proches des valeurs attendues : $a = 0,375\text{nm}$; $c = 0,877\text{nm}$.

Leurs axes de zone sont respectivement $[0\bar{1}0]$, $[2\bar{1}0]$ et $[1\bar{1}0]$.

L'absence de règles d'extinction est par ailleurs conforme au groupe d'espace $P4/mmm$ quadratique. Une image à haute résolution correspondant au plan (a, c) est présentée à la figure II.8.

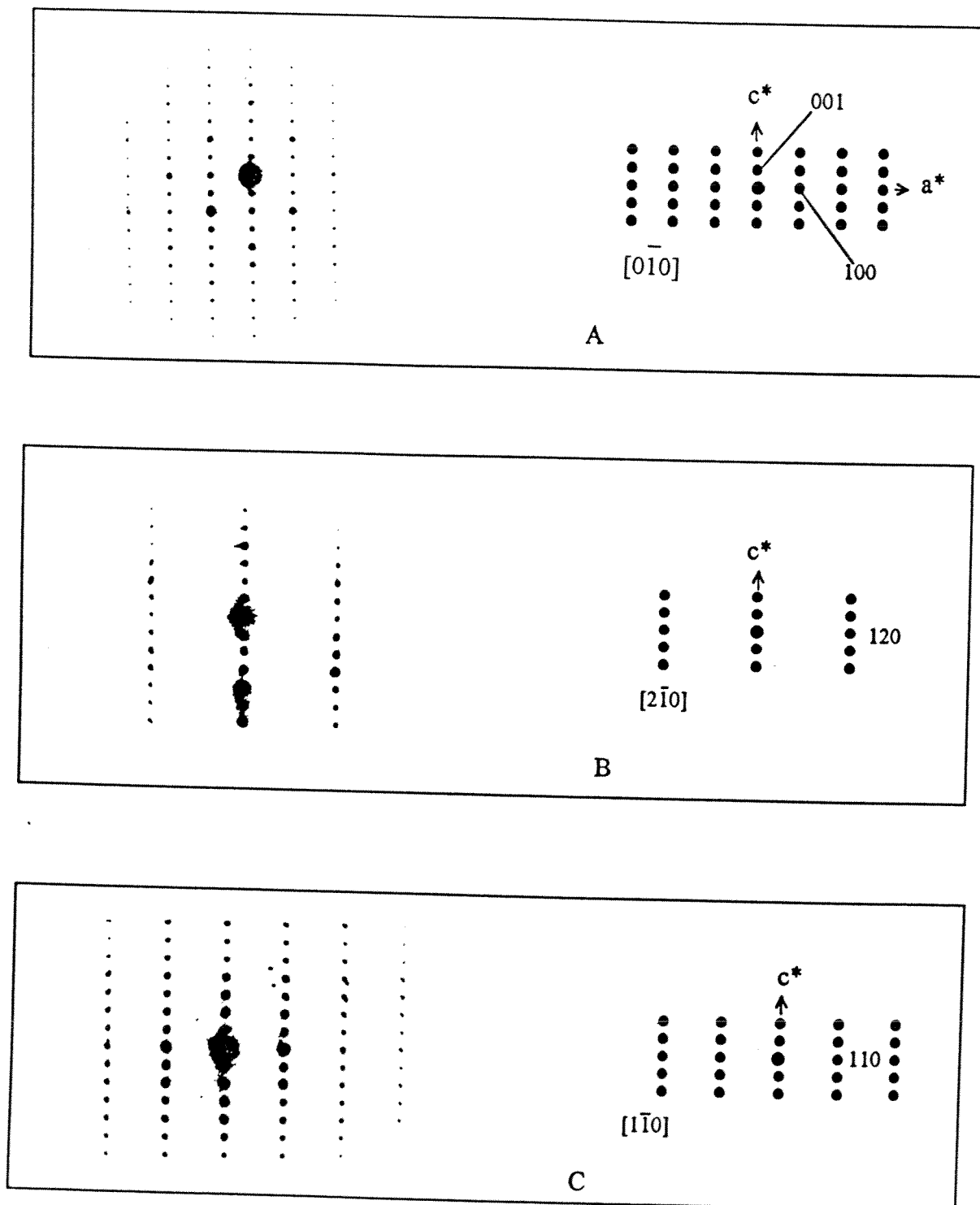


Figure II.7 : Clichés de diffraction électronique d'un cristal de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T1) obtenus à 300K.

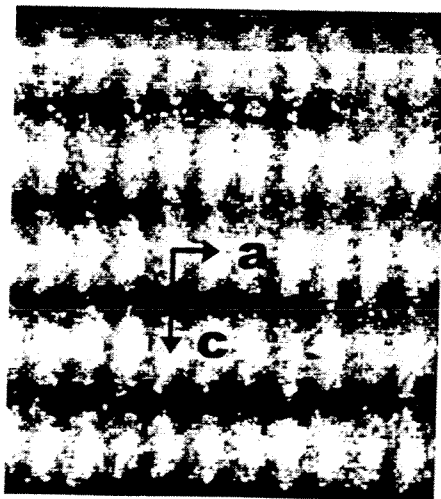
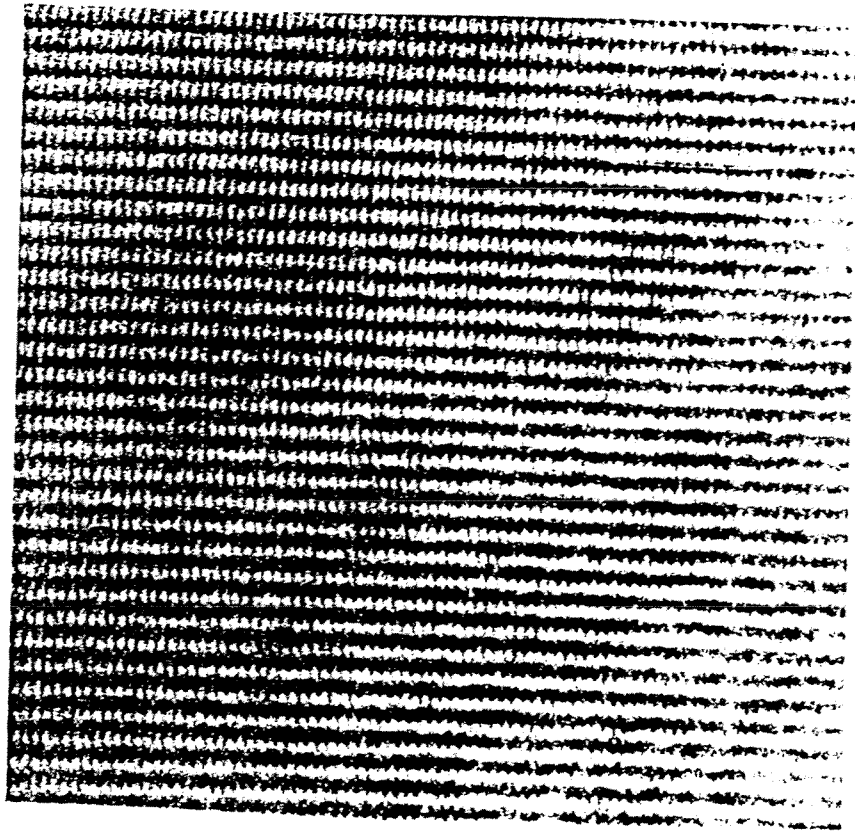


Figure II.8 : Image haute résolution obtenue à partir du plan d'axe de zone $[010]$ et image digitalisée correspondante, montrant l'absence de défauts.

II.2.1.2. Affinement de la structure quadratique.

Nous avons entrepris d'affiner la structure de la phase T1 sur la base des données de diffraction des rayons X enregistrées à l'I.M.N (Nantes) à 373K sur un diffractomètre Siemens équipé d'un four. Le diffractogramme de 15° à 99° est présenté à la figure II.9.

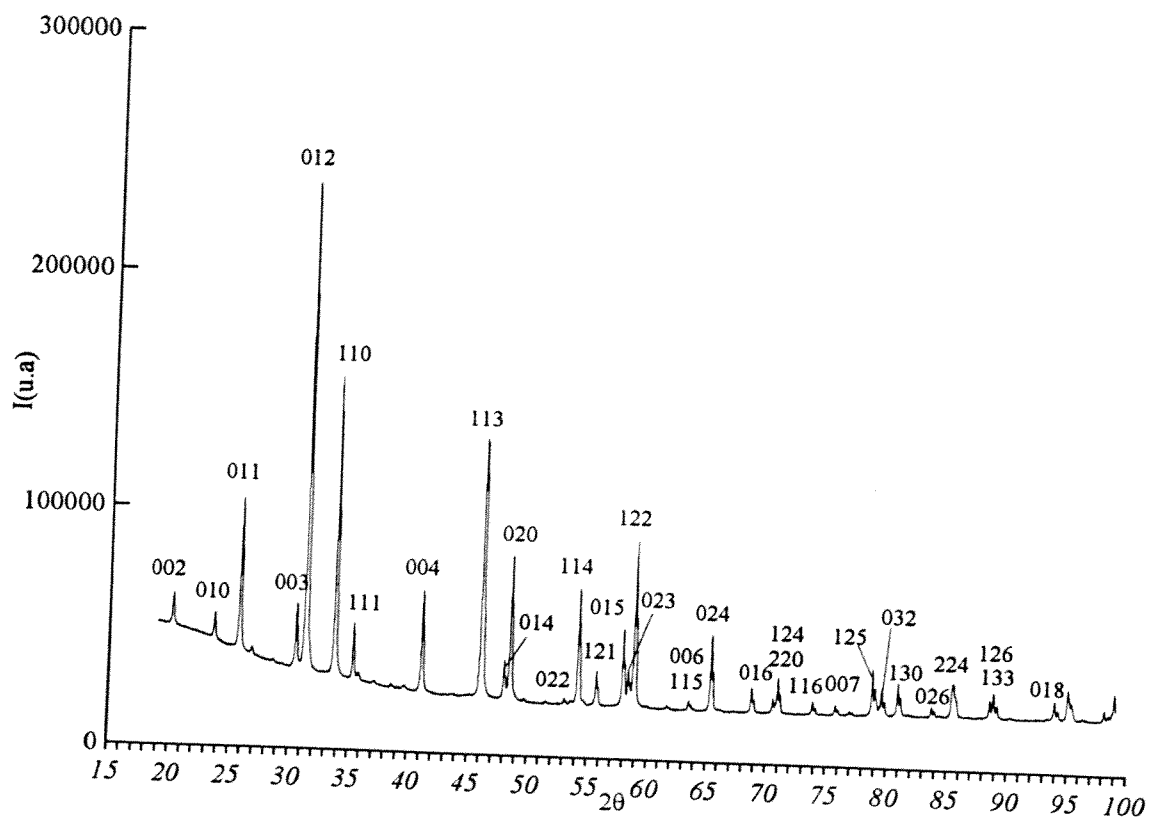


Figure II.9 : Spectre de diffraction des rayons X de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T1) à 373K.

Compte tenu de la mauvaise qualité du diffractogramme aux petits angles, de la valeur élevée du fond continu (50000 coups) ainsi que de la présence de la raie 200 du porte-échantillon en platine à 46,5°, raie confondue avec une raie de la phase, nous avons choisi de réaliser l'affinement sur un domaine angulaire restreint : $47^\circ < 2\theta < 99^\circ$. Celui-ci est réalisé sur la base des données de la structure quadratique ($P4/mmm$) de $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ [7]. Le taux d'occupation du thallium est fixé à 0,9 compte tenu des résultats du dosage chimique. Les facteurs de reliabilité ainsi obtenus ont des valeurs raisonnables : $R_p = 12,4\%$, $R_{wp} = 8,96\%$, $\chi^2 = 7,16\%$, $R_{\text{bragg}} = 6,35\%$.

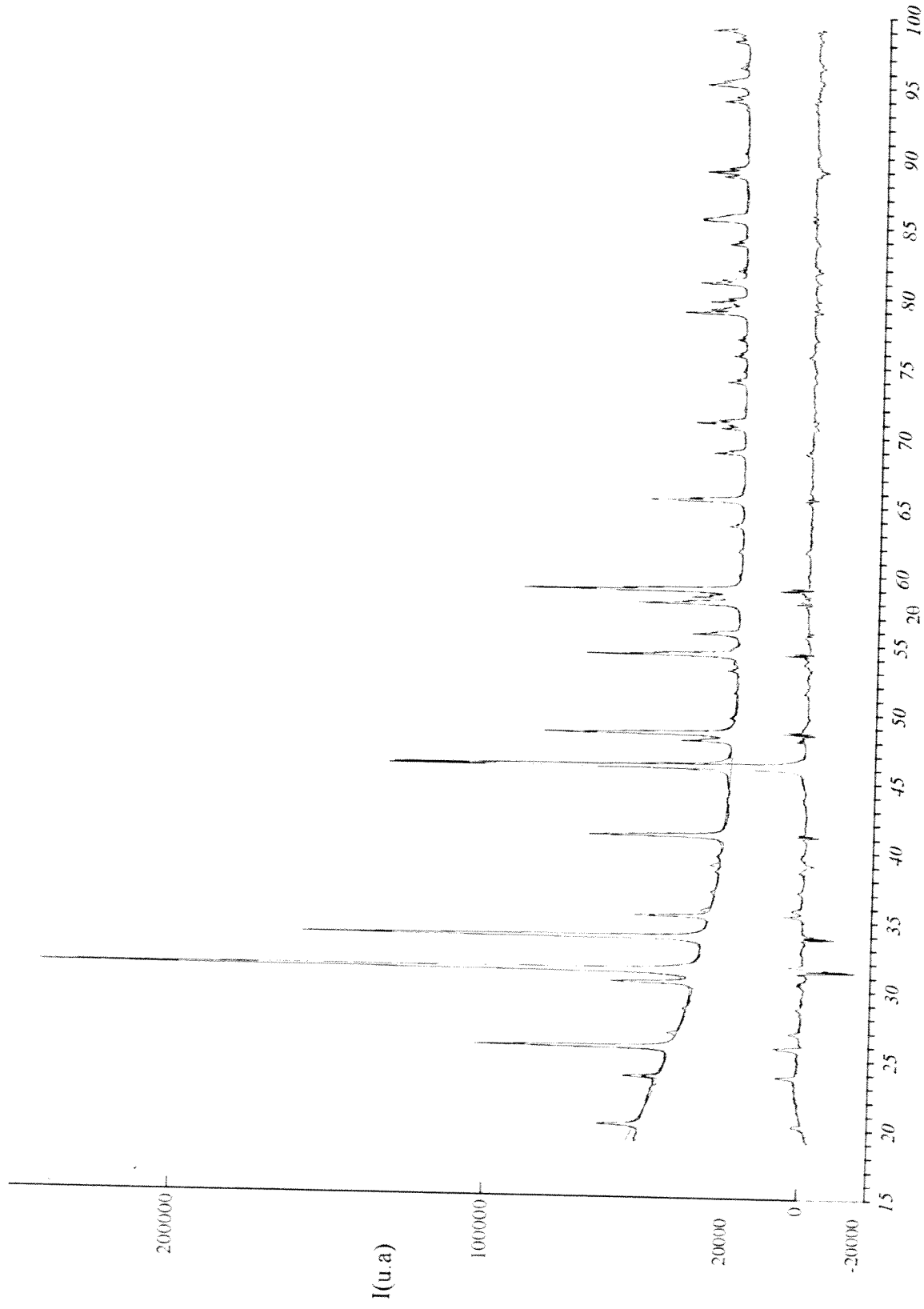


Figure II.10 : Diagramme observé et calculé et spectre différence de TlSr₂CoO₅ (Tl) à 373K.

Les positions atomiques affinées et les facteurs d'agitation thermique isotropes sont rassemblés dans le tableau II.2. La figure II.10 montre les diffractogrammes expérimentaux et calculés sur l'ensemble du domaine angulaire, révélant ainsi l'exactitude du modèle structural.

| atomes | x | y | z | B(Å ²) | taux d'occupation |
|--------|-----|-----|-----------|--------------------|-------------------|
| Tl(1a) | 0 | 0 | 0 | 0,8(1) | 0,82(5) |
| Sr(2h) | 0,5 | 0,5 | 0,2903(3) | 0,7(1) | 2 |
| Co(1b) | 0 | 0 | 0,5 | 0,9(1) | 1 |
| O1(2g) | 0 | 0 | 0,233(3) | 2,1(3) | 2 |
| O2(1c) | 0,5 | 0,5 | 0 | 2,1(3) | 1 |
| O3(2e) | 0 | 0,5 | 0,5 | 2,1(3) | 2 |

Tableau II.2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de TlSr₂CoO₅ (T1).

Remarque : L'affinement du taux d'occupation du thallium confirme le déficit observé avec l'analyse chimique.

Les principales distances interatomiques sont présentées dans le tableau II.3 :

| Atomes | Distances interatomiques(nm) |
|--------|------------------------------|
| Tl-O1 | 0,2048(1) (x2) |
| Tl-O2 | 0,2651(1) (x4) |
| Co-O1 | 0,2346(1) (x2) |
| Co-O3 | 0,1875 (x4) |
| Co-Sr | 0,323(1) (x8) |

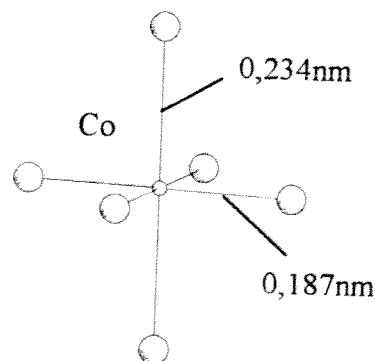


Tableau II.3: Principales distances interatomiques du composé TlSr₂CoO₅ (T1) à 373K.

Les valeurs des distances interatomiques montrent que le cobalt se situe dans un octaèdre allongé : $d_{Co-O1}/d_{Co-O2} > 1$. Cette géométrie particulière a déjà été décrite dans $(Pb_{0,63}Cu_{0,37})Sr_2CoO_5$ [3] où la distance Co-O1 est de 0,238nm et la distance Co-O2 de 0,188nm. Cet allongement est associé à une distance Tl-O1 très courte de 0,201nm, distance qu'affecte particulièrement le thallium : de telles valeurs sont en effet fréquemment rencontrées dans les cuprates de thallium [5] ou dans des oxydes de fer et de thallium, permettant la formation de sites particuliers pour l'élément de transition situé dans les plans perovskite. Ainsi une coordinence octaédrique déformée ou (5+1) est observée dans $TlSr_3Fe_2O_8$ [8] ou dans $TlSr_4Fe_2O_9$ [7].

Signalons que le thallium occupe une position particulière et que nous n'avons pas mis en évidence de déplacements dans le plan Tl-O par rapport à cette position, contrairement à ce qui est observé dans tous les cuprates de thallium.

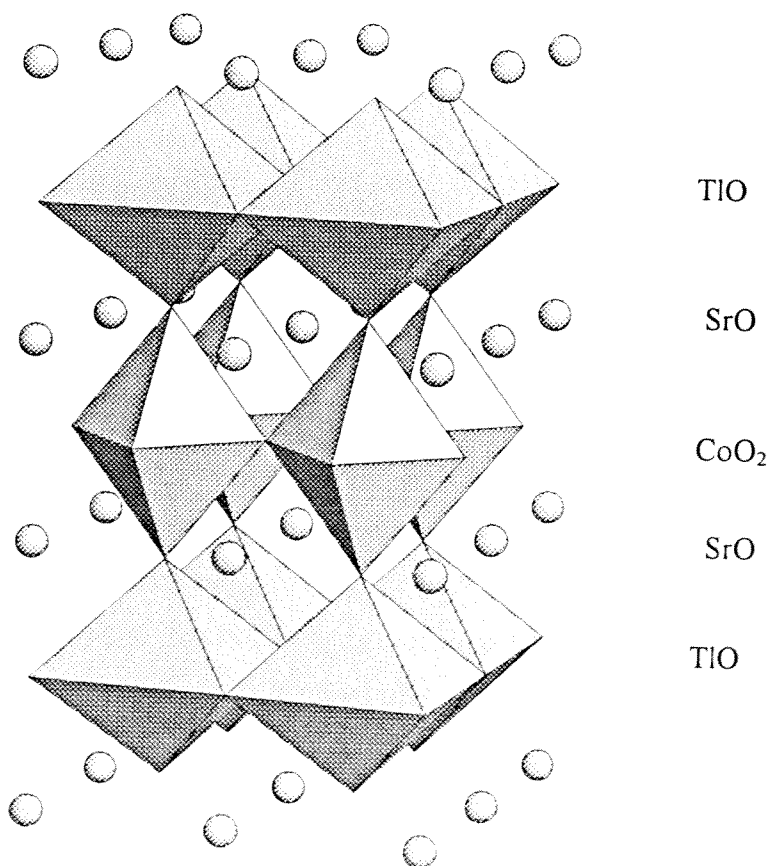


Figure II.11 : Structure de $TlSr_2CoO_5$ (Tl) à 373K.

II.2.2. Etude de la phase basse température T2.

II.2.2.1. Etude par microscopie électronique à transmission : observations.

L'identification de l'axe c^* étant assez aisée, nous avons préférentiellement choisi ce dernier comme axe de rotation dans un premier temps. La figure II.12 (Clichés A à C) représente une série de clichés obtenus à 100K en tournant autour de l'axe c^* d'un même cristal, clichés à comparer avec ceux de la figure II.7 obtenus à 350K. Par ailleurs les clichés de D à F sur la figure II.13 sont obtenus par rotation successive autour de la direction $(110)^*$.

Tous ces clichés présentent les caractéristiques suivantes :

- des réflexions intenses attribuables au réseau de base de symétrie quadratique.
- des réflexions de plus ou moins faible intensité non indexées à partir du groupe spatial $P4/mmm$. Ces taches de surstructure sont cependant commensurables avec le réseau de base quadratique et apparaissent systématiquement au tiers des distances $d_{(110)^*}$ et $d_{(120)^*}$ (Clichés B,C et D à F), mais aussi suivant des directions parallèles à l'axe c^* (Clichés B et C).

L'ensemble des clichés précédents permet de reconstruire la totalité du réseau réciproque en tenant compte de ces taches supplémentaires. Plus particulièrement, nous avons tout d'abord déduit le plan réciproque (a_q^*, b_q^*) d'axe de zone $[001]$; ce dernier n'a en effet jamais pu être observé. Il est représenté à la figure II.14 a). La présence des taches de surstructure dans les directions $(110)^*$ et $(120)^*(\bullet)$ impliquerait celle des taches situées au tiers des directions a_q^* et $b_q^*(+)$; or ces taches n'existent pas comme le montre le cliché A. En fait ce plan réciproque ne peut s'expliquer qu'en considérant qu'il est la superposition de deux sous-réseaux réciproques représentés sur la figure II.14 b). Cette hypothèse est vérifiée avec les clichés G, H et I, J (Figure II.15) : les clichés G et I laissent apparaître toutes les taches, tandis que certaines de ces taches disparaissent lorsque la région diffractante sélectionnée par le diaphragme est modifiée par un déplacement du cristal étudié (Cliché H et J). Ceci montre l'existence au sein de ce matériau de microdomaines perpendiculaires à l'axe c^* , orientés à 90° les uns par rapport aux autres, caractéristiques de micromacles.

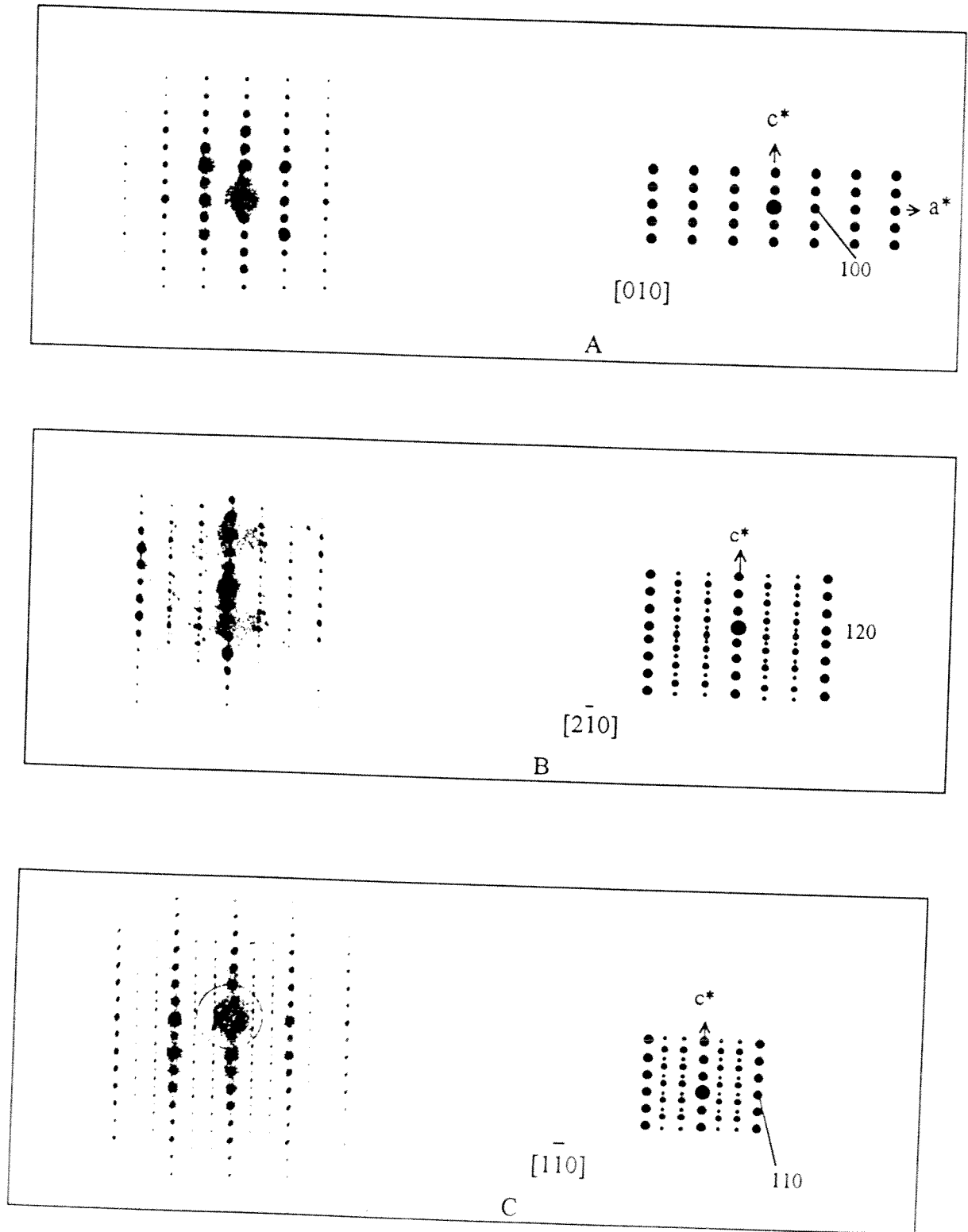


Figure II.12 : Clichés de diffraction électronique d'un cristal de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T2) à 100K.

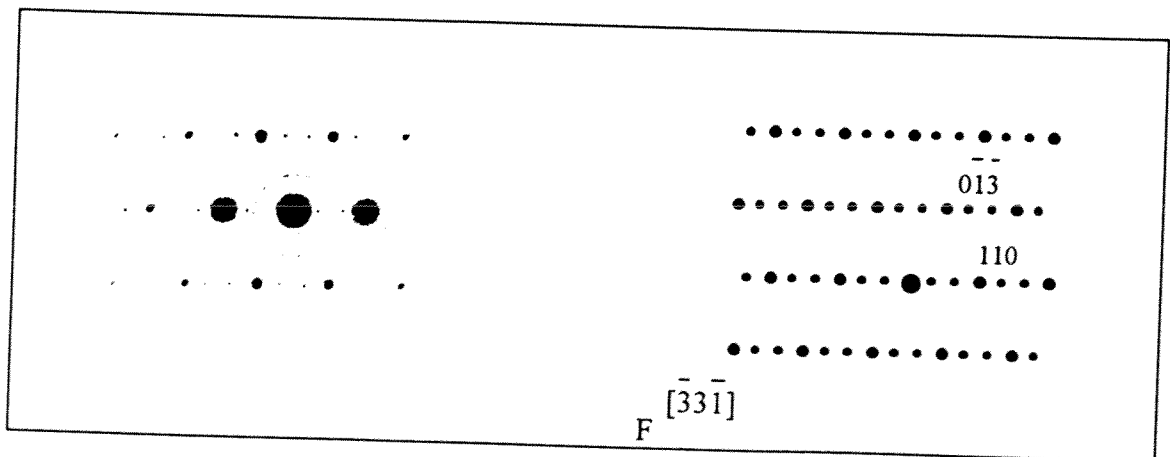
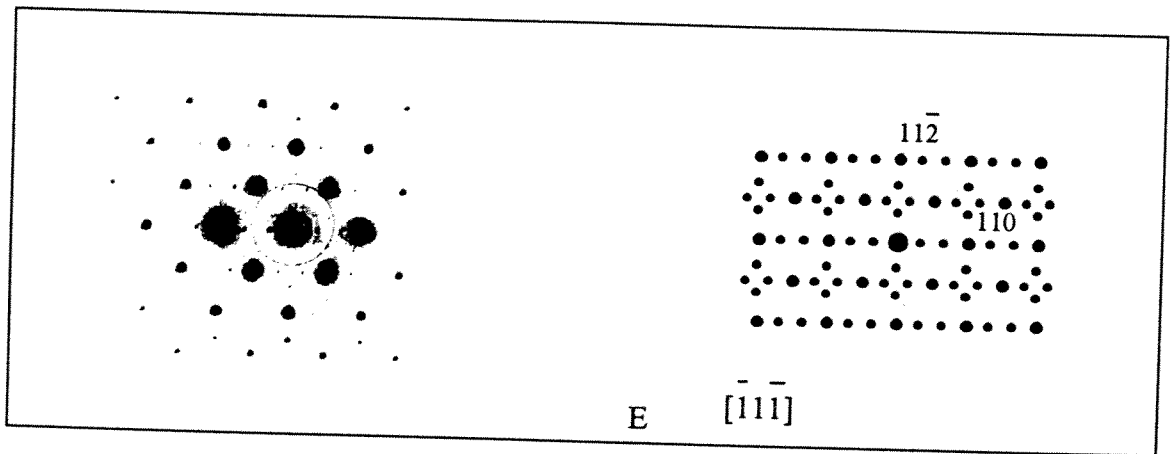
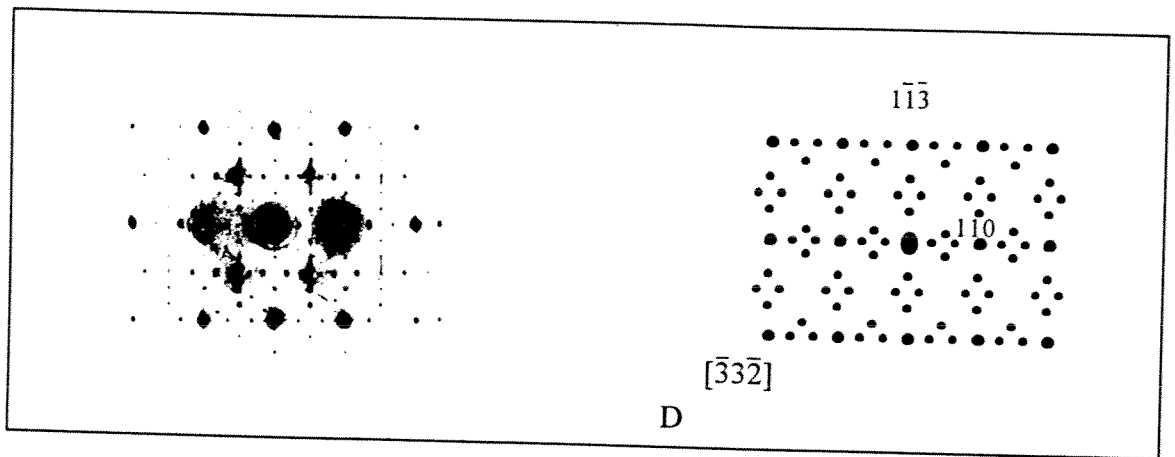


Figure II.13 : Clichés de diffraction électronique d'un cristal de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T2) à 100K.

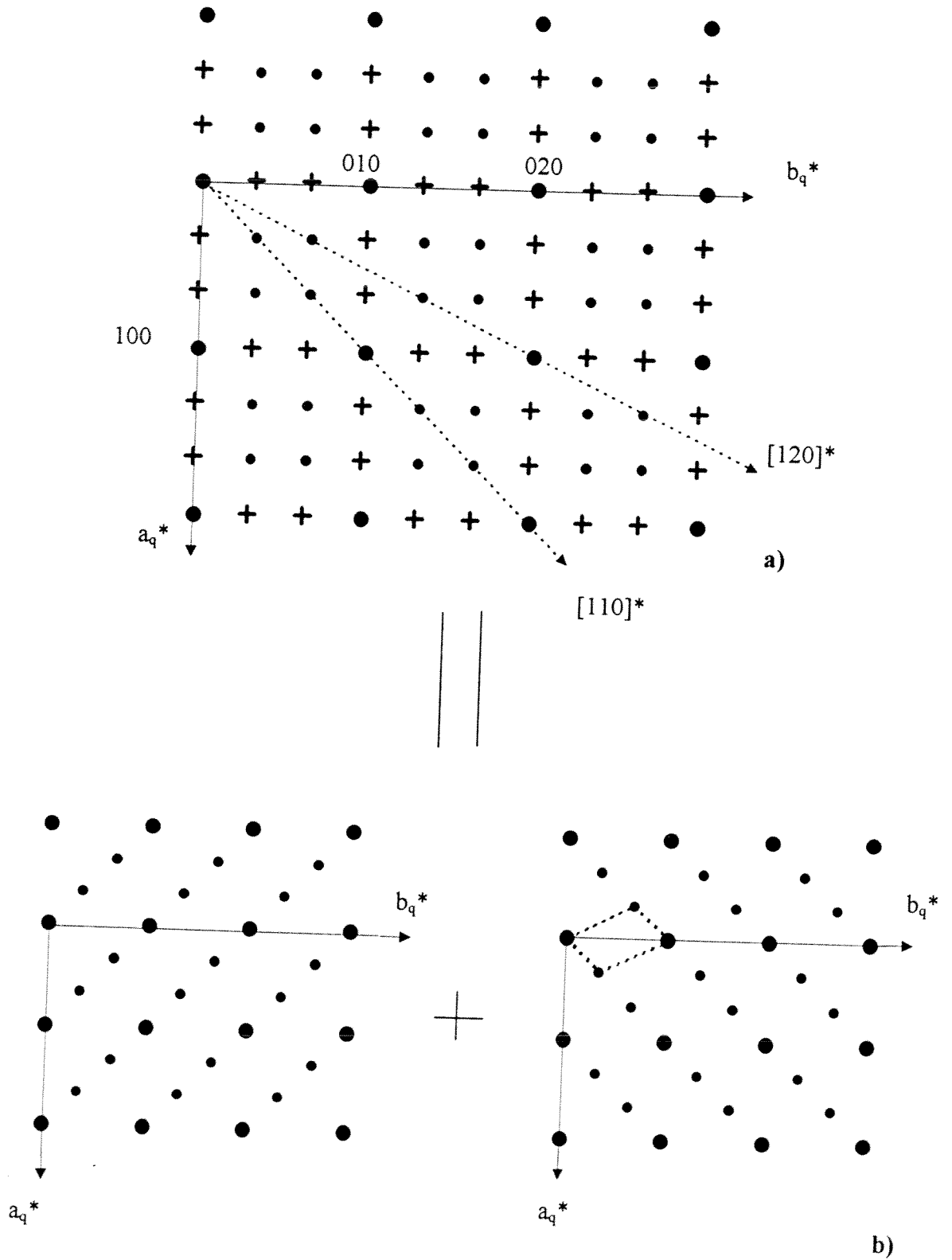


Figure II.14 : Reconstruction du plan (a_q^*, b_q^*) à partir des observations de divers plans réciproques a) et décomposition en deux plans réciproques orthogonaux b)

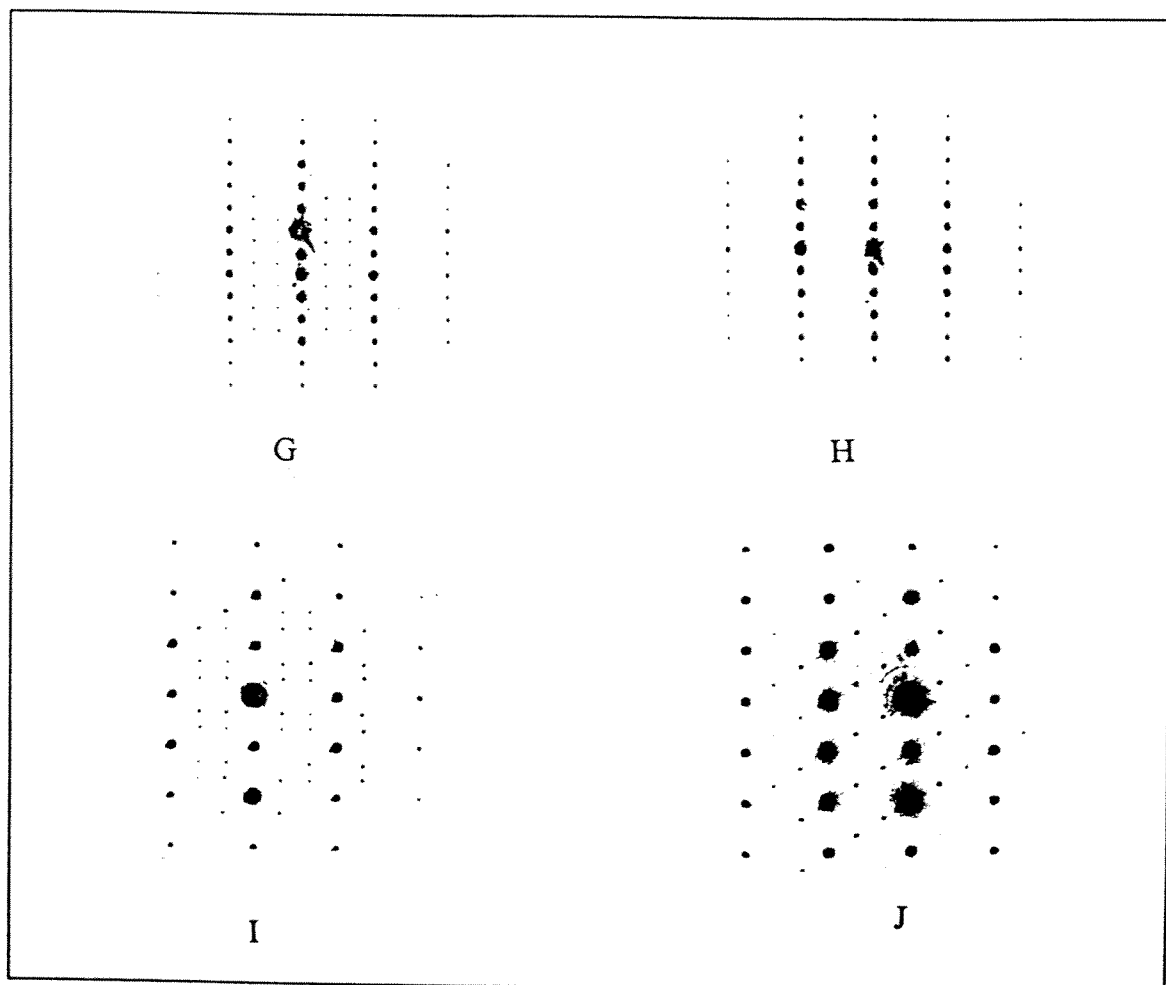


Figure II.15 : Clichés de diffraction électronique de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T2) à 100K représentant deux domaines.

Les observations de microscopie électronique nous ont permis de déterminer que la taille de ces microdomaines serait inférieure à $0,5\mu$.

Par conséquent chaque cliché doit être considéré comme étant la superposition de deux sous réseaux réciproques perpendiculaires. Nous montrons à titre d'exemple le plan d'axe de zone $[\bar{3}\bar{3}2]$ (Cliché D) sur la figure II.16.

Notre but alors est de déterminer une maille susceptible de décrire l'ensemble du réseau réciproque. Un simple examen du plan théorique (a_q^*, b_q^*) (correspondant à un domaine unique) met immédiatement en évidence une maille possible dessinée en pointillés sur la figure II.14b. Une étude minutieuse des clichés A, B et C de la figure II.12 suggère un doublement de l'axe c_q^* ; cependant, on remarque l'absence de taches supplémentaires attendues le long des directions parallèles à l'axe c_q^* du réseau quadratique, taches obligatoires si l'on suppose le doublement de l'axe c^* . De plus il apparaît une variation d'intensité sous la forme d'une alternance de taches d'intensité faible et de taches d'intensité moyenne le long des directions parallèles à l'axe c_q^* .

Ces résultats peuvent être interprétés en considérant un vecteur de modulation :

$\mathbf{q}^* = 1/3 (110)^* + 1/2 (001)^*$; autrement dit, chaque tache du réseau quadratique est accompagnée de trois taches de modulation d'intensité décroissante, la troisième étant d'intensité nulle, dans la direction du vecteur de modulation \mathbf{q}^* . Ce vecteur est représenté sur le cliché C de la figure II.17, le symbole (o) représentant des taches d'intensité plus faible. L'introduction du vecteur \mathbf{q}^* permet alors d'indexer toutes les taches rencontrées à l'aide de quatre indices (h, k, l, m) , m représentant l'ordre du satellite. Dans le cas présent les valeurs de m sont $0, \pm 1$ ou ± 2 ; chaque tache principale du réseau quadratique a ainsi une indexation du type $(h, k, l, 0)$. Des observations prolongées n'ont pas permis d'observer les taches d'ordre trois. A titre d'exemple nous avons indexé les clichés C et D sur la figure II.17.

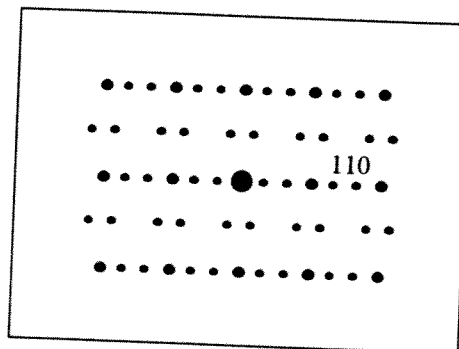
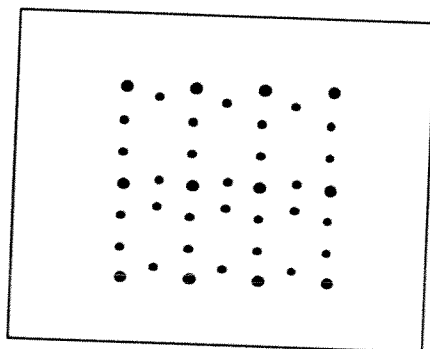
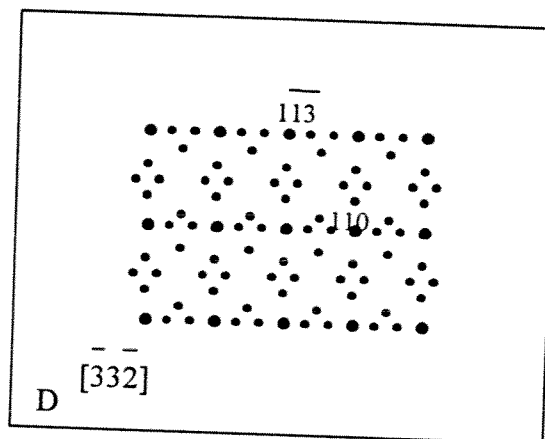


Figure II.16 : Cliché de diffraction électronique d'axe de zone $[332]$ interprété comme la superposition de clichés correspondant à deux domaines perpendiculaires.

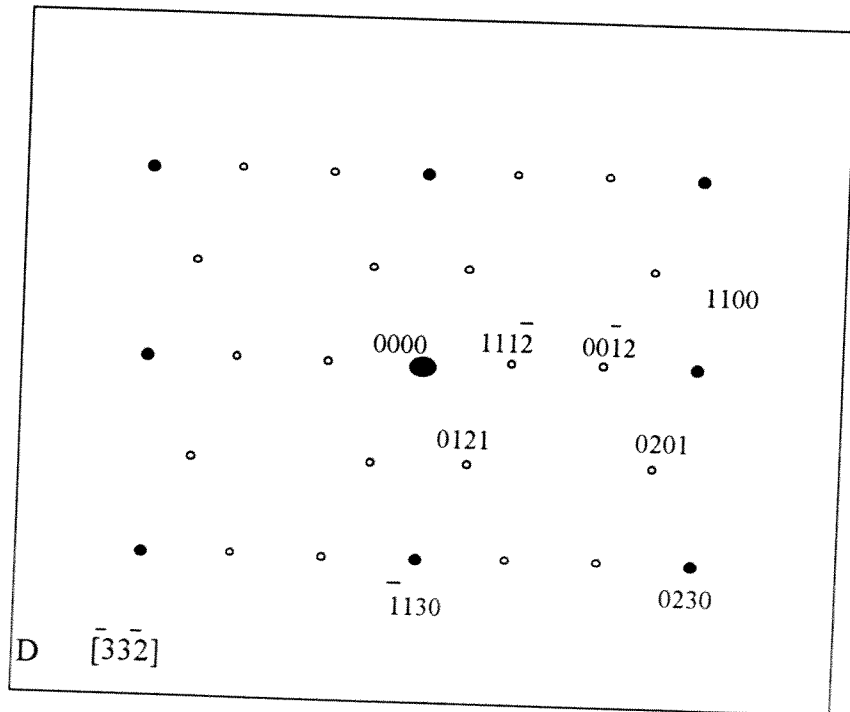
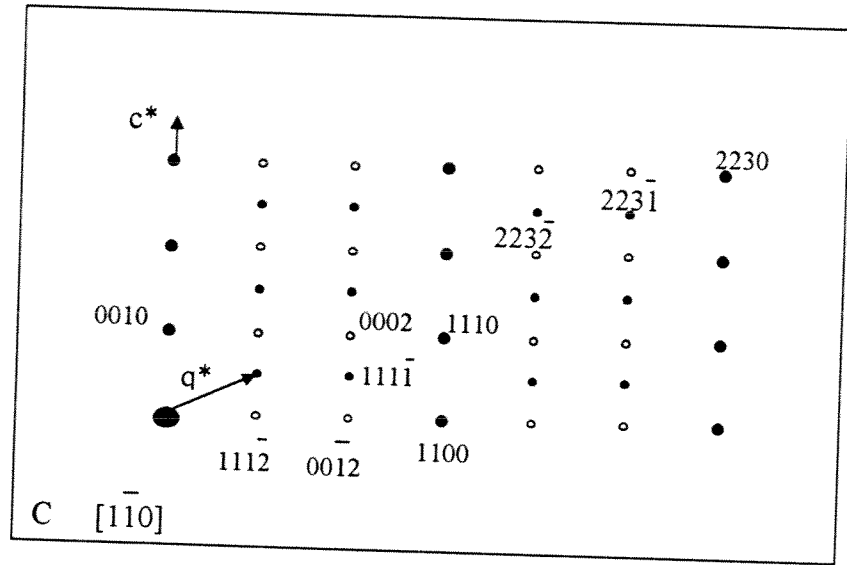


Figure II.17 : Plans réciproques d'axes de zone $[1\bar{1}0]$ et $[\bar{3}\bar{3}\bar{2}]$ de $TlSr_2CoO_5$ (T2) à 100K.

L'ensemble du réseau réciproque peut donc être décrit avec une maille quadratique de base et une modulation commensurable avec le réseau principal. Il faut cependant noter que certaines taches supplémentaires ont une forme allongées suivant c^* , ce qui indique une éventuelle distribution de vecteurs q^* .

Il convient de remarquer enfin qu'une élévation de température au delà de 300K entraîne la disparition de toutes ces taches de surstructure. Ce phénomène est par ailleurs réversible avec la température, un cliché comportant des taches de surstructure étant à nouveau obtenu en deçà de 250K.

Comment une modulation révélée par la microscopie électronique se traduit-elle dans l'espace réel?

II.2.2.2. Comment traiter une structure modulée?

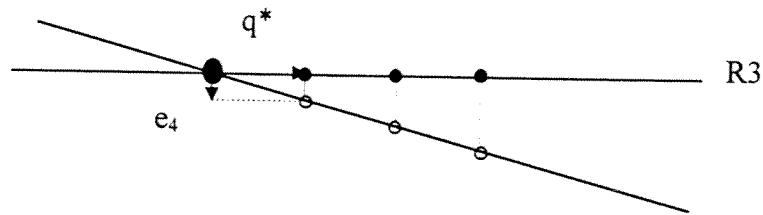
D'une manière générale, une structure modulée se caractérise tout d'abord par des clichés de diffraction électronique particuliers : aux taches principales du réseau de base, s'ajoutent des satellites de plus faible intensité, intensité qui décroît suivant une direction particulière, appelée la direction de la modulation. Deux types de modulations sont susceptibles d'un point de vue structural, de générer ces satellites :

① la modulation dite de déplacement : elle consiste en un déplacement périodique d'un ou plusieurs atomes à partir des positions atomiques de la structure de base [13].

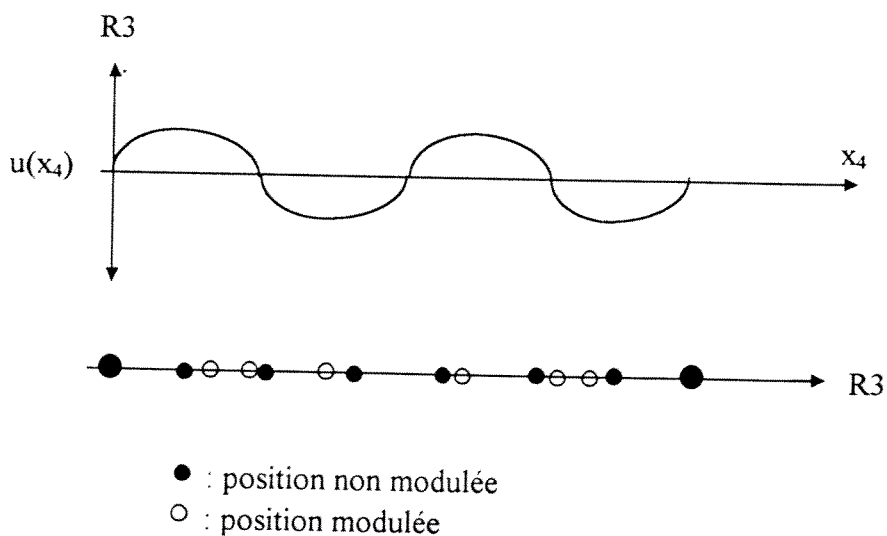
② la modulation dite de substitution où les positions atomiques sont occupées avec une probabilité périodique [16].

Une structure modulée se décrit donc comme une déformation périodique de la structure de base. Si cette périodicité ne correspond pas à celle de la structure de base, la modulation est dite incommensurable. Dans ce cas, au moins une des coordonnées du vecteur de modulation est irrationnelle et les opérations de symétrie habituellement utilisées en trois dimensions ne permettent plus de décrire le système. On doit alors faire appel à une symétrie à $(3+d)$ dimensions où d est le nombre de vecteurs de modulation nécessaires pour prendre en compte la totalité des satellites supplémentaires. Wolff et al. ont ainsi présenté en 1981 une liste de supergroupes d'espace s'appliquant aux modulations à une dimension, c'est-à-dire comportant un vecteur de modulation unique [10, 11, 12]. Symboliquement la quatrième dimension est un vecteur e_4 perpendiculaire à

l'hyperplan R_3 représentant l'espace à trois dimensions. Les satellites observés sur les clichés de diffraction électronique sont en fait la projection sur R_3 de taches de diffraction appartenant à un réseau réciproque à quatre dimensions :



Dans le cas d'une modulation dite de déplacement, la position « modulée » est décrite à l'aide d'une fonction $u(x_4)$, x_4 étant la coordonnée dans la quatrième dimension. Cette fonction est nécessaire car des atomes normalement équivalents sont déplacés de leur position non « modulée » d'une distance variable. Ce phénomène est représenté sur la figure suivante :



Il faut noter que la variable indépendante x_4 est le long de l'axe de la quatrième dimension, alors que le déplacement atomique a lieu dans l'espace à trois dimensions. En général la fonction u est représentée par des séries de Fourier.

Lorsque la modulation est commensurable (les trois composantes du vecteur de modulation sont rationnelles) le problème peut être traité de deux manières : dans le premier cas on considère une surstructure « classique » à trois dimensions. La deuxième

méthode consiste à utiliser le concept des quatre dimensions, les déplacements atomiques étant alors décrits à l'aide de fonctions sinusoidales de la variable x_4 [13-15, 17, 18].

Il est évident que les résultats de tels affinements sont meilleurs avec des données obtenues sur des monocristaux. Dans le cas des diffractogrammes de poudres, les satellites observés en diffraction électronique se traduisent par des petits épaulements au pied des pics des réflexions principales ou par des raies de faible intensité émergeant à peine du fond continu. Des enregistrements de qualité s'imposent donc pour prendre en compte toutes les informations contenues dans ces raies supplémentaires. Pour cela des sources de rayonnement puissant doivent être utilisées, telles que les rayons X issus du rayonnement synchrotron. Dans la suite du travail nous présentons l'affinement du diffractogramme par les quatre dimensions et l'aspect surstructure après une description rapide des avantages du rayonnement synchrotron.

a°) Le rayonnement synchrotron.

Le rayonnement synchrotron présente des caractéristiques permettant d'obtenir suffisamment d'informations pour réaliser des affinements fiables (Annexe B).

Ainsi le gain en flux et en brillance (flux de photon par unité de surface et d'angle solide) permet de limiter l'absorption et d'améliorer la résolution des raies ainsi que le rapport signal/bruit, deux paramètres pour nous essentiels compte tenu des faibles intensités de raies observées sur le diagramme de rayons X de la phase T2 enregistré à 100K(Figure II.18).

Dans tous les affinements réalisés, nous avons introduit les coefficients de dispersion anormale non négligeables à la longueur d'onde utilisée (1,0694Å). D'autre part nous n'avons pas considéré pour les affinements les domaines angulaires comportant des raies dues aux impuretés.

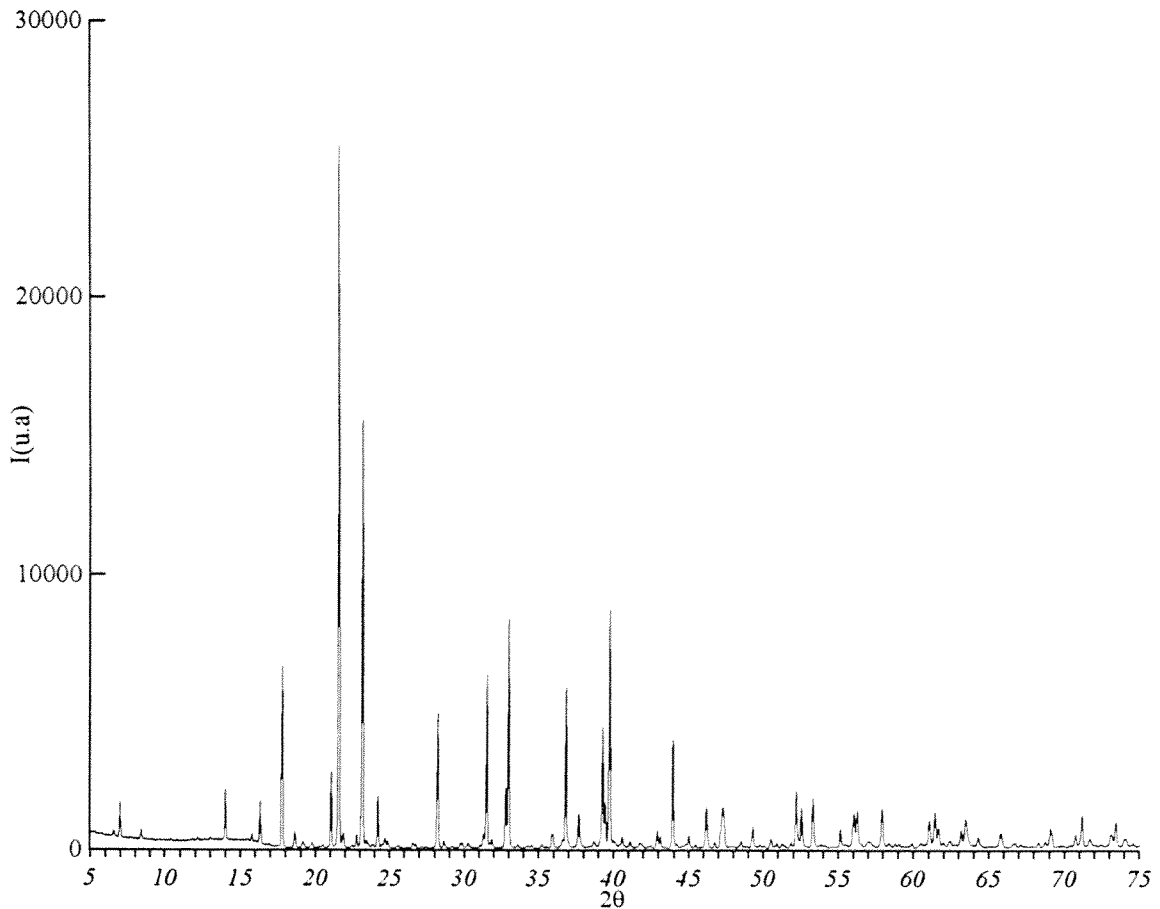


Figure II.18 : Spectre de diffraction des rayons X issus du rayonnement synchrotron de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T2) enregistré à 100K.

b°) Indexation du diagramme de rayons X enregistré à 100K avec quatre indices.

Dans un premier temps nous avons indexé le diffractogramme de rayons X avec quatre indices (h, k, l, m) à l'aide d'un programme de calcul classique de distances réticulaires modifié. La maille de base est la maille quadratique ($a = 0,375\text{nm}$, $c = 0,876\text{nm}$). Trois raies signalées par des * ne sont pas indexées par le calcul (Figure II.19).

La modulation étant commensurable, sa description peut être réalisée à l'aide d'une surstructure ; c'est cet aspect que nous allons maintenant développer.

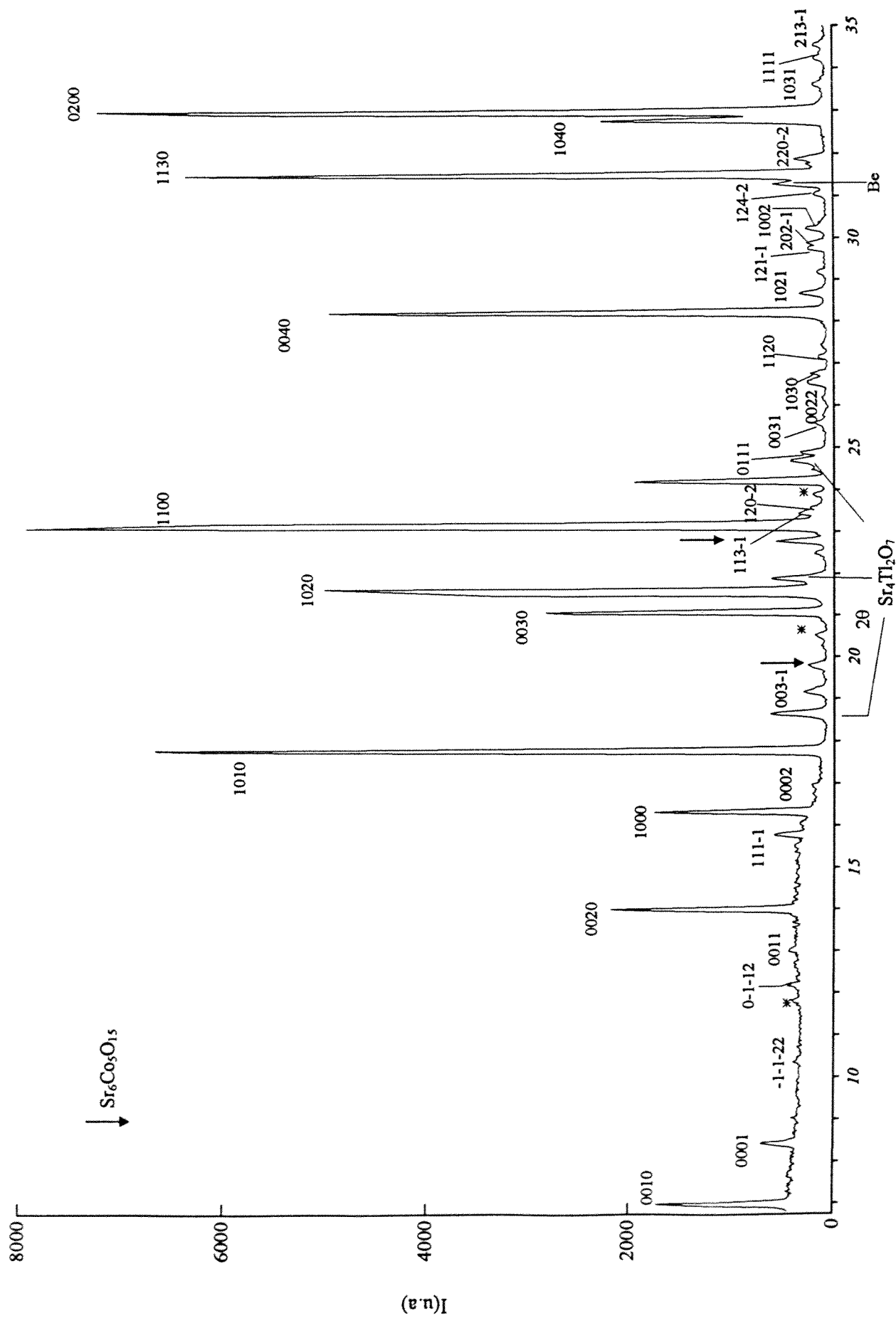


Figure II.19 : Spectre de diffraction des rayons X indexé avec 4 indices à 100K

c°) La surstructure : détermination de la maille.

Nous avons cherché à déterminer une maille susceptible de décrire la totalité du réseau réciproque. Ceci implique l'hypothèse suivante : toutes les taches le long des directions parallèles à l'axe c_q^* , c'est-à-dire correspondant à $m = \pm 3$ dans l'indexation (h, k, l, m) , existent mais elles ont une intensité nulle.

Deux mailles de surstructure peuvent être envisagées.

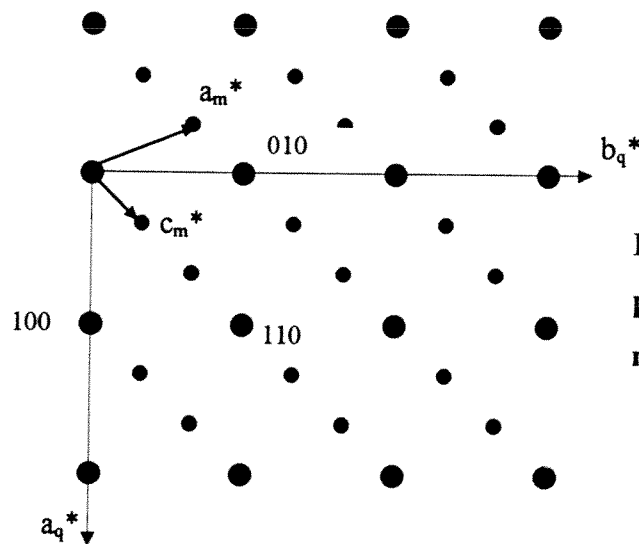


Figure II.20 : Représentation du plan réciproque (a_q^*, b_q^*) de la maille monoclinique.

La représentation théorique du plan (a_q^*, b_q^*) sur la figure II.20 met alors clairement en évidence deux vecteurs ayant le plus petit module et indépendants l'un de l'autre. Ces vecteurs sont donnés par les relations suivantes :

$$\mathbf{a}_m^* = -1/3 \mathbf{a}_q^* + 2/3 \mathbf{b}_q^*$$

$$\mathbf{c}_m^* = 1/3 \mathbf{a}_q^* + 1/3 \mathbf{b}_q^*$$

Le deuxième vecteur est noté \mathbf{c}_m^* afin de conserver l'angle β entre \mathbf{a}_m^* et \mathbf{c}_m^* .

Le troisième vecteur est choisi perpendiculairement aux deux autres :

$$\mathbf{b}_m^* = 1/2 \mathbf{c}_q^*.$$

Ces trois vecteurs forment bien une base dont la symétrie est monoclinique ; la relation liant cette maille à la maille quadratique peut s'exprimer dans le réseau réciproque sous la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} a_m^* \\ b_m^* \\ c_m^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/3 & 2/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ 1/3 & 1/3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_q^* \\ b_q^* \\ c_q^* \end{pmatrix}$$

Qm

Exprimée dans le réseau réel cette relation permet de calculer les paramètres cristallins ainsi que le volume de la maille monoclinique [19]:

$$\begin{pmatrix} a_m & b_m & c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_q & b_q & c_q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 2 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$P = Qm^{-1}$$

Soit $a_m = 0,531\text{nm}$

$b_m = 1,756\text{nm}$

$c_m = 0,839\text{nm}$

$\beta = 108,4^\circ$

$V_m = 6V_q.$

L'indexation des taches observées conduit à la règle d'existence $0k0$ $k = 2n$. En symétrie monoclinique, deux groupes d'espace respectent cette règle : $P2_1$ et $P2_1/m$.

Nous avons envisagé dans un premier temps d'affiner la structure dans cette maille monoclinique à partir des groupes $P2_1$ et $P2_1/m$. Tous les calculs effectués ont montré l'imperfection du modèle : les valeurs des facteurs de reliabilité restent supérieures à 10% ($R_{\text{Bragg}} = 12\%$).

Nous avons par conséquent cherché à décrire la structure dans une maille plus grande et plus symétrique : une base de symétrie orthorhombique peut ainsi être élaborée à l'aide des trois vecteurs représentés à la figure II.21.

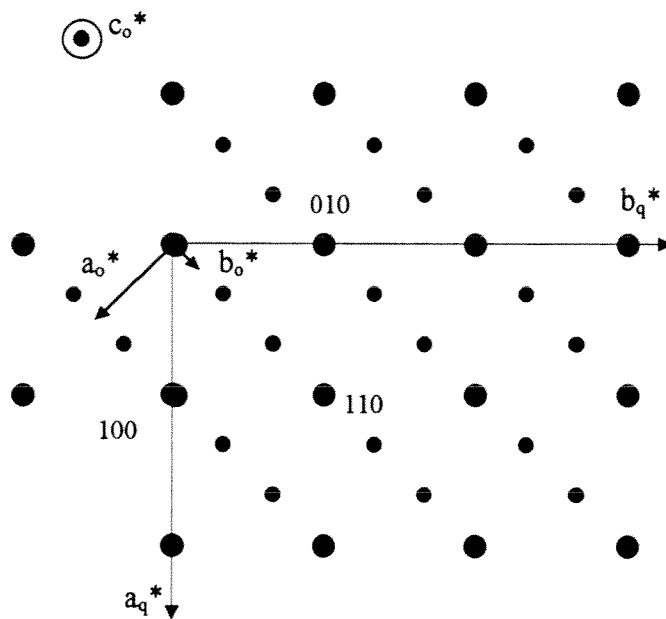


Figure II.21 :
Représentation de la maille
orthorhombique.

Ces vecteurs sont donnés par les relations :

$$\mathbf{a}_o^* = \frac{1}{2} \mathbf{a}_q^* - \frac{1}{2} \mathbf{b}_q^*$$

$$\mathbf{b}_o^* = \frac{1}{6} \mathbf{a}_q^* + \frac{1}{6} \mathbf{b}_q^*$$

$$\mathbf{c}_o^* = \frac{1}{2} \mathbf{c}_q^*$$

Ainsi comme dans l'étude précédente, la matrice de passage Q_o permettant de décrire le réseau orthorhombique à partir du réseau quadratique s'écrit :

$$Q_o = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/6 & 1/6 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Les paramètres de maille ainsi que le volume de la maille sont déterminés à l'aide de la relation :

$$(\mathbf{a}_o, \mathbf{b}_o, \mathbf{c}_o) = (\mathbf{a}_q, \mathbf{b}_q, \mathbf{c}_q) \begin{pmatrix} 1 & 3 & 0 \\ -1 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Soit

$$\begin{aligned}
 a_o &= 0,531\text{nm} \\
 b_o &= 1,591\text{nm} \\
 c_o &= 1,756\text{nm} \\
 V &= 12V_q
 \end{aligned}$$

L'indexation conduit aux règles d'existence (hkl) $h+k = 2n$ caractérisant un mode de réseau de Bravais base centrée de type C, et (h0l) $l = 2n$. En symétrie orthorhombique deux groupes d'espace respectent ces règles : Cmcm et Cmc2₁.

d°) La surstructure : affinement de la structure.

Nous avons réalisé cette étude en collaboration avec J. F. Bézar

Tout d'abord il faut noter que les raies de diffraction de faible intensité à l'exception de trois d'entre elles, qui ne s'indexaient pas avec la maille quadratique de base sont parfaitement indexées avec la maille orthorhombique décrite ci-dessus. L'affinement de profil réalisé en mode Profil Matching donne par ailleurs un facteur de fiabilité Rwp de 12%.

Les coordonnées cartésiennes des atomes dans la maille orthorhombique se déduisent de celles dans la maille quadratique par la relation :

$$\begin{pmatrix} x_o \\ y_o \\ z_o \end{pmatrix} = Q_o \begin{pmatrix} x_q \\ y_q \\ z_q \end{pmatrix}$$

L'affinement est réalisé dans le groupe d'espace Cmcm, plus symétrique que Cmc2₁. L'origine est placée sur le cobalt, car contrairement à la phase haute température, des calculs préliminaires ont montré la nécessité de libérer les positions du thallium dans le plan (a, b). Lors de l'affinement toutes les positions atomiques susceptibles d'être affinées, ont été libérées ; nous avons d'autre part considéré que les facteurs d'agitation thermique des ions cobalts, strontiums et oxygènes étaient identiques

pour les atomes de même nature. Les taux d'occupation des trois ions thalliums seront aussi affinés.

Les conditions d'acquisition et les résultats finaux sont reportés dans les tableaux II.4 et II.5. Des représentations partielles des diffractogrammes calculés et observés sont données aux figures II.22 et II.23.

| | |
|------------------------|--|
| Symétrie | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | Cmcm |
| λ | 1,06942 Å |
| Domaine angulaire | $5^\circ < 2\theta < 75^\circ$ |
| Pas angulaire | 0,02° |
| Paramètres de maille | a = 0,53313(4) nm, b = 1,5970(1) nm, c = 1,7542(1) nm |
| Nombre de paramètres | 39 |
| η (Pseudo-Voight) | 0,1 |
| R_p | 14,3% |
| R_{wp} | 17,9% |
| χ^2 | 8,16% |
| R_{Bragg} | 8,36% |
| R_f | 11,2% |

Tableau II.4 : Conditions et résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de rayons X de $TlSr_2CoO_5$ (T2).

| Atomes | x | y | z | B(Å ²) | taux d'occupation |
|--------|----------|-----------|----------|--------------------|-------------------|
| Tl1 | 0 | 0,018(1) | 0,25 | 0,62(1) | 1 |
| Tl2 | 0 | 0,315(1) | 0,25 | 0,99(1) | 0,95(1) |
| Tl3 | 0 | 0,666(1) | 0,25 | 0,99(1) | 0,95(1) |
| Co1 | 0 | 0 | 0 | 0,17(1) | 1 |
| Co2 | 0 | 0,333(2) | 0 | 0,17(1) | 2 |
| Sr1 | 0 | 0,501(2) | 0,395(1) | 0,17(1) | 2 |
| Sr2 | 0 | 0,168(2) | 0,398(1) | 0,13(1) | 2 |
| Sr3 | 0 | -0,166(2) | 0,394(1) | 0,13(1) | 2 |
| O1 | 0 | 0 | 0,376(5) | 0,4(1) | 2 |
| O2 | 0 | 0,346(5) | 0,368(4) | 0,4(1) | 2 |
| O3 | 0 | -0,321(5) | 0,380(4) | 0,4(1) | 2 |
| O4 | 0 | 0,531(5) | 0,25 | 0,4(1) | 2 |
| O5 | 0 | 0,163(5) | 0,25 | 0,4(1) | 2 |
| O6 | 0 | -0,185(5) | 0,25 | 0,4(1) | 2 |
| O7 | 0,25 | 0,25 | 0 | 0,4(1) | 2 |
| O8 | 0,221(5) | 0,084(4) | 0 | 0,4(1) | 4 |

Tableau II.5 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T2).

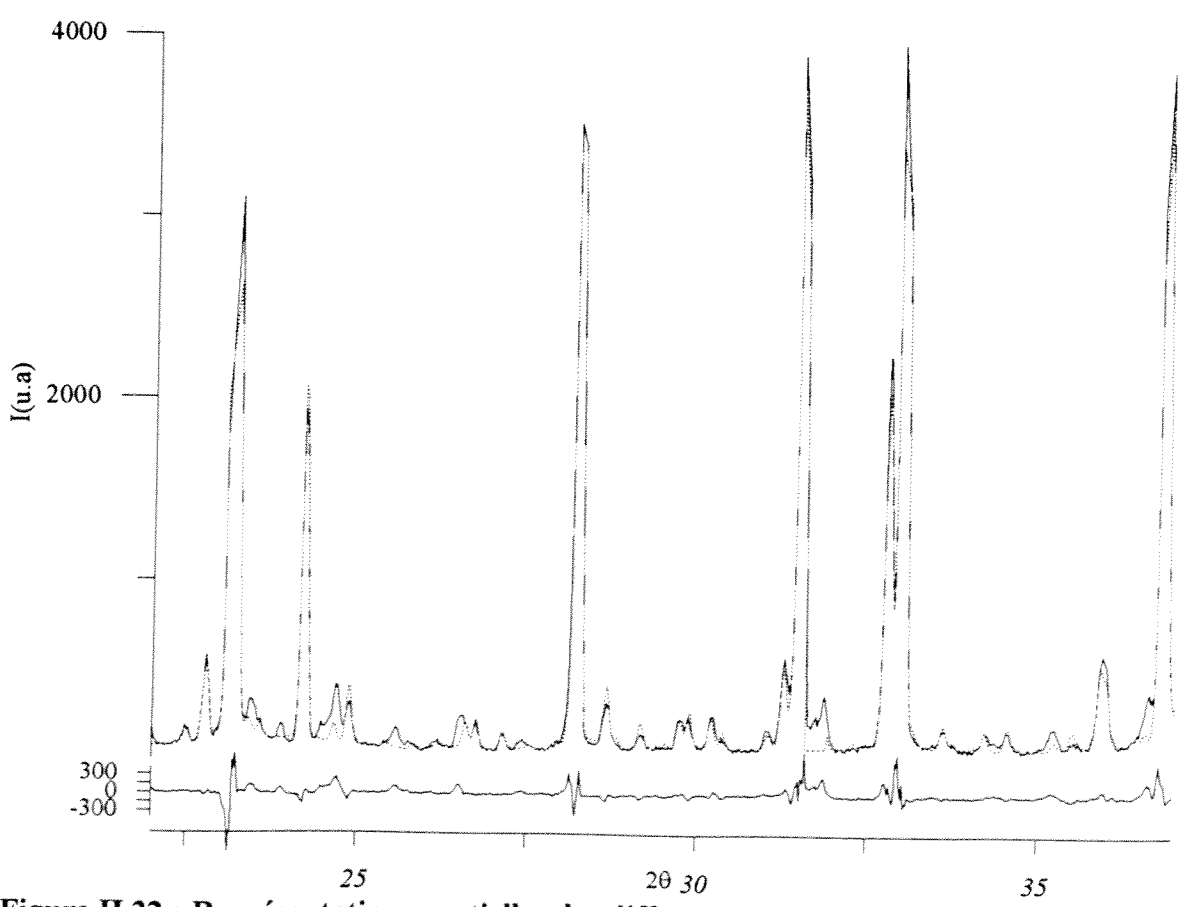
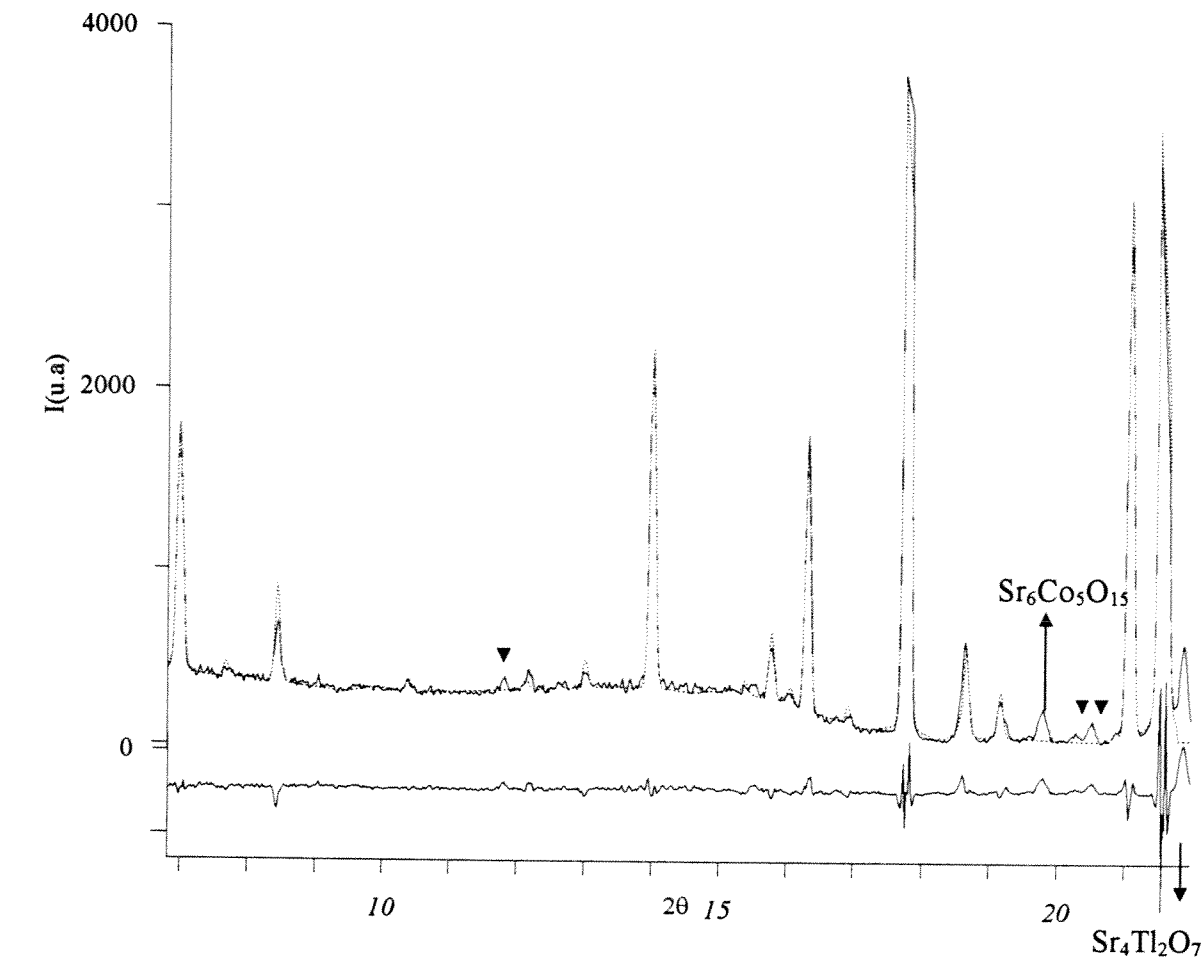


Figure II.22 : Représentations partielles des diffractogrammes observés(—) et calculés (-----) de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T2) à 100K.

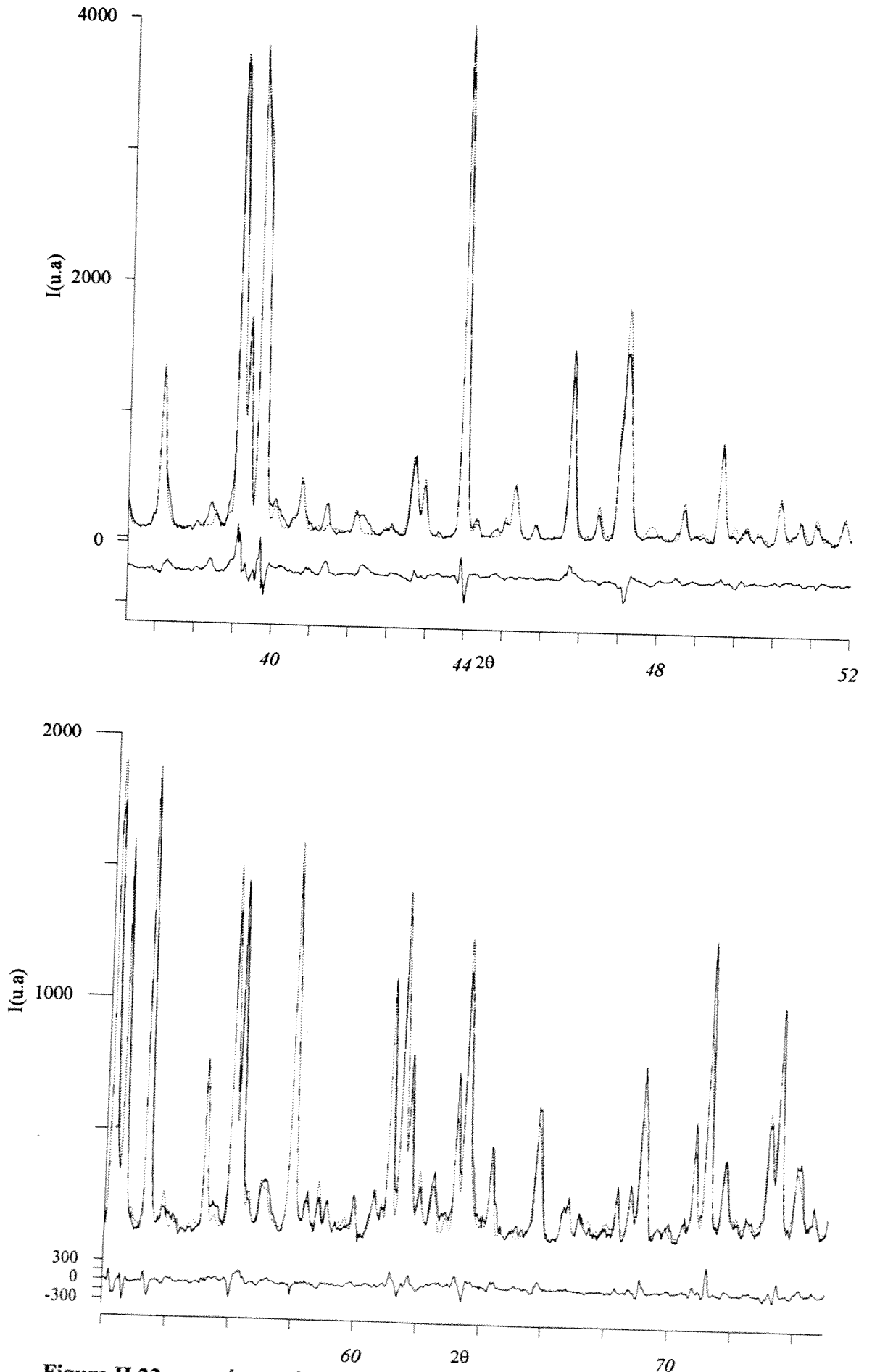


Figure II.23 : représentations partielles des diffractogrammes observés (—) et calculés (----) de $TlSr_2CoO_5$ (T2) à 100K.

Trois raies (▼) ne sont pas prises en compte par les différents modèles envisagés. Ces raies ne sont pas des raies d'impureté, en effet elles disparaissent lorsque l'on élève la température au-delà de 310K. A ce stade du travail nous ne sommes pas en mesure de leur donner une signification. Le tableau II.7 présente les distances réticulaires calculées et observées avec l'intensité des raies associées. Les raies "interdites" par la modulation sont en grisées.

Les distances interatomiques sont reportées dans le tableau II.6 ; la figure II.24 présente la structure de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5(\text{T2})$.

| Atomes | Distances (nm) |
|--------|----------------|
| Tl1-O4 | 0,2672(3) (×2) |
| Tl1-O5 | 0,230(5) (×1) |
| Tl1-O1 | 0,221(1) (×2) |
| Tl2-O6 | 0,2665(1) (×2) |
| Tl2-O5 | 0,244(5) (×1) |
| Tl2-O2 | 0,209(2) (×2) |
| Tl3-O5 | 0,2666(1) (×2) |
| Tl3-O4 | 0,217(3) (×1) |
| Tl3-O6 | 0,236(3) (×1) |
| Tl3-O3 | 0,227(2) (×2) |
| Co1-O8 | 0,179(2) (×4) |
| Co1-O1 | 0,217(4) (×2) |
| Co2-O8 | 0,199(2) (×2) |
| Co2-O7 | 0,189(1) (×2) |
| Co2-O2 | 0,201(3) (×1) |
| Co2-O3 | 0,247(3) (×1) |

Tableau II.6 : Distances interatomiques de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5(\text{T2})$.

| hkl | Distances réticulaires calculées (nm) | Distances réticulaires observées (nm) | I(calc.) | I(obs.) | 2θ (°) |
|-----|---------------------------------------|---------------------------------------|----------|---------|--------|
| 002 | 0,8771 | 0,8774 | 141.7 | 137.7 | 6,99 |
| 021 | 0,7267 | 0,7268 | 56.5 | 42.9 | 8,43 |
| 022 | 0,5905 | 0,5905 | 6.8 | 5.2 | 10,39 |
| | | 0,5193 | | | 11,82 |
| 110 | 0,5057 | 0,5048 | 6.7 | 12.1 | 12,13 |
| 023 | 0,4718 | 0,4715 | 16.0 | 13.3 | 13,01 |
| 004 | 0,4385 | 0,4387 | 195.7 | 210.3 | 14,00 |
| 041 | 0,3893 | 0,3895 | 39.2 | 40.5 | 15,78 |
| 113 | 0,3825 | 0,3827 | 10.2 | 7.7 | 16,06 |
| 130 | 0,3767 | 0,3767 | 149.7 | 157.3 | 16,32 |
| 131 | 0,3683 | | 0.8 | 0 | |
| 042 | 0,3634 | 0,3629 | 10.4 | 4.7 | 16,96 |
| 132 | 0,3461 | 0,3459 | 720.6 | 706.2 | 17,77 |
| 043 | 0,3297 | 0,3301 | 47.6 | 55.9 | 18,66 |
| 025 | 0,3212 | 0,3212 | 26.5 | 28.9 | 19,16 |
| 133 | 0,3166 | | 0 | 0 | |
| | | 0,3001 | | | 20,52 |
| 006 | 0,2923 | 0,2923 | 316.5 | 319.3 | 21,07 |
| 134 | 0,2857 | 0,2858 | 2769.5 | 2786.3 | 21,56 |
| 150 | 0,2740 | 0,2740 | 6.8 | 9 | 22,50 |
| 151 | 0,2707 | 0,2707 | 50.5 | 50.3 | 22,78 |
| 060 | 0,2662 | 0,2663 | 835.4 | 848.0 | 23,17 |
| 045 | 0,2635 | 0,2632 | 4.5 | 7.8 | 23,41 |
| 061 | 0,2631 | | 0.4 | 0.8 | |
| 152 | 0,2616 | 0,2616 | 10.1 | 13.2 | 23,59 |
| | | 0,2582 | | | 23,80 |
| 135 | 0,2567 | | 0.3 | 0 | |
| 202 | 0,2550 | 0,2550 | 144.6 | 142.3 | 24,20 |
| 153 | 0,2481 | 0,2481 | 35.6 | 36.3 | 24,89 |
| 027 | 0,2391 | 0,2415 | 3.8 | 7.2 | 25,84 |
| 046 | 0,2359 | 0,2360 | 4.8 | 4.8 | 26,20 |
| 136 | 0,2309 | 0,2310 | 17.3 | 15.8 | 26,77 |
| 204 | 0,2278 | 0,2277 | 9.1 | 7.7 | 27,15 |
| 008 | 0,2193 | 0,2193 | 549.6 | 563.3 | 28,22 |
| 155 | 0,2159 | 0,2158 | 35.5 | 27.2 | 28,67 |
| 047 | 0,2122 | 0,2122 | 15.4 | 10.2 | 29,18 |
| 065 | 0,2120 | | 0.2 | 0.1 | |
| 137 | 0,2086 | | 0.1 | 0.1 | |
| 171 | 0,2082 | 0,2082 | 16.6 | 20.2 | 29,75 |
| 243 | 0,2073 | 0,2074 | 23.5 | 20.8 | 29,89 |

Tableau II.7 : Distances réticulaires de $TlSr_2CoO_5$ (T2) (maille orthorhombique).

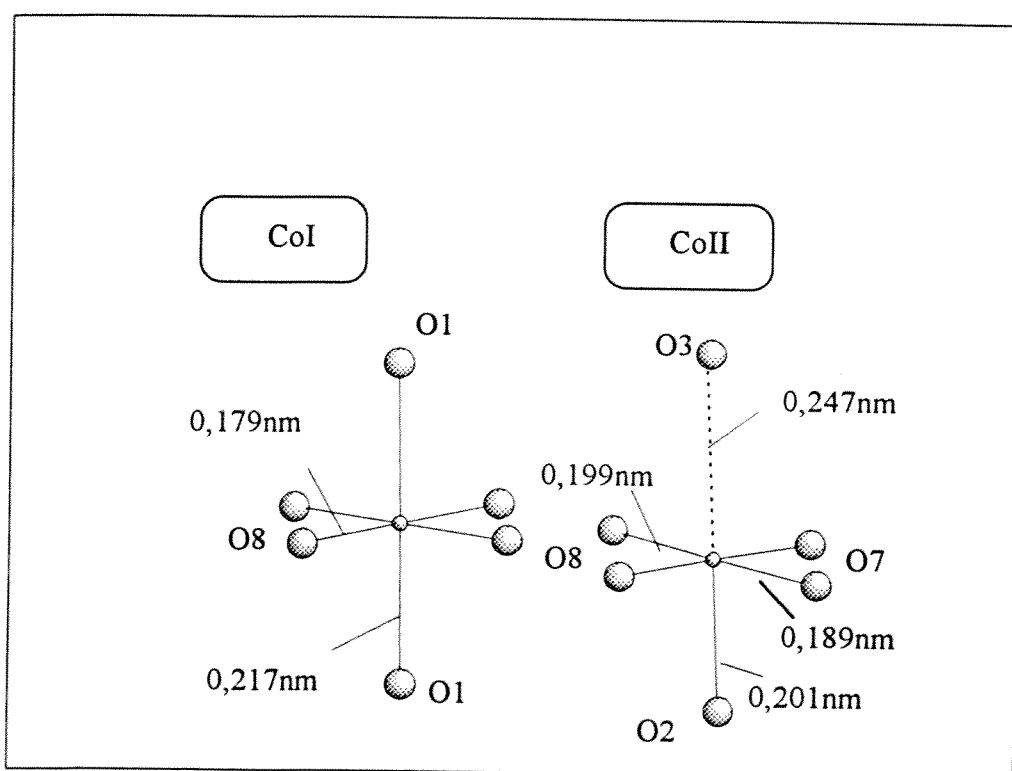
En ne considérant que les distances Tl-O inférieures à 0,27nm les thalliums Tl1 et Tl2 se situent dans une pyramide distordue. Quant au thallium Tl3, il occupe un site octaédrique très distordu avec deux distances axiales courtes. Les distances Tl-O sont du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature pour les cuprates de thallium [5] ; par ailleurs l'aptitude du thallium à occuper des sites très distordus et divers est un phénomène connu : dans $Ba_2Tl_2O_5$, l'environnement est tétraédrique distordu [20] ; il est plan carré dans $Sr_4Tl_2O_7$ [21] ou octaédrique distordu dans $Ca_2Tl_2O_5$ [22] et $Sr_2Tl_2O_5$ (Chapitre V). La figure II.25 met parfaitement en évidence des chaînes de thallium le long de l'axe a_0 . Il faut noter d'autre part les courtes distances Tl-O apicales de 0,209nm ou 0,221nm, qui permettent un allongement important des octaèdres entourant le cobalt le long de l'axe c.

L'affinement met en évidence deux types de sites pour le cobalt, notés I et II : le cobalt CoI se situe en effet dans un octaèdre très allongé caractérisé par des distances très courtes dans le plan (a_0, b_0) : $d_{Co-O} = 0,179nm$; le site II est par contre plus volumineux et distordu ; on peut le décrire par une coordinence octaédrique très déformée, ou par une coordinence (5+1), avec une distance moyenne de 0,194nm dans le plan de base de la pyramide. La figure II.26 présente le plan (a_0, b_0) en côte $z = 0$, où sont différenciés les polyèdres oxygénés correspondant aux sites I et II du cobalt. On peut alors mettre en évidence un enchaînement des sites II pyramidaux à sommets communs le long de l'axe a_0 ; ils sont séparés par des octaèdres beaucoup plus petits correspondant au site I. Sur la figure II.26 nous avons annoté les distances Co-O dans les directions (a_q) et (b_q) de la maille quadratique de base, afin de mettre en évidence la modulation des distances cobalt-oxygène. Rappelons que le vecteur de modulation observé en microscopie électronique est $q^* = 1/3a_q^* + 1/3b_q^* + 1/2c_q^*$.

Il est bien évident que de tels environnements vont conduire à une configuration électronique du cobalt 3+ propre à chaque site. Ainsi étant donné la petite taille du site I, on peut raisonnablement envisager un état de spin faible pour l'ion Co^{3+} ($r = 0,0525nm$). En revanche le site II plus volumineux devrait permettre la stabilisation soit d'un état de spin fort ($r = 0,061nm$) ou de spin intermédiaire. A titre de comparaison, dans $YBa(Co_{2-x}Cu_x)O_5$ [23] et dans $YBaCoCu_{1-x}Fe_xO_5$ [24] où le cobalt 3+ se situe également dans une

pyramide avec des distances Co-O de 0,196nm dans le plan de base et de 0,20nm pour la hauteur, le cobalt 3+ adopte un configuration spin intermédiaire ($S = 1$).

Une discussion plus détaillée de la configuration électronique du cobalt dans $\text{TlSr}_2\text{CoO}_3$ est donnée dans le chapitre 3 lors de l'étude des propriétés électroniques.



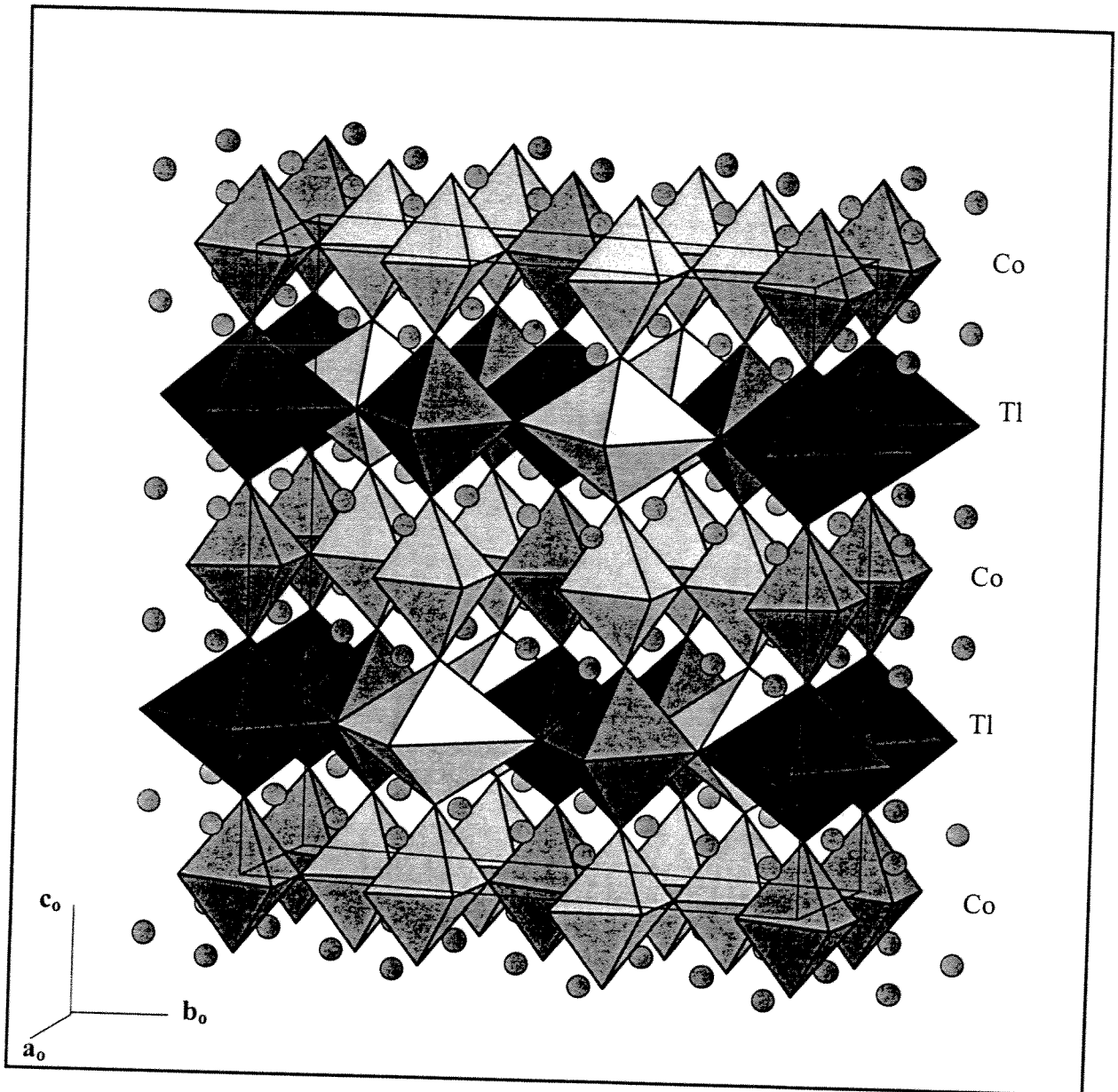


Figure II.24 : Structure de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ à 100K.

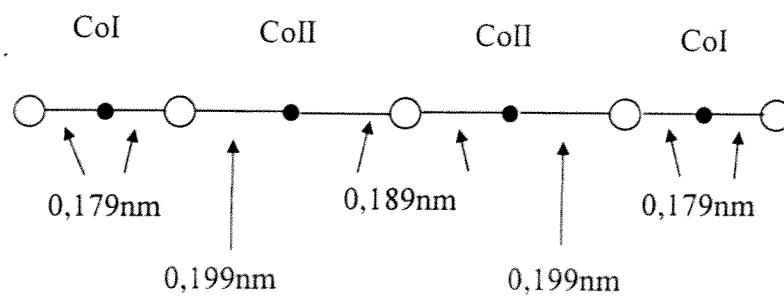
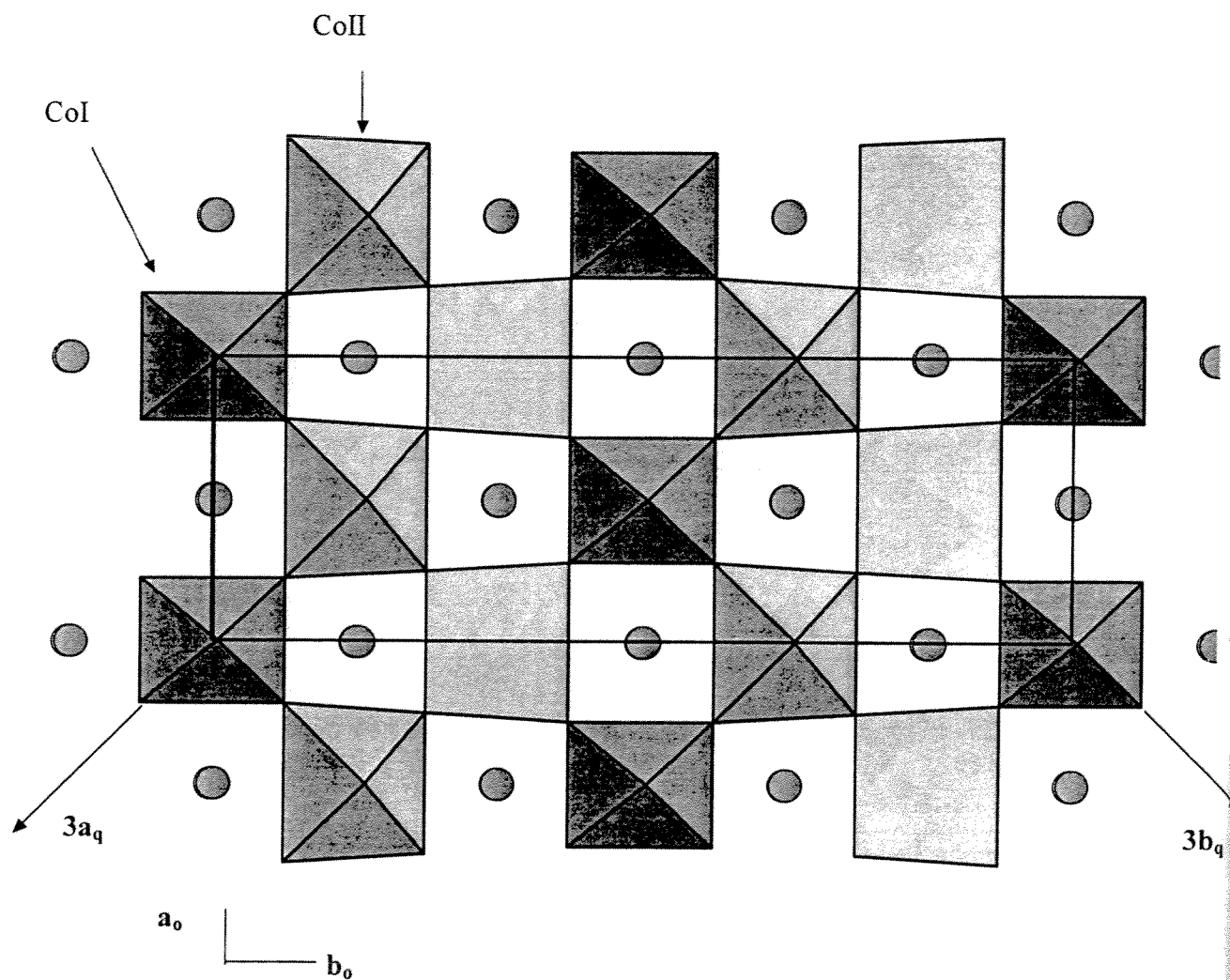


Figure II.26 : Plan (a_0 , b_0) Co-O₂ et modulation des distances Co-O le long de la direction ($3a_q$).

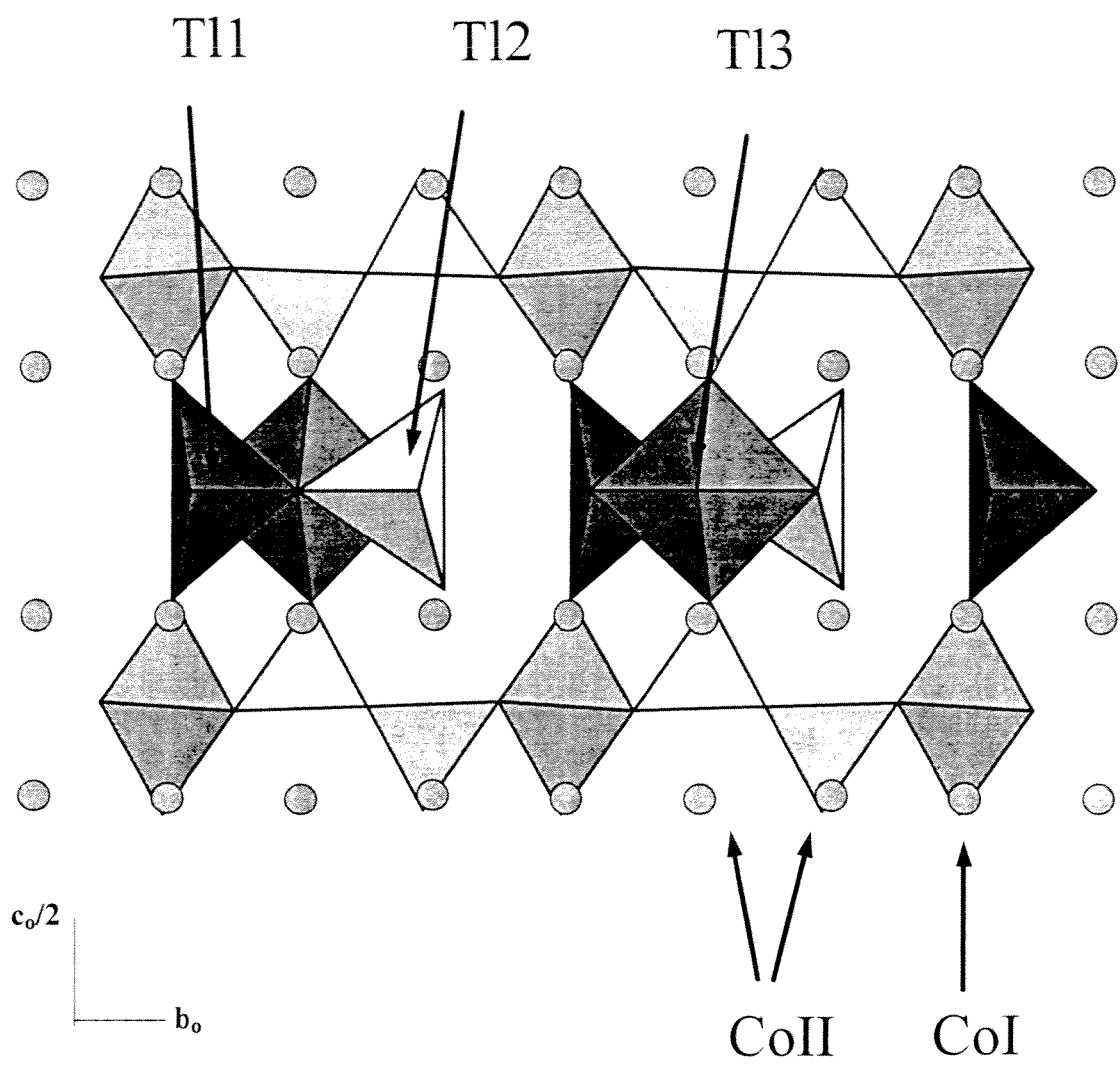


Figure II.25 : Plan (b, c) relatif au composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ à 100K.

II.3. Etude de l'environnement atomique local du cobalt : EXAFS.

Afin d'avoir une autre approche de l'environnement local du cobalt au sein de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$, une étude EXAFS au seuil K du cobalt ($E_K = 7710\text{eV}$) a été entreprise en collaboration avec A. Demourgues.

II.3.1. Généralités.

Les oscillations EXAFS traduisent un phénomène d'interférences constructives et destructives entre l'onde électromagnétique incidente issue de l'atome absorbeur et l'onde rétrodiffusée par les atomes voisins. A l'onde incidente est associé le photoélectron k . Le signal $\chi(k)$ est extrait du coefficient d'absorption $\mu(k)$ à partir de la relation

$\chi(k) = (\mu(k) - \mu_0(k))/\mu_0(k)$ où $\mu_0(k)$ est le coefficient d'absorption atomique caractéristique de l'atome absorbeur pris isolément. Nous rappelons dans l'annexe B quelques notions générales sur la spectroscopie d'absorption X.

Le modèle classiquement utilisé pour décrire les variations du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie dans l'approximation de l'onde plane, fait appel au formalisme de diffusion simple ; seules les interférences avec un unique atome rétrodiffuseur sont considérées, représentant ainsi un seul aller-retour du photoélectron de l'absorbeur vers le rétrodiffuseur. Dans le cas général tous les chemins optiques possibles en considérant plusieurs atomes rétrodiffuseurs, doivent être pris en compte : le formalisme de diffusion multiple est alors utilisé [25-27]. Toutefois, du fait de la longueur des chemins optiques, du libre parcours moyen du photoélectron et de la durée limitée de l'excitation, seuls les chemins prenant en compte deux voire trois atomes rétrodiffuseurs doivent être considérés ; ces chemins correspondent respectivement aux ordres deux et trois de la diffusion multiple. De façon générale $\chi(k) = \sum_{p=1}^3 \chi_p(k)$.

Ainsi dans ce modèle, le signal EXAFS dépend non seulement de la distance radiale de l'atome absorbeur comme dans le cas de la diffusion simple mais aussi des

angles azimutaux et équatoriaux entre l'absorbeur et les atomes retrodiffuseurs. Il est donc très sensible à la position des atomes. Expérimentalement, on observe sur les spectres EXAFS une contribution importante des sphères de coordination relatives aux seconds voisins.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à 10K, 100K, 250K et 330K. Le pas de mesure est égal à 0,3eV entre 7650eV et 8750eV ; la durée du comptage est de 2s par point. La fenêtre choisie Δk s'étend de $k_{\min} = 60\text{nm}^{-1}$ à $k_{\max} = 135\text{nm}^{-1}$ soit $\Delta k = 75\text{nm}^{-1}$. Sur les transformées de Fourier seront identifiées quatre sphères de coordination entre 0,15nm et 0,45nm correspondant aux distributions radiales Co-Oxy, Co-Oz, Co-Sr, Co-Co et Co-Tl. Dans ces conditions, la résolution permettant de séparer deux sphères de coordination est $\text{RES} = \pi/2 (1/\Delta k) = 0,021\text{nm}$ et le nombre de paramètres affinaibles $N = 2/\pi (\Delta R \Delta k)^{-1} = 13$, où ΔR est la largeur totale considérée dans l'espace des distances.

II.3.2. Etude EXAFS à T=330K.

Connaissant les paramètres de maille de la phase T1 qui cristallise dans le système quadratique ($a = 0,377\text{nm}$, $c = 0,879\text{nm}$), les spectres EXAFS au seuil K du cobalt enregistrés à 330K ont été affinés en considérant dans un premier temps un modèle de diffusion simple. Onze paramètres sont alors affinés (distances radiales R, facteurs de Debye-Waller $2\sigma^2$ relatifs aux cinq distributions radiales, décalage d'origine ΔE_0). Les paramètres obtenus sont présentés au tableau II.8, les oscillations EXAFS ainsi que la transformée de Fourier à la figure II.27a).

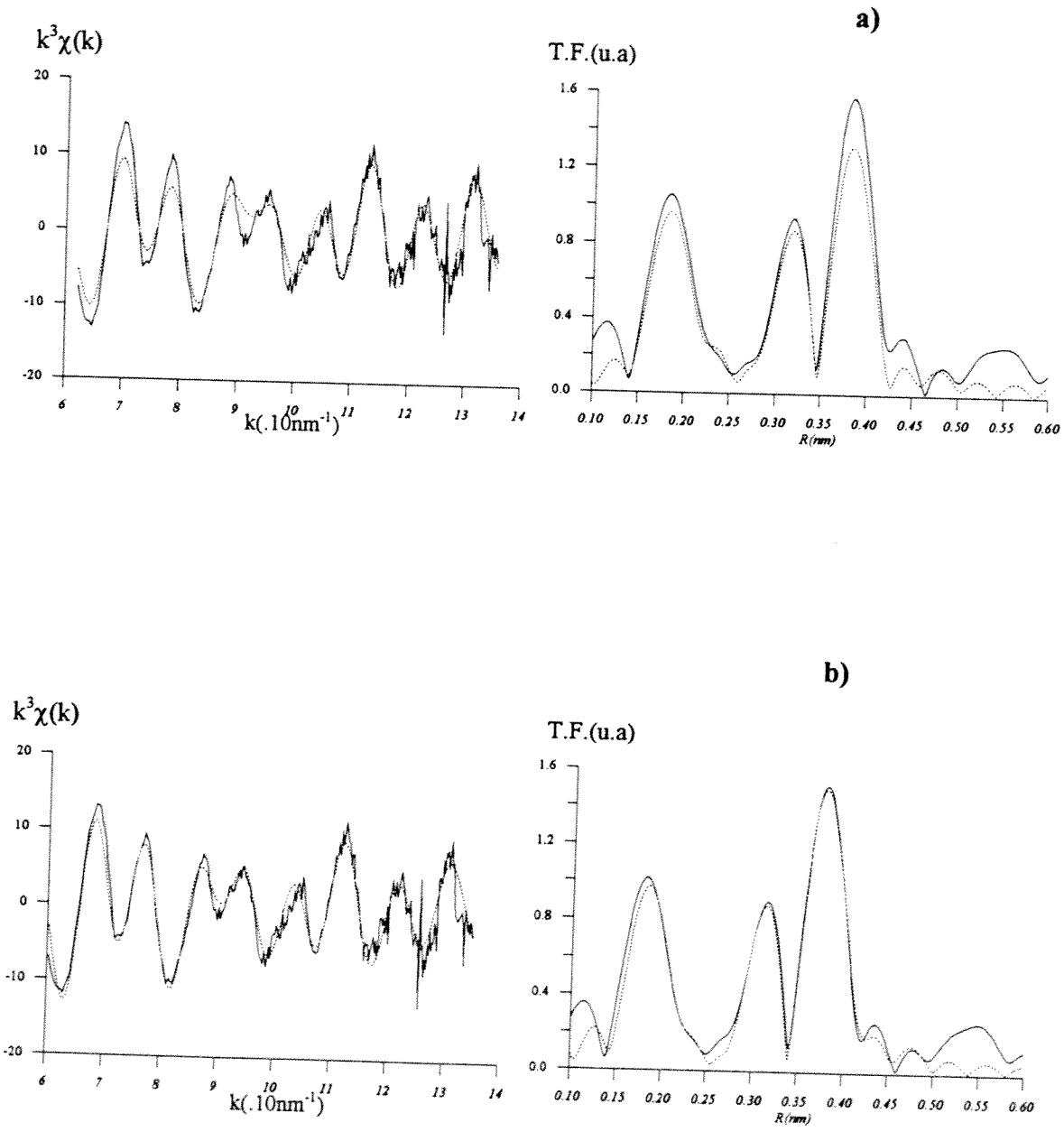


Figure II.27: Spectres EXAFS expérimental et théorique et leurs transformées de Fourier relatifs au composé $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$. a) : calcul en diffusion simple ; b) : calcul en diffusion multiple.

| $d_{\text{Co-Oxy}}$ (nm) $\pm 0,001$ | $2\sigma^2$ ($\cdot 10^{-2}$ nm^2) | $d_{\text{Co-Oz}}$ (nm) $\pm 0,001$ | $2\sigma^2$ ($\cdot 10^{-2}$ nm^2) | $d_{\text{Co-Sr}}$ (nm) $\pm 0,002$ | $2\sigma^2$ ($\cdot 10^{-2}$ nm^2) | $d_{\text{Co-Co1}}$ (nm) $\pm 0,002$ | $2\sigma^2$ ($\cdot 10^{-2}$ nm^2) | $d_{\text{Co-Tl}}$ (nm) $\pm 0,002$ | $2\sigma^2$ ($\cdot 10^{-2}$ nm^2) |
|--|---|---|---|---|---|--|---|---|---|
| 0,184 | 0,004 | 0,224 | 0,008 | 0,316 | 0,02 | 0,378 | 0,000 | 0,438 | 0,013 |

Tableau II.8 : Résultats de l'affinement EXAFS à 330K dans le cas de la diffusion simple.

Notons l'amplitude anormalement élevée de la troisième couche associée à la distribution Co-Co. La mauvaise qualité de l'affinement apparait clairement : la distance Co-Co affinée à $0,379\text{nm} \pm 0,002\text{nm}$ n'est pas le double de la distance Co-O déterminée à $0,184\text{nm} \pm 0,001\text{nm}$ et nous obtenons d'autre part une valeur quasi nulle voire négative du facteur de Debye-Waller relative à la distribution Co-Co. Tout ceci nous a conduit à reconsidérer cet affinement en prenant en compte les ordres deux et trois de la diffusion multiple. En effet l'existence de chaînes linéaires Co-O-Co-O-Co dans le plan Co-O₂ peut induire des phénomènes de diffusion multiple.

Dans ces conditions nous avons généré autour de l'atome de cobalt qui constitue un centre d'inversion (symétrie ponctuelle Ci), les coordonnées cartésiennes approchées des atomes d'oxygène, de strontium, de cobalt et de thallium (Tableau II.9).

Les coordonnées a, c et z sont des variables à affiner.

| | x | y | z | d |
|------|------|------|------|----------------|
| Co | 0 | 0 | 0 | |
| Oxy1 | a/2 | 0 | 0 | a/2 |
| Oxy2 | 0 | a/2 | 0 | a/2 |
| Oz | 0 | 0 | z | z |
| Sr1 | a/2 | a/2 | a/2 | $\sqrt{3} a/2$ |
| Sr2 | a/2 | a/2 | -a/2 | $\sqrt{3} a/2$ |
| Sr3 | a/2 | -a/2 | a/2 | $\sqrt{3} a/2$ |
| Sr4 | -a/2 | a/2 | a/2 | $\sqrt{3} a/2$ |
| Co1 | a | 0 | 0 | a |
| Co2 | 0 | -a | 0 | a |
| Tl | 0 | 0 | c/2 | c/2 |

Tableau II.9 : Coordonnées cartésiennes des atomes constituant le cluster autour du cobalt dans le cadre d'un calcul en diffusion multiple.

Le décalage d'origine ainsi que les dix distances radiales ont été affinés dans un premier temps puis les dix facteurs de Debye-Waller associés à chacune des couches. Les résultats de l'affinement sont reportés au tableau II.10, tandis que la figure II.27b) présentent les oscillations EXAFS et la transformée de Fourier affinées.

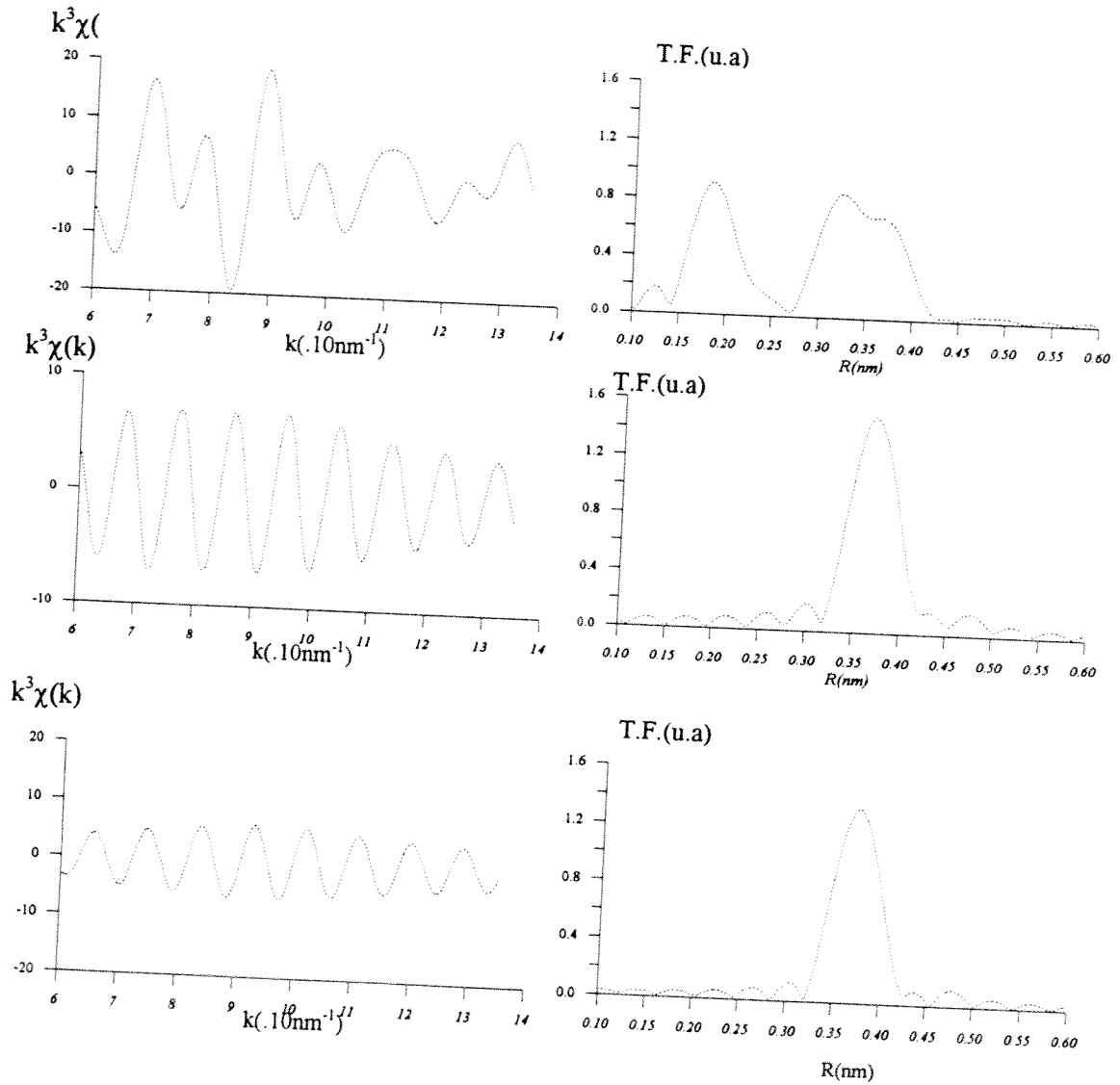


Figure II.28 : Oscillations EXAFS et transformées de Fourier associées représentant l'ordre 1, 2 et 3 de la diffusion multiple.

| 330K | Distances (nm) | $2\sigma^2(.10^{-2}\text{nm}^2)$ |
|---------|----------------|----------------------------------|
| Co-Oz | 0,228±0,001 | 0,013 |
| Co-Oxy1 | 0,187±0,001 | 0,004 |
| Co-Oxy2 | 0,186±0,001 | 0,004 |
| Co-Sr1 | 0,321±0,002 | 0,015 |
| Co-Sr2 | 0,319±0,002 | 0,018 |
| Co-Sr3 | 0,319±0,002 | 0,020 |
| Co-Sr4 | 0,320±0,002 | 0,019 |
| Co-Co1 | 0,374±0,002 | 0,007 |
| Co-Co2 | 0,374±0,002 | 0,009 |
| Co-Tl | 0,438±0,002 | 0,024 |

Tableau II.10 : Résultats de l'affinement EXAFS en diffusion multiple à 330K relatif au composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

Notons que les ordres deux et trois de la diffusion multiple interviennent essentiellement au niveau de la couche Co-Co (Figure II.28). Dans ces conditions les résultats de l'affinement sont corrects et en bon accord avec les distances obtenues à partir de l'affinement de la structure à 100°C.

II.3.3. Etude EXAFS en fonction de la température.

La figure II.29 présente les transformées de Fourier des spectres EXAFS enregistrés à 10K, 100K, 250K et 330K. L'évolution thermique des pics relatifs aux sphères de coordinence Co-Co1, Co-Sr et Co-Tl ne présente pas d'anomalie particulière : la diminution de la température conduit à une diminution des valeurs des facteurs de Debye-Waller liés à l'agitation thermique, ce qui se traduit sur la transformée de Fourier par une augmentation de l'intensité des différentes couches.

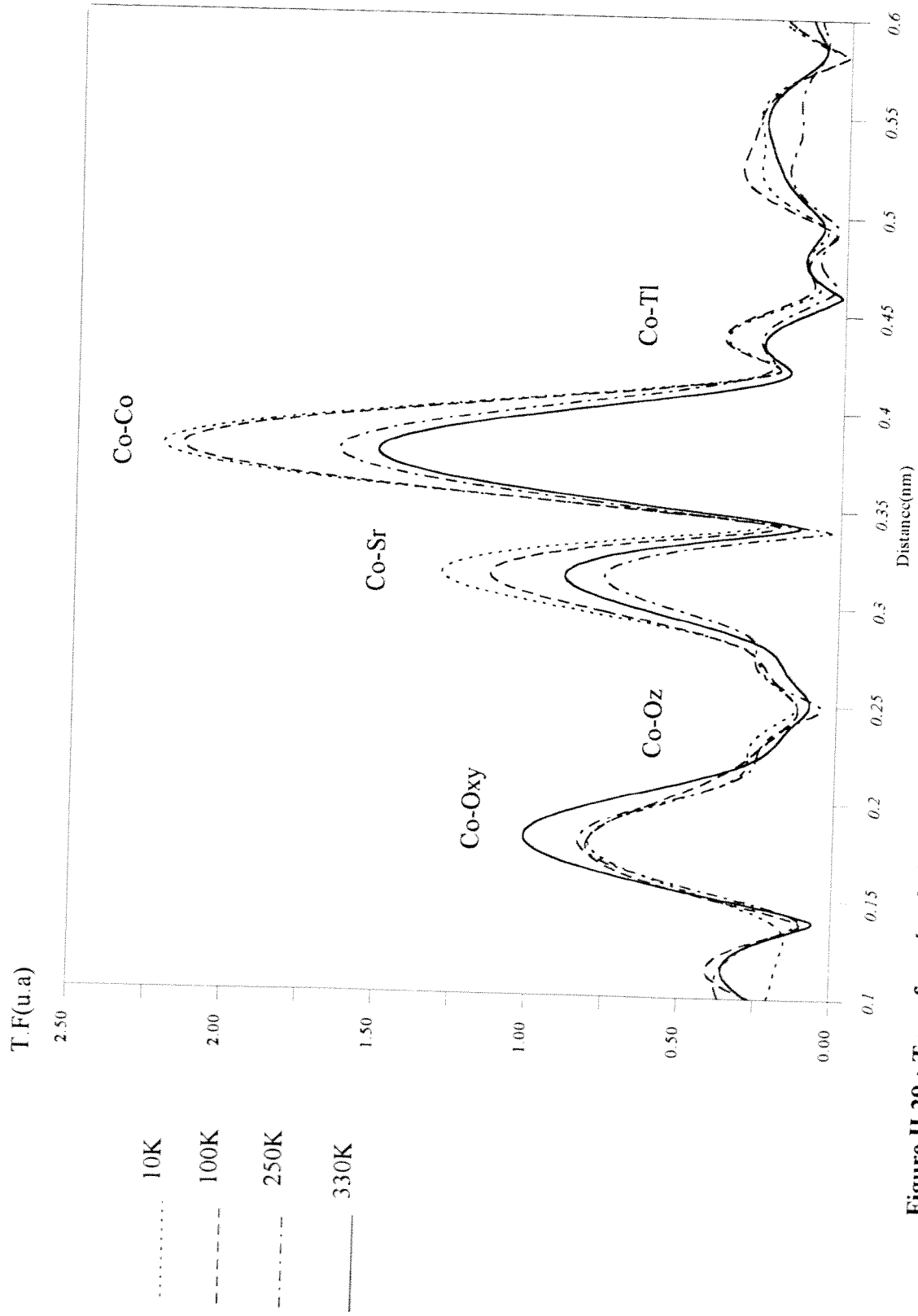


Figure II.29 : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS relatives au composé $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$ à 10K, 100K, 250K et 330K

Par contre la contribution relative à la première sphère de coordination Co-O décroît notablement de 330K à 250K, en faisant clairement apparaître deux distributions de distances Co-O autour de 0,185nm et 0,230nm. L'amplitude de la deuxième couche Co-Oz est d'autant plus importante que la température est basse. Dans le cas de la première sphère de coordination Co-Oxy cette brutale diminution ne peut s'expliquer que par l'apparition d'un désordre statistique au niveau de la distribution des distances au sein de la couche CoO₂. C'est un phénomène que nous allons maintenant expliciter avec l'affinement du spectre EXAFS enregistré à 10K.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la sphère de coordination Co-O en affinant successivement d_{Co-Oz} et le facteur de Debye-Waller associé à cette couche, puis en considérant quatre distances identiques Co-Oxy et en affinant la distance radiale et le facteur de Debye-Waller. L'affinement semble correct (Figure II.30) mais les facteurs de Debye-Waller sont trop élevés par rapport à ceux obtenus à 330K comme le montre le tableau suivant :

| 10K | Distances (nm) ±0,001 | $2\sigma^2$ ($10^{-2}nm^2$) |
|---------|--------------------------|----------------------------------|
| Co-Oz | 0,228 | 0,010 |
| Co-Oxy1 | 0,186 | 0,008 |
| Co-Oxy2 | 0,186 | 0,008 |

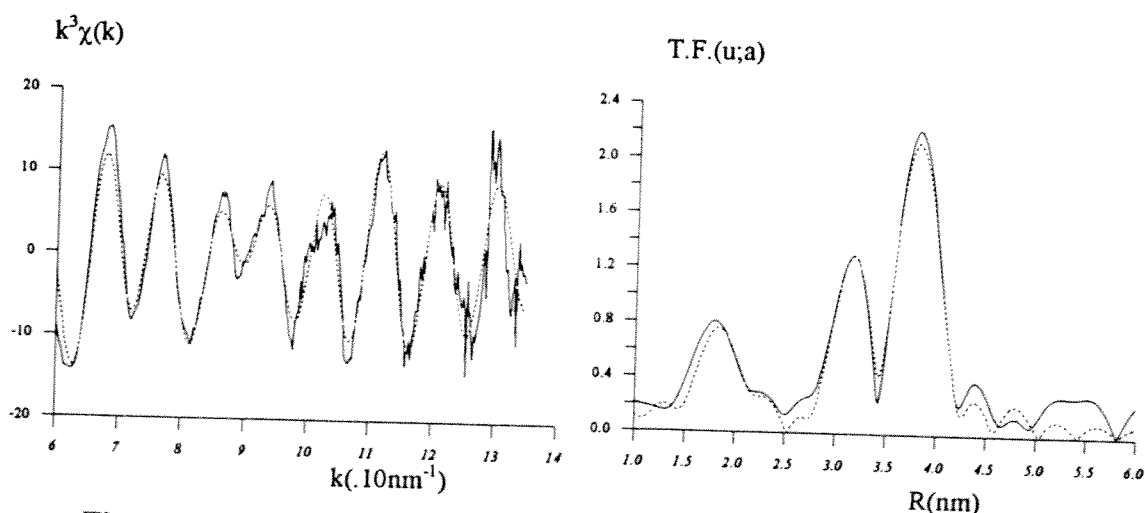


Figure II.30 : Oscillations EXAFS expérimentales et calculées et leurs transformées de Fourier à 10K, où quatre distances Co-Oxy identiques sont considérées.

Nous avons alors considéré (2+2) distances dans le plan $d_{\text{Co-Oxy1}}$ et $d_{\text{Co-Oxy2}}$ ainsi que leurs facteurs de Debye-Waller, ce qui a permis d'obtenir des valeurs satisfaisantes. L'affinement des autres paramètres est réalisé comme précédemment. L'ensemble des résultats obtenus à 10K est présenté dans le tableau II.11 et l'affinement du spectre à la figure II.31.

| 10K | Distances (nm) | $2\sigma^2$ (10^{-2}nm^2) |
|---------|----------------|---|
| Co-Oz | 0,230±0,001 | 0,012 |
| Co-Oxy1 | 0,192±0,001 | 0,003 |
| Co-Oxy2 | 0,182±0,001 | 0,002 |
| Co-Sr1 | 0,325±0,002 | 0,011 |
| Co-Sr2 | 0,318±0,002 | 0,012 |
| Co-Sr3 | 0,323±0,002 | 0,012 |
| Co-Sr4 | 0,317±0,002 | 0,011 |
| Co-Co1 | 0,376±0,002 | 0,004 |
| Co-Co2 | 0,375±0,002 | 0,004 |
| Co-Tl | 0,442±0,002 | 0,019 |

Tableau II.11 : Résultats de l'affinement du spectre EXAFS enregistré à 10K.

Nous avons donc mis en évidence une distribution de distances entre 0,183nm et 0,193nm à 10K ce qui est conforme aux résultats obtenus lors de l'affinement de la structure à l'aide des spectres de diffraction X à 100K donné dans le paragraphe précédent.

Des affinements identiques ont été opérés sur les spectres EXAFS enregistrés à 100K et 250K. Les résultats sont présentés au tableau II.12 et à la figure II.32.

Signalons toutefois l'allure particulière du spectre EXAFS à 100K au niveau de la deuxième couche Co-O.

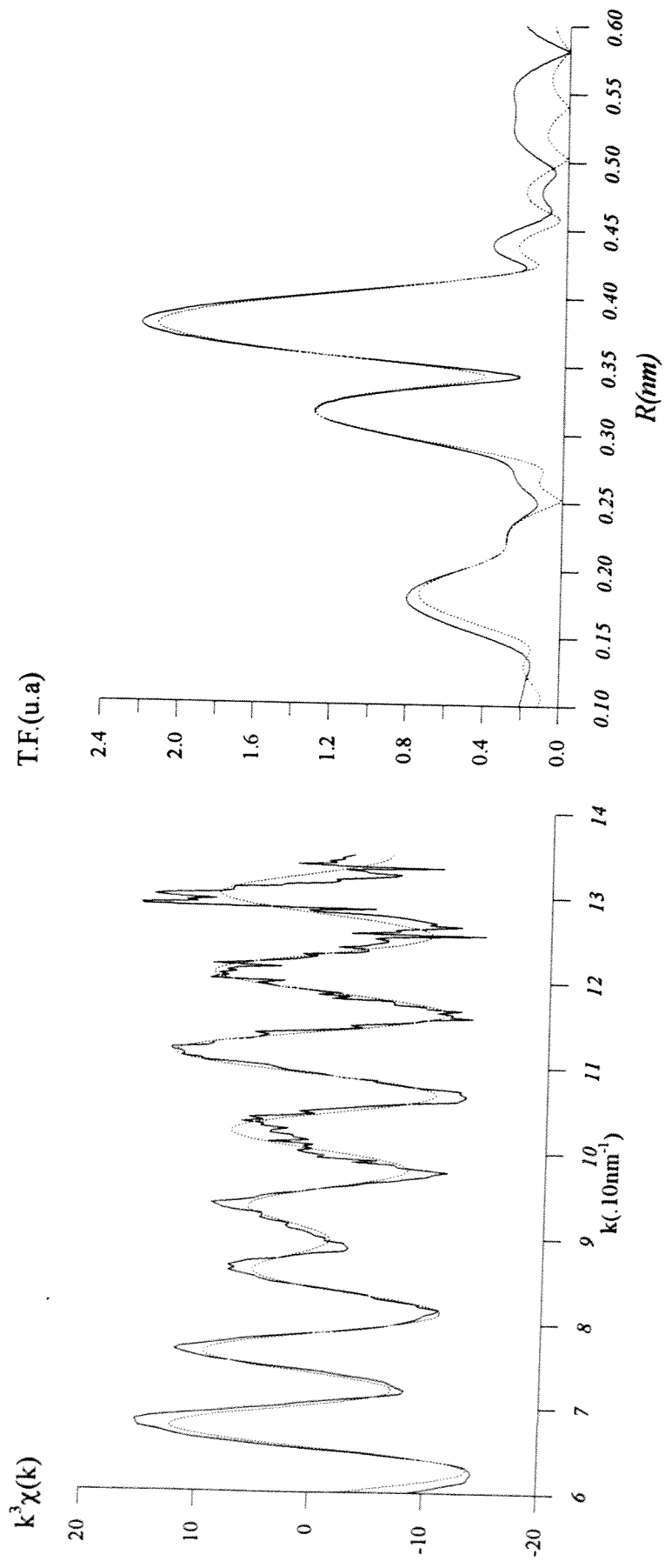


Figure II.31 : Oscillations EXAFS expérimentales et calculées et transformée de Fourier relative au composé $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$ à 10K dans un calcul de diffusion multiple avec deux distances Co-Oxy différentes.

| 100K | Distances (nm) | $2\sigma^2$ ($\cdot 10^{-2}\text{nm}^2$) |
|---------|----------------|---|
| Co-Oz | 0,228±0,001 | 0,010 |
| Co-Oxy1 | 0,192±0,001 | 0,003 |
| Co-Oxy2 | 0,182±0,001 | 0,002 |
| Co-Sr1 | 0,324±0,002 | 0,014 |
| Co-Sr2 | 0,317±0,002 | 0,014 |
| Co-Sr3 | 0,323±0,002 | 0,014 |
| Co-Sr4 | 0,317±0,002 | 0,014 |
| Co-Co1 | 0,376±0,002 | 0,004 |
| Co-Co2 | 0,374±0,002 | 0,004 |
| Co-Tl | 0,404±0,002 | 0,017 |

| 250K | Distances (nm) | $2\sigma^2$ ($\cdot 10^{-2}\text{nm}^2$) |
|---------|----------------|---|
| Co-Oz | 0,230±0,001 | 0,010 |
| Co-Oxy1 | 0,190±0,001 | 0,003 |
| Co-Oxy2 | 0,182±0,001 | 0,002 |
| Co-Sr1 | 0,323±0,002 | 0,018 |
| Co-Sr2 | 0,318±0,002 | 0,018 |
| Co-Sr3 | 0,323±0,002 | 0,018 |
| Co-Sr4 | 0,318±0,002 | 0,018 |
| Co-Co1 | 0,376±0,002 | 0,007 |
| Co-Co2 | 0,374±0,002 | 0,007 |
| Co-Tl | 0,439±0,002 | 0,024 |

Tableau II.12 : Résultats de l'affinement du spectre EXAFS enregistré à 100K et 250K.

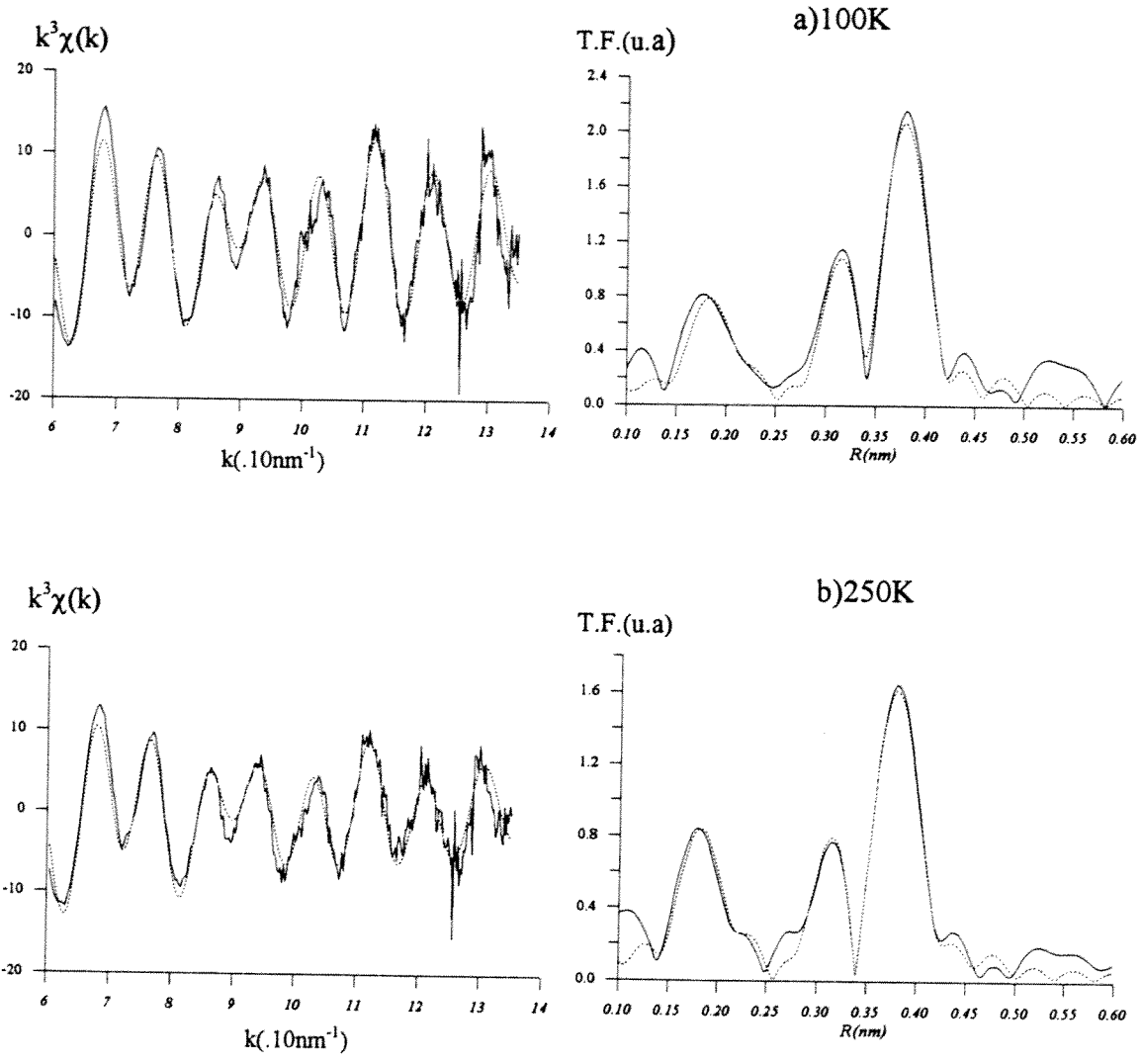


Figure II.32 : Oscillations EXAFS et transformées de Fourier expérimentales(—) et calculées relative au composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$: a)100K ; b)250K. (-----)

II.3.4. Conclusion

Cette étude EXAFS montre la nécessité d'effectuer les calculs en tenant compte des effets de diffusion multiple inhérents à la structure cristalline du matériau, notamment lorsqu'il s'agit des couches de seconds voisins. Nous avons ainsi pu obtenir des valeurs de distances Co-Sr et Co-Co1 raisonnables, celles-ci étant par ailleurs en bon accord avec les valeurs des distances Co-O.

Nous avons d'autre part confirmé les résultats obtenus avec l'affinement des diffractogrammes de rayons X enregistrés à 330K et 100K : un désordre statistique dans le plan CoO_2 lié à la disparition de la symétrie ponctuelle D_{4h} de la phase haute température, est nettement mis en évidence dès 250K.

II.4. Conclusion du chapitre II.

Le composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ présente une transition structurale très différente de celle caractérisant certains cuprates dits "1201". En effet celle-ci n'est pas liée à une différence de stœchiométrie en oxygène contrairement à ce qui se passe dans le cas des cuprates.

En effet, une étude radiocristallographique a permis de montrer l'existence de deux phases (T1) et (T2), dont les diagrammes de diffraction X sont quasiment identiques : T1 peut être isolée pour une température supérieure à 310K, T2 pour une température inférieure à 270K ; entre ces deux températures les deux phases coexistent. Une étude par microscopie électronique à transmission réalisée à 330K a permis de confirmer que la phase T1 cristallise dans le système quadratique comme les cuprates "Tl-1201".

Une étude effectuée à 100K, nous a ensuite conduit à décrire la phase basse température à partir du même réseau quadratique en introduisant une modulation commensurable avec le réseau de base, modulation caractérisée par le vecteur $\mathbf{q}^* = 1/3 (\mathbf{a}_q^* + \mathbf{b}_q^*) + 1/2 \mathbf{c}_q^*$.

L'affinement de la structure de la phase haute température T1, réalisé sur la base des positions atomiques de la structure quadratique (P4/mmm) de $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ a montré que l'environnement du cobalt 3+ était un octaèdre fortement allongé ($\theta = d_{\text{Co-Oapical}}/d_{\text{Co-Oplan}} = 1,2$). L'EXAFS a confirmé ce résultat.

Etant donné la très faible différence qui distingue les diagrammes de diffraction X de la phase T2, nous avons fait appel à l'utilisation du rayonnement synchrotron pour affiner sa structure. La modulation étant commensurable, nous avons traité le problème en surstructure à l'aide d'une maille orthorhombique déterminée par microscopie électronique. L'affinement a révélé des déplacements alternés le long de l'axe c_0 , de deux thalliums dans la direction de l'axe b_0 . Ces thalliums entraînent avec eux les oxygènes apicaux. Ces déplacements sont corrélés à une modification importante de l'environnement du cobalt dans les couches perovskites.

Nous avons également mis en évidence deux sites très différents pour l'ion Co^{3+} :

Le site I est un octaèdre allongé comportant des distances Co-O très courtes dans le plan équatorial et une distance moyenne Co-O de 0,192nm éventuellement compatible avec un état de spin faible ($S=0$) $t_{2g}^6 e_g^0$.

Le site II est plus volumineux si l'on considère six ligands mais il est mieux décrit par une coordinence (5+1), qui peut permettre de stabiliser un état de spin intermédiaire ($S=1$) $t_{2g}^5 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$, pour l'ion Co^{3+} .

En première approximation, le plan Co-O peut donc se décrire par des chaînes le long de l'axe a_0 d'octaèdres à sommets communs d'ions magnétiques, séparées par des octaèdres d'ions non magnétiques. Une modulation des distances Co-O de périodicité $3a_q$ et $3b_q$ a par ailleurs été mise en évidence, ce qui est conforme avec le vecteur de modulation q^* observé en microscopie électronique. Cette modulation des distances Co-O dans le plan (a_0, b_0) a été vérifiée avec l'étude EXAFS au seuil K du cobalt : un net élargissement du pic relatif à la distribution des distances ($\text{Co-O}_{\text{plan}}$) est observé lorsque la température est inférieure à 330K.

Remarquons aussi la diminution du volume de la maille lorsque la température devient supérieure à 310K.

Toutes ces caractéristiques structurales très particulières doivent être corrélées aux propriétés électroniques. Cette étude fait l'objet du chapitre III.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] **A. K. Ganguli, M. A. Subramanian**
J. Solid State Chem. 93, 250 (1991).
- [2] **E. Ohshima, M. Kikuchi, F. Izumi, K. Hiraga, T. Oku,
S. Nakajima, N. Ohnishi, Y. Morii, S. Funahashi, Y. Syono**
Physica C 221, 261 (1994).
- [3] **J. S. Kim, J. S. Swinnea, H. Steinfink**
J. Less-Common Met. 156, 347 (1989).
- [4] **E. Ohshima, M. Kikuchi, M. Nagoshi, R. Suzuki, S. Nakajima,
K. Nagase, Y. Syono**
Physica C 214, 182 (1993).
- [5] **M. Hervieu, C. Michel and B. Raveau**
« Extended defects and redox mechanisms in thallium cuprates »
41, ed. A. M. Hermann, J. V. Yakhmi (1993).
- [6] **D. M. Ogborne and M. T. Weller**
Physica C 230, 153 (1994).
- [7] **R. Beyers, S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy,
G. Gorman, T. C. Huang, S. La Placa**
Appl. Phys. Lett. 53(5), 432 (1988).
- [8] **T. Seguelong, P. Maestro, J. C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard**
Physica B 215, 427 (1995).
- [9] **P. Daniel**
Thèse, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement (1995).

- [10] **P. M. De Wolff**
Acta Cryst. A30, 777 (1974).
- [11] **T. Janssen**
Physica 42, 71 (1969).
- [12] **P. M. De Wolff, T. Janssen and A. Janner**
Acta Cryst. A37, 625 (1981).
- [13] **P. M. De Wolff, T. Janssen and A. Janner, A. Vos-Looijenga**
International Tables for Crystallography, vol. C, ed. A. J. C. Wilson
(1992).
- [14] **P. M. De Wolff**
Acta Cryst. A33, 493 (1977).
- [15] **Ph. Sciau and D. Grebille**
Physical Review B 39, 16, 11982 (1989).
- [16] **D. P. Matheis and R. L. Snyder**
Powder Diffraction 9(1), 28 (1994).
- [17] **O. Pérez, H. Leligny, D. Grebille, Ph. Labbé, D. Groult, B. Raveau**
J. Phys. Condens. Matter 7, 10003 (1995).
- [18] **M. Huvé, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Hervieu, B. Raveau**
J. Solid State Chem. 120, 332 (1995).
- [19] **H. Arnold**
Tables Internationales, Vol. A, 69 (1989).

- [20] **Von R. V. Schenck, Hk. Müller-Buschbaum**
Z. Anorg. Allg. Chem. 403, 197 (1974).
- [21] **Von R. V. Schenck, Hk. Müller-Buschbaum**
Z. Anorg. Allg. Chem. 396, 113 (1973).
- [22] **F. Goutenoire, V. Caignaert, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau**
J. Solid State Chem. 114, 428 (1995).
- [23] **L. Barbey, N. Nguyen, V. Caignaert, F. Studer, B. Raveau**
J. Solid State Chem. 112, 148 (1994).
- [24] **L. Barbey, N. Nguyen, A. Ducouret, V. Caignaert, J. M. Grenèche,
B. Raveau**
J. Solid State Chem. 115, 514 (1995).
- [25] **J. J. Rehr, R. C. Albers, S. I. Zavinsky**
Phys. Rev. Letters 69, (23) 3397 (1992).
- [26] **A. Filipponi, A. D. Cicco, C. R. Natoli**
Phys. Rev. B 52, (21) 15122 (1995).
Phys. Rev. B 52, (21) 15135 (1995).
- [27] **A. Kuzmin, J. Purans, M. Benfatto, C. R. Natoli**
Phys. Rev. 47, (5) 2480 (1993).

CHAPITRE III :
PROPRIETES ELECTRONIQUES DE
TlSr₂CoO₅

III. PROPRIETES ELECTRONIQUES DE $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

III.1. XANES- Etude au seuil K du cobalt.

III.1.1. Généralités.

La région dite XANES (X-ray Absorption Fine Structure) située dans un domaine d'énergie s'étendant de 10eV à 40eV autour de la discontinuité d'absorption, est riche en informations chimiques et structurales. Elle est divisée en trois parties : le préseuil, le seuil et le post-seuil où le libre parcours moyen du photoélectron est important et où les effets de la diffusion multiple ne sont pas négligeables. L'état d'oxydation formel de l'atome absorbeur, la symétrie des liaisons chimiques, la géométrie de coordination (octaèdre, tétraèdre, plan carré...), les distances métal-ligands et la nature des ligands sont susceptibles de créer des effets particuliers sur les différentes régions d'un spectre XANES. L'analyse des structures du préseuil et du seuil est complémentaire de celle de l'EXAFS.

A faible énergie le préseuil et le seuil peuvent être considérés comme des structures dues à des transitions du photoélectron vers des états liés, l'électron ne quittant pas l'atome absorbant.

Le préseuil : Dans le cadre de la spectroscopie d'absorption X au seuil K des éléments de transition de la première série, le préseuil traduit des transitions électroniques d'un état 1s vers des états vides 3d. La transition dipolaire $1s \rightarrow 3d$ est interdite compte tenu des règles de sélection ($\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$) ; mais dès lors que le site de l'ion de transition est non-centrosymétrique, les orbitales 3d peuvent s'hybrider avec les orbitales 4p et la transition est alors permise. C'est ainsi que pour des environnements tétraédriques (T_d) ou pyramidal à base carrée (C_{4v}) un préseuil d'intensité importante est identifiable [1]. Pour des sites réguliers tels que des octaèdres

(O_h) ou des plans carrés (D_{4h}) seule les transitions quadrupolaires $1s \longrightarrow 3d$ de très faible intensité sont observables.

La structure du préseuil est bien entendu sensible à la configuration électronique de l'ion de transition.

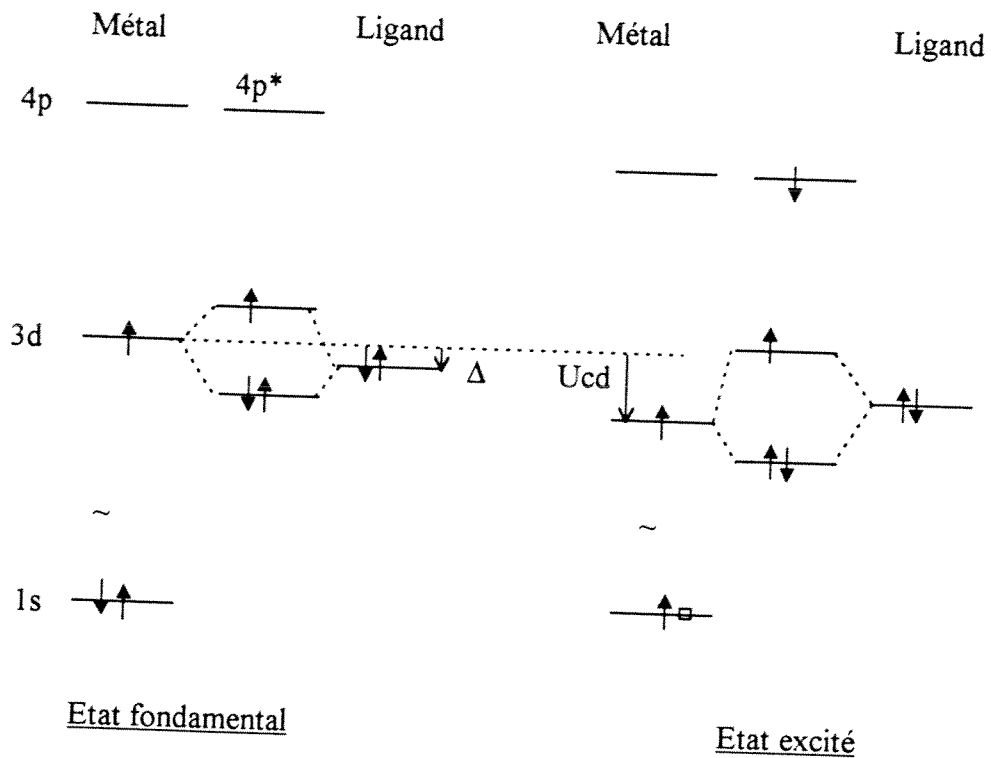
Le seuil : La rampe d'absorption rend compte des transitions électroniques des couches $1s$ vers des états libres $4p$ et nous renseigne sur l'état d'oxydation de l'ion absorbeur, sur son environnement ainsi que sur l'état d'hybridation des liaisons métal-ligands. Diverses structures sont ainsi observables et sont relatives à des transitions vers des états finaux distincts tels que $|1s^1 3d^n 4p_x(4p_y)\rangle$ et $|1s^1 3d^n 4p_z\rangle$ reflétant dans ce cas précis une levée de dégénérescence relative à la distorsion d'un site. Dans un autre cas de figure, certaines structures sur le seuil d'absorption sont relatives à des transitions vers un état excité $|1s^1 3d^{n+1} \underline{L} 4p\rangle$ où \underline{L} traduit l'existence d'un trou dans les bandes du ligand ; ces transitions sont donc la signature de la liaison : $\alpha|3d^n\rangle + \beta|3d^{n+1} \underline{L}\rangle + \gamma|3d^{n+2} \underline{L}^2\rangle + \dots$. Une telle écriture par somme de configurations ioniques traduit le plus souvent une forte covalence de la liaison métal-oxygène.

Nous rappelons quelques notions générales sur l'interprétation des spectres XANES dans l'annexe B.

Par ailleurs il est judicieux de comparer les seuils d'absorption de composés dont la structure cristalline est proche voire identique. A titre d'exemple, la figure III.1 présente les spectres XANES de Nd_2CuO_4 et La_2CuO_4 d'après Tolentino et al. [2].

Dans le composé Nd_2CuO_4 où le cuivre est dans un environnement plan carré d'atomes d'oxygène (D_{4h} Cu-O = 0,197nm) le seuil K du cuivre présente cinq structures labellées A, B, B', C et C'. La structure A de très faible intensité est relative à la transition quadrupolaire $1s \longrightarrow 3d$.

L'écart énergétique entre les deux structures B et B' comme entre C et C' est d'environ 7eV et traduit la différence d'énergie entre deux états finaux $|1s^1 3d^{10} \underline{L} 4p^1\rangle$ et $|1s^1 3d^9 4p^1\rangle$.



Cette valeur est égale à $|Ucd| - |\Delta|$ où Ucd représente l'interaction de Coulomb entre un électron d et le trou profond de la couche 1s. Ucd représente donc la différence d'énergie entre deux configurations électroniques $|3d^n\rangle$ et $|3d^{n+1}\rangle$ dans l'état final et est fonction du remplissage de la bande d. Δ représente l'énergie de transfert de charge d'un électron de la bande p de l'oxygène vers la bande d du cation. Ainsi la configuration la plus stable dans l'état final est notée $|1s^1 3d^{10} \underline{4p}\rangle$ et correspond à l'état excité relaxé (gain d'énergie $Ucd - \Delta$). Ainsi en appliquant la règle de Natoli [3] les pics B et B' correspondent aux transitions vers l'orbitale peu liante $\pi^*(4p_z)$ et sont donc attribués respectivement aux deux états finaux $|1s^1 3d^{10} \underline{4p_z}^1\rangle$ et $|1s^1 3d^9 4p_z^1\rangle$. Les pics C et C' sont attribués respectivement aux transitions $1s \longrightarrow 3d^{10} \underline{4p_x}(4p_y)$ et $1s \longrightarrow 3d^9 4p_x(4p_y)$.

Dans le cas de La_2CuO_4 une étude sur poudre et monocristal a conduit de façon analogue à l'identification des transitions électroniques et du caractère anisotrope de la liaison Cu-O ($d_{\text{Cu-O}_{xy}} = 0,190\text{nm}$; $d_{\text{Cu-O}_z} = 0,240\text{nm}$). Quatre structures labellées A, B, C et C' ont été identifiées. Les structures A, B, C et C' correspondent à des transitions identiques à celles mentionnées dans le cas de Nd_2CuO_4 .

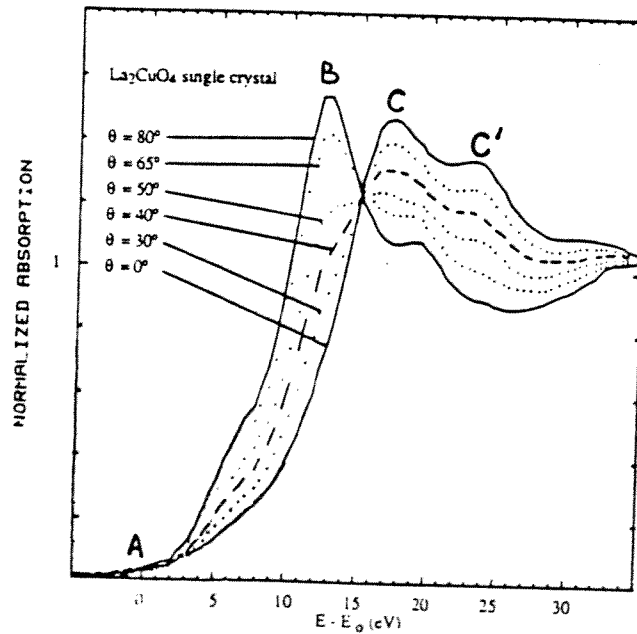
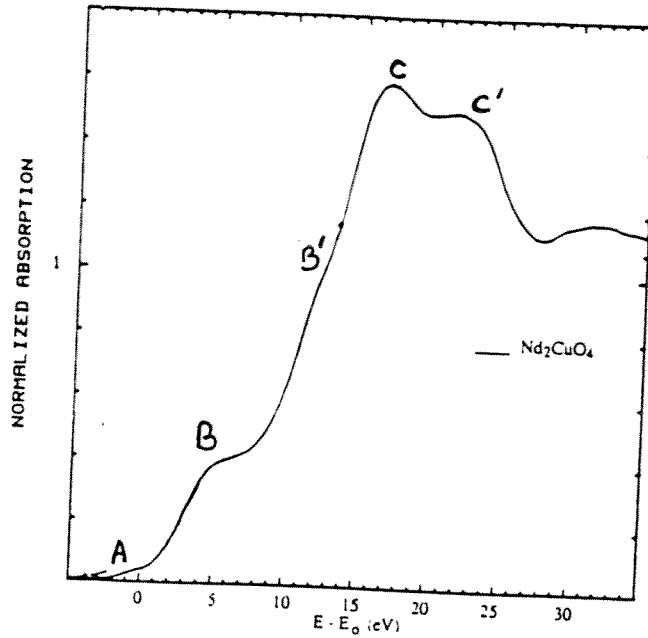


Figure III.1. : Spectres XANES de Nd_2CuO_4 et La_2CuO_4 d'après Tolentino et al.. (θ mesure les différentes orientations du cristal ; le spectre à $\theta=40^\circ$ correspond environ au spectre attendu dans le cas d'une poudre).

III.1.2. Résultats expérimentaux.

Les spectres d'absorption X au seuil K du cobalt ($E = 7710\text{eV}$) ont été enregistrés en transmission sur la station EXAFS I de l'anneau DCI au L.U.R.E (Orsay). Le faisceau monochromatique est obtenu par double réflexion sur le plan (331) d'un cristal de silicium. Dans ces conditions expérimentales la résolution en énergie et de l'ordre 1-1,5eV. L'utilisation d'un cryostat à hélium nous a permis d'effectuer des mesures en température. Les acquisitions ont été réalisées entre 7690eV et 7850eV tous les 0,3eV, la durée du comptage étant égale à 2s par point. Les spectres enregistrés aux différentes températures d'étude (10K, 100K, 250K, 330K) sont présentés à la figure III.2. La normalisation est obtenue en considérant que le saut d'absorption après la rampe d'absorption du spectre XANES est égal à 1.

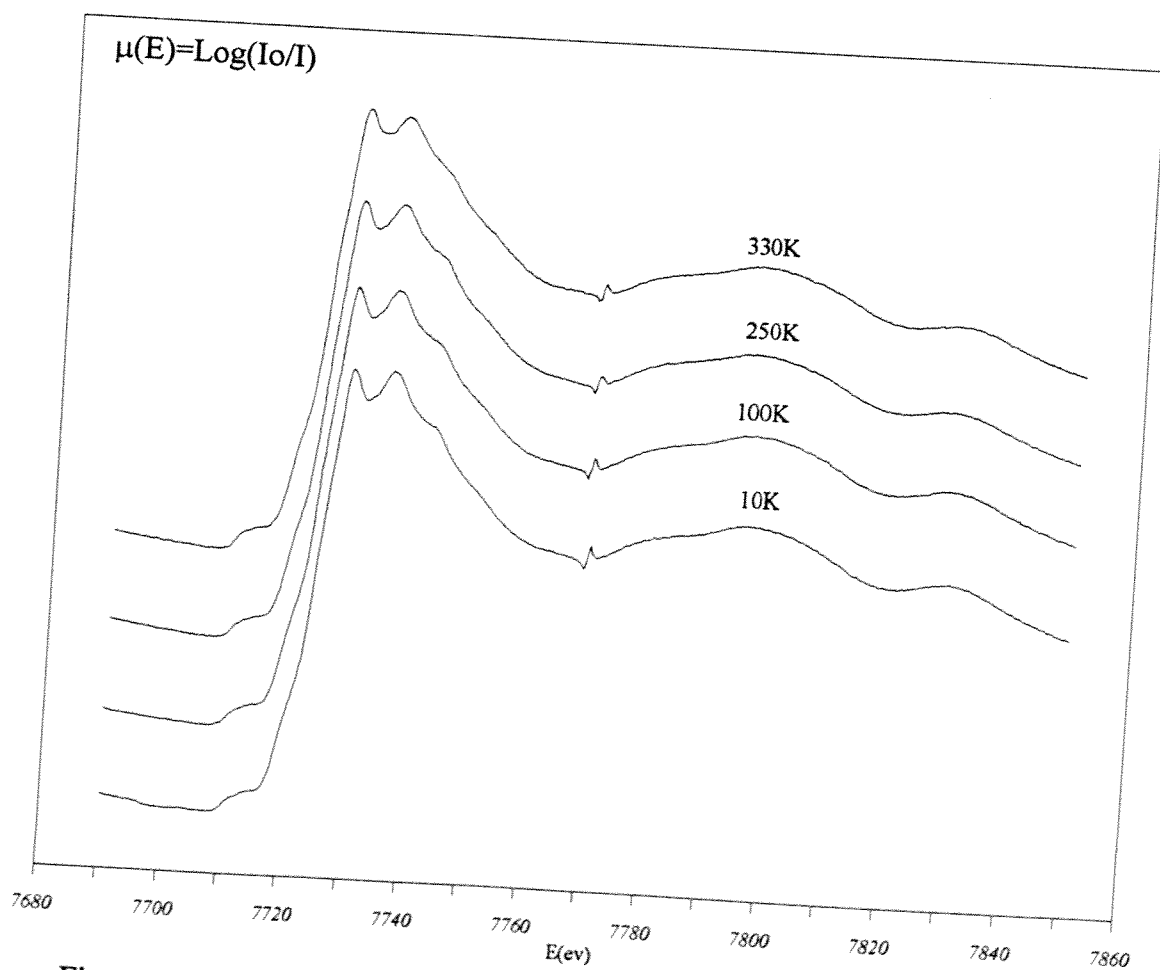


Figure III.2 : Spectres XANES à différentes température de $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$.

Globalement tous les spectres relatifs au composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ présentent des caractéristiques identiques quelque soit la température d'étude.

Il est d'autre part plus facile de mettre en évidence la présence d'une structure en considérant les dérivées secondes du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie. Nous présentons donc à la figure III.3 le spectre d'absorption enregistré à 10K ainsi que sa dérivée seconde.

Les valeurs des énergies correspondant aux maxima et aux épaulements dans la région allant de 7700eV à 7760eV sont présentées dans le tableau III.1.

| 10K Preseuil $\pm 1\text{eV}$. | Seuil $\pm 1\text{eV}$ ou 2eV |
|---------------------------------|--|
| 7712 | 7719 7727 7735 7742 |

Tableau III.1: Positions énergétiques des structures XANES (seuil K du cobalt) identifiées sur le spectre enregistré à 10K et relatif au composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

La dérivée seconde du coefficient d'absorption à 10K révèle 5 bandes labellées A, B, C, C', et C'' sur la figure III.3, par analogie avec l'interprétation des spectres des oxydes La_2CuO_4 et Nd_2CuO_4 dont les structures cristallines sont proches de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

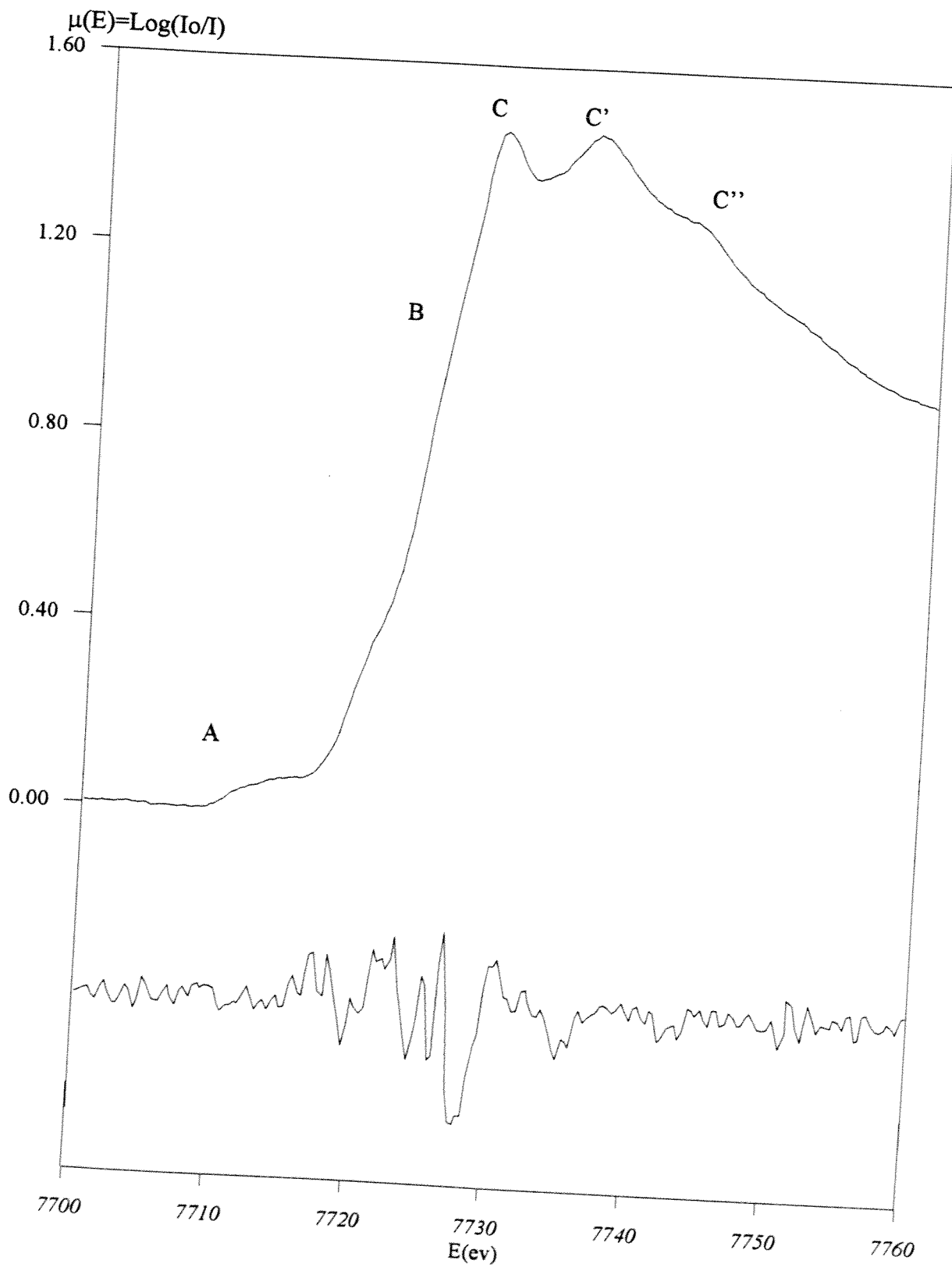


Figure III.3 : Spectre XANES de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ à 10K et sa dérivée seconde.

III.1.3. Interprétation des bandes XANES.

Les spectres du composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ enregistrés à la température ambiante ont été comparés à ceux des composés LiCoO_2 et LaCoO_3 (Figure III.4).

Dans LiCoO_2 , le cobalt $3+$ occupe un site octaédrique isotrope ($d_{\text{Co-O}} = 0,190\text{nm}$) et se trouve dans un état de spin faible ($t_{2g}^6 e_g^0$). D'après J. B. Goodenough [4] le cobalt $3+$, entouré de six oxygènes à $0,192\text{nm}$ dans LaCoO_3 , est aussi dans un état de spin faible pour des températures inférieures à 80K . Cette configuration évolue ensuite vers un mélange $50\%\text{Co}^{3+}(S=1)/50\%\text{Co}^{3+}(S=2)$ lorsque la température croît jusqu'à 350K ; au-delà de cette température une transition isolant-métal apparaît associée à une transition spin faible-spin intermédiaire. Par ailleurs une étude au seuil K du cobalt de LaCoO_3 a montré une évolution sensible de la structure du préseuil avec la température pouvant être associée à la transition isolant-métal [5]. D'autre part Abbate et al. ont réalisé une étude XAS au seuil LIII du cobalt et au seuil K de l'oxygène et ont mis en évidence une évolution tout aussi sensible des spectres, évolution qui a été associée à une transition de spin résultant en un mélange de deux états de spin à 600K : 30% spin faible et 70% spin fort [6].

La faible intensité du préseuil de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (transition $1s \rightarrow 3d$) dont l'allure est quasiment identique à celles relatives aux composés LaCoO_3 et LiCoO_2 semble confirmer l'absence de transition dipolaire caractéristique d'un site non-centrosymétrique. Par ailleurs nous ne notons aucune évolution significative de la structure du préseuil avec la température ; nous ne sommes donc pas en mesure de préciser l'état de spin du cobalt dans $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ ainsi que son évolution avec la température. Toutefois ce préseuil présente davantage d'analogie avec celui relatif à l'oxyde LaCoO_3 .

Les transitions relatives aux pics B et C ont été identifiées en appliquant la règle de Natoli : $(E_B - E_0)R_1^2 = (E_C - E_0)R_2^2$ avec $R_1 = 0,187\text{nm}$ et $R_2 = 0,228\text{nm}$. Il eût été néanmoins préférable de connaître la valeur de E_0 , cependant nous montrons que cette interprétation est raisonnable. Le calcul donne $E_0 = 7717\text{eV}$, valeur satisfaisante car elle est située juste après le préseuil.

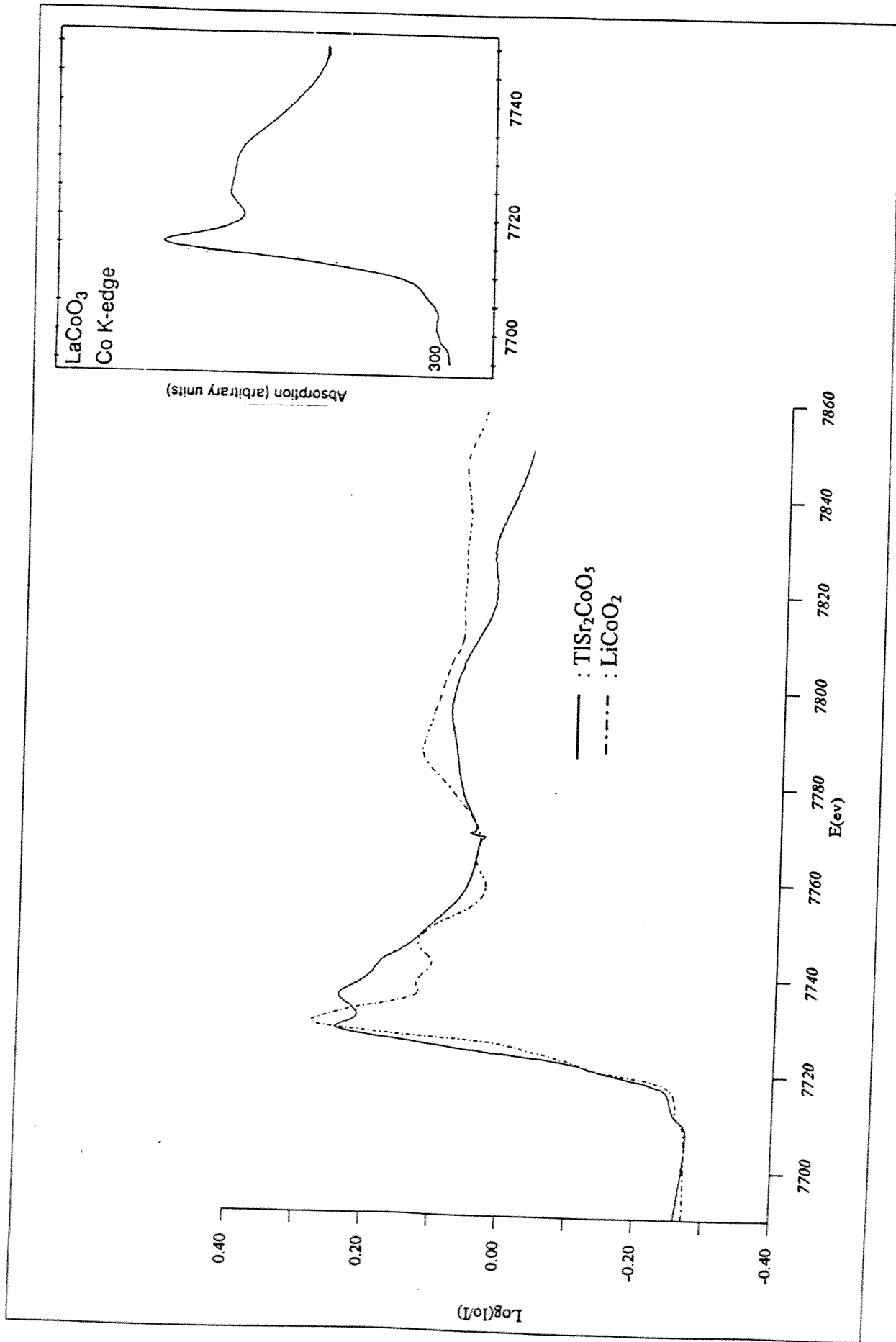


Figure III.4 : Spectres XANES de LiCoO_2 , $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$ et LaCoO_3 à 300K.

Ainsi les transitions B et C ont été attribuées respectivement aux transitions vers les bandes π sensiblement non liante ($4p_z$) et σ^* antiliante ($4p_x, 4p_y$). Il faut par ailleurs souligner que la structure B n'apparaît pas dans le cas des composés LiCoO_2 et LaCoO_3 où le site du cobalt est isotrope.

Les différents pics C, C' et C'' sont relatifs à des transitions vers des états excités $|1s^1 3d^6 4p_{xy}^1\rangle$ et traduisent les effets d'hybridation : $\alpha|3d^6\rangle + \beta|3d^7 \underline{L}\rangle + \gamma|3d^8 \underline{L}^2\rangle$ comme mentionné dans le cas des cuprates. Par ailleurs l'élargissement de la structure globale du seuil relatif au composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ par rapport à ceux des oxydes LiCoO_2 et LaCoO_3 où une raie blanche apparaît clairement est en parfait accord avec la forte hybridation entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$ du cobalt et 2p de l'oxygène.

III.1.4. Conclusion.

L'étude au seuil K du cobalt du composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ a ainsi mis en évidence des seuils quasiment identiques à toute température d'étude allant de 10K à 330K. Ces seuils se caractérisent par une raie large traduisant de fortes hybridations entre les orbitales $d_{x^2-y^2}$ du cobalt et 2p de l'oxygène ; un préseuil comparable à celui de LaCoO_3 pourrait être lié à la coexistence de deux états de spin.

III.2. Propriétés de transport et propriétés magnétiques.

III.2.1. Mesures de conductivité et de pouvoir thermoélectrique.

Les évolutions thermiques de la conductivité électronique et du pouvoir thermoélectrique ($100\text{K} < T < 350\text{K}$) sont présentées à la figure III.5. Ces mesures révèlent un comportement semiconducteur de type p aux températures inférieures à 270K. Entre 270K et 310K l'évolution thermique de la conductivité est plus complexe, alors que le pouvoir thermoélectrique tend vers une valeur faible. Il devient négatif au delà de 300K et sa valeur ainsi que l'évolution thermique de la conductivité suggèrent un caractère métallique. Ces résultats montrent clairement que la phase basse température T2 est semiconductrice tandis que la phase haute température T1 a un caractère métallique.

A basse température le pouvoir thermoélectrique croît de façon monotone jusqu'à une valeur maximale atteinte, environ, 150K. Une telle évolution thermique du pouvoir thermoélectrique suggère une faible variation du nombre de porteurs avec la température du moins en-dessous de 150K et par conséquent l'évolution de la conductivité correspond à une activation thermique de leur mobilité.

Dans le domaine de température $170\text{K} < T < 270\text{K}$ la variation thermique de la conductivité peut être décrite à partir d'une loi d'Arrhénius $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma/kT)$; la valeur de l'énergie d'activation E_σ est de l'ordre de 0,1eV. Par ailleurs le pouvoir thermoélectrique diminue rapidement avec la température mais il ne suit pas une loi du type de celle habituellement prévue pour un semi-conducteur classique :

$\alpha(T) = k/e (\epsilon/kT + A)$. On peut interpréter ce comportement en considérant deux types de porteurs, ce qui est décrit par la relation $\alpha = (\alpha_n \sigma_n + \alpha_e \sigma_e) / (\sigma_n + \sigma_e)$ où α_n , σ_n et α_e , σ_e représentent les contributions respectives des trous et des électrons.

La figure III.6 présente la variation de la résistivité à la fois lorsque la température croît et décroît entre 200K et 350K. Elle révèle un phénomène d'hystérésis dans l'intervalle de température ($270\text{K} < T < 315\text{K}$) où la présence simultanée de deux phases a été mise en évidence par diffraction X (Chapitre II).

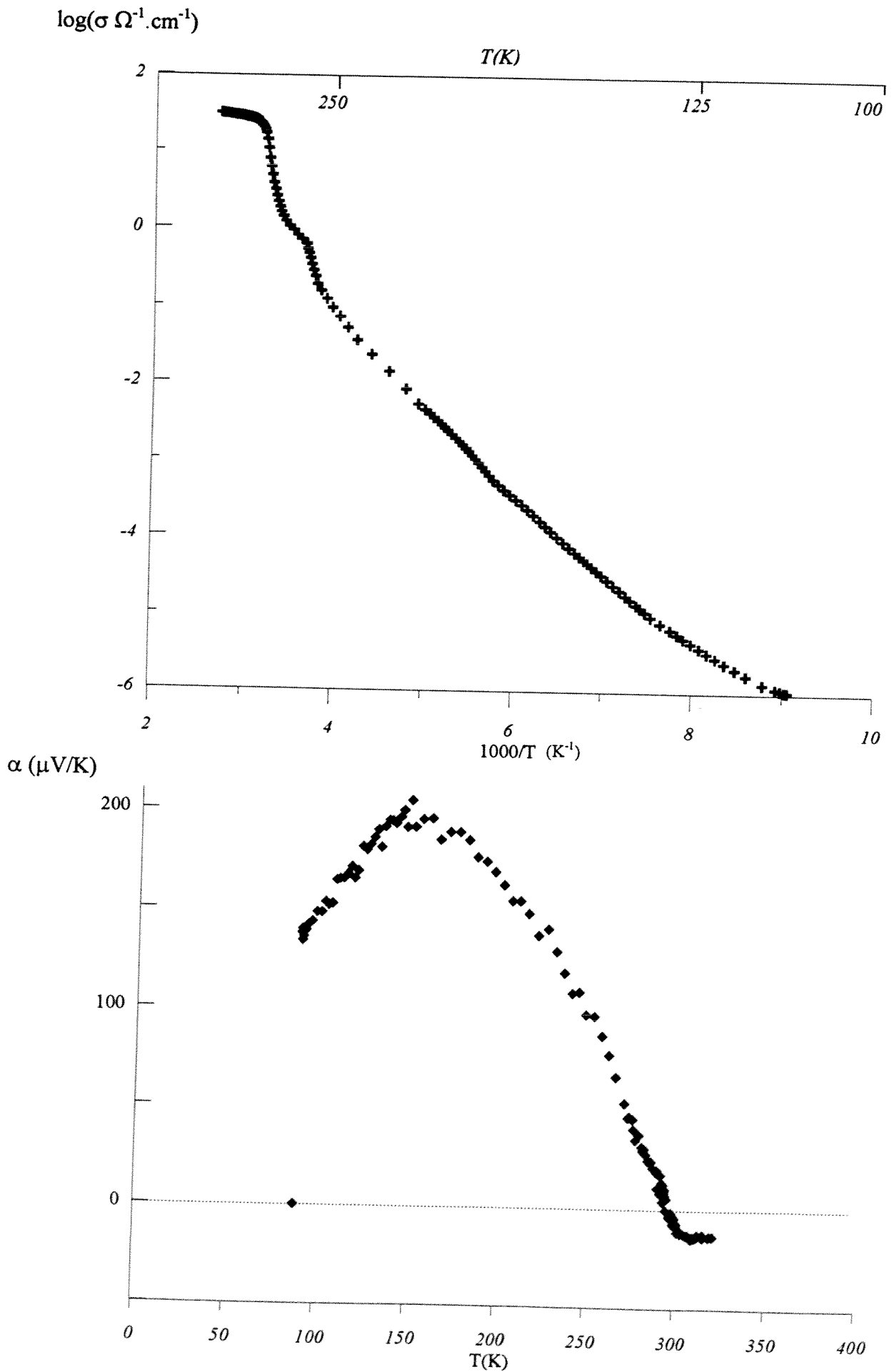


Figure III.5 : Evolutions thermiques de la conductivité électrique et du pouvoir thermoélectrique de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

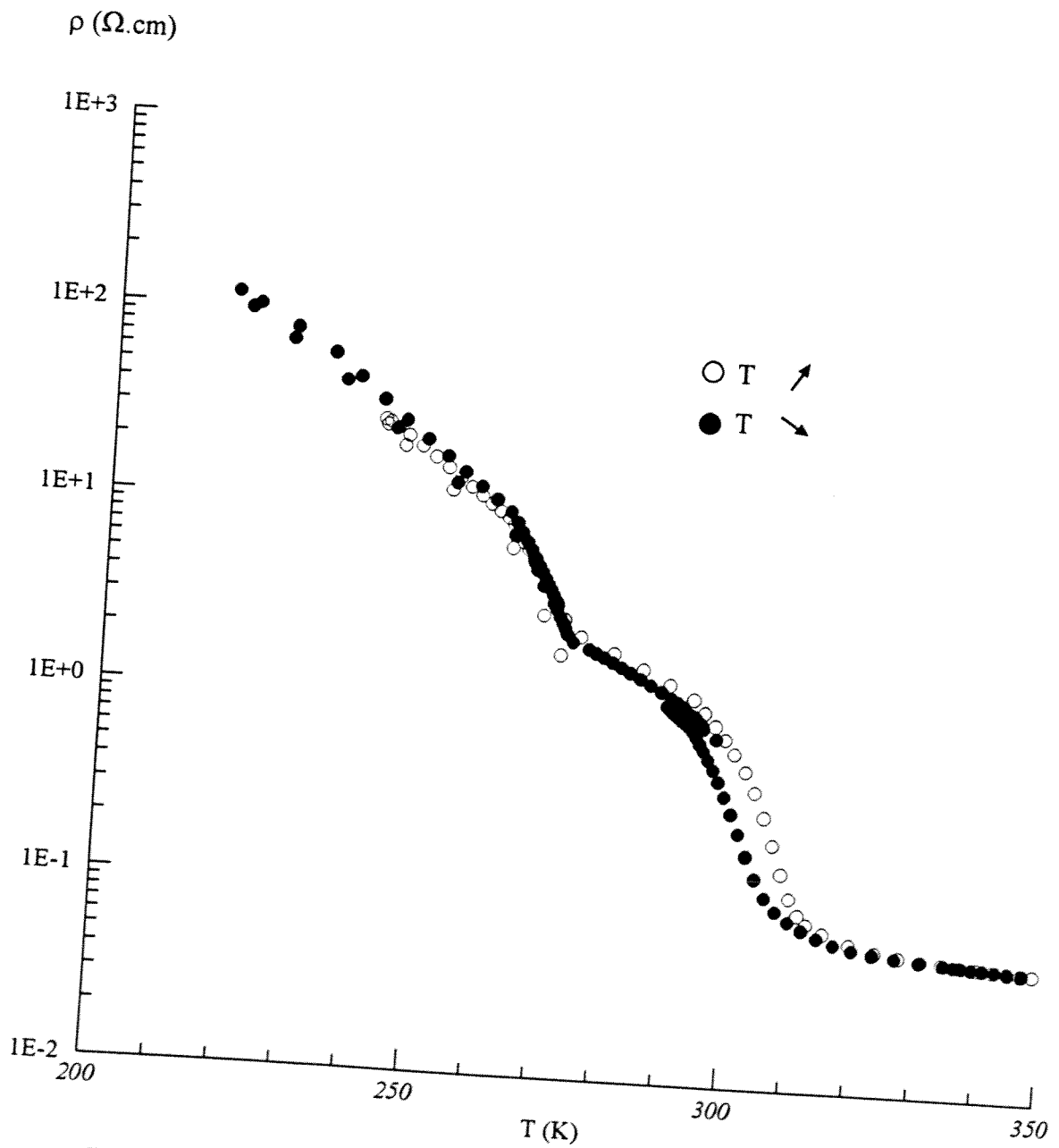


Figure III.6 : Evolution thermique de la résistivité entre 200 et 350 K de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

III.2.2. Mesure de susceptibilité magnétique.

Notons tout d'abord que le moment magnétique est toujours proportionnel au champ magnétique appliqué ($0 < H < 5000\text{G}$) quel que soit la température d'étude ($4,2 < T < 300\text{K}$). La figure III.7 met en évidence la différence de comportement magnétique des deux phases pour $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (N°30).

L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique de la phase basse température T2 est complexe avec deux accidents à $T_A \approx 10\text{K}$ et $T_B \approx 140\text{K}$. Les premières mesures de résonance Mössbauer actuellement en cours montrent que T_B est une température d'ordre antiferromagnétique, significative de fortes interactions magnétiques. Par ailleurs les valeurs élevées de la susceptibilité ne peuvent résulter d'ions Co^{3+} en totalité à l'état de spin faible ($S = 0$) même en tenant compte des 5% de Co^{4+} présents dans l'échantillon.

Par contre la variation thermique de la susceptibilité magnétique relative à la phase haute température T1 suit une loi de type Curie-Weiss ($\chi = C/(T-\theta)$ avec $C \approx 1,8$ uemK/mole, $\theta_p = 200\text{K}$). La valeur positive élevée de θ_p traduit l'existence de fortes interactions ferromagnétiques au sein des plans CoO_2 . La constante de Curie a par ailleurs une valeur intermédiaire entre les valeurs théoriques $C \approx 1$ et $C \approx 3$ correspondant respectivement aux états de spin $S = 1$ et $S = 2$ de l'ion Co^{3+} lorsque la contribution orbitale est négligée. La valeur $C = 1,8$ peut par conséquent être significative d'ions Co^{3+} ($S = 1$) dont le moment orbital n'est pas négligeable ; des valeurs de constantes de Curie d'environ 1,6 et 1,7 ont en effet été observées dans le cas de complexes du Fe^{2+} (d6) où l'état de spin des ions Fe^{2+} est en effet un spin intermédiaire ($S = 1$) [7, 8, 9]. L'état métallique serait alors dû à la délocalisation des électrons dans la bande à caractère d_{xy} ou d_z^2 . Signalons qu'un état de spin intermédiaire a déjà été évoqué par de nombreux auteurs pour l'ion Co^{3+} [10-16].

Une autre explication simple consiste à considérer qu'une partie des électrons occupe la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$ où ils sont délocalisés. Les interactions ferromagnétiques résultent alors du couplage des moments localisés par l'intermédiaire des électrons de conduction.

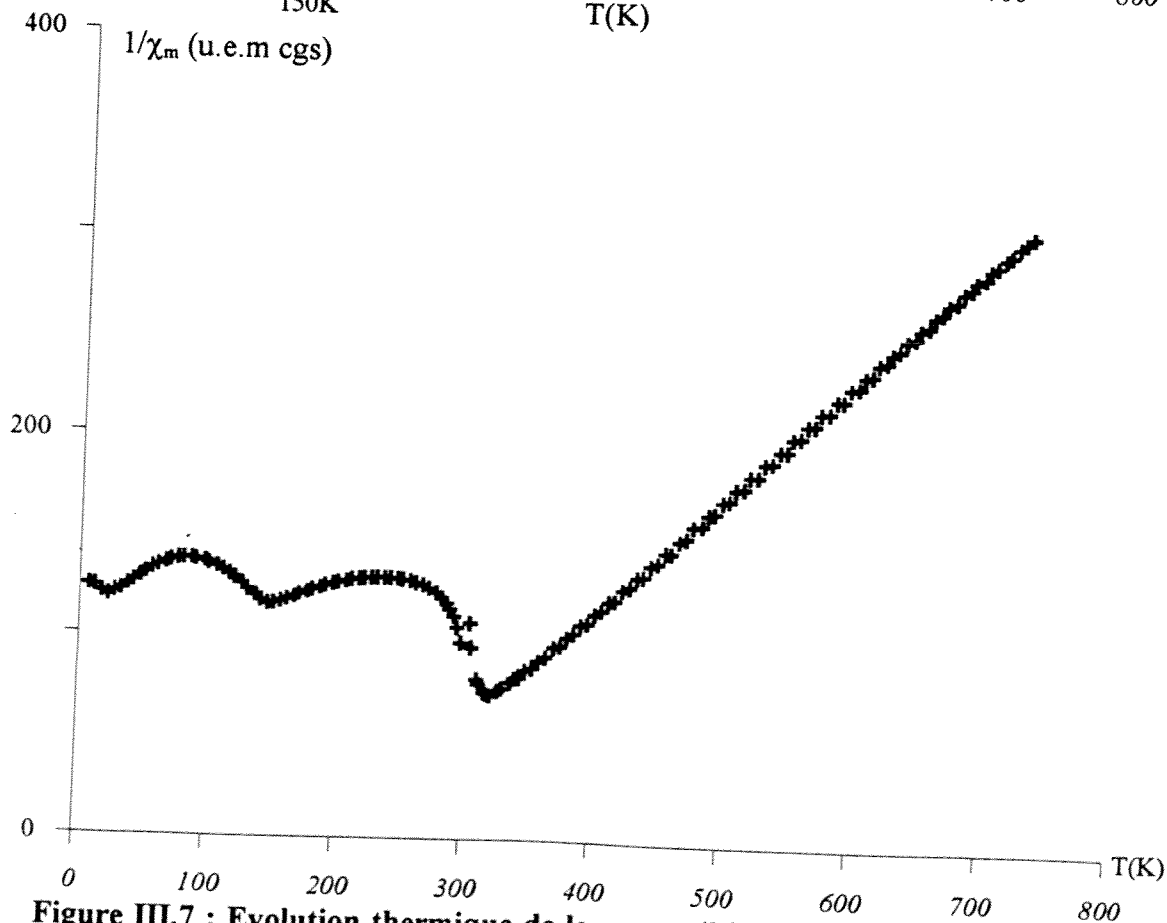
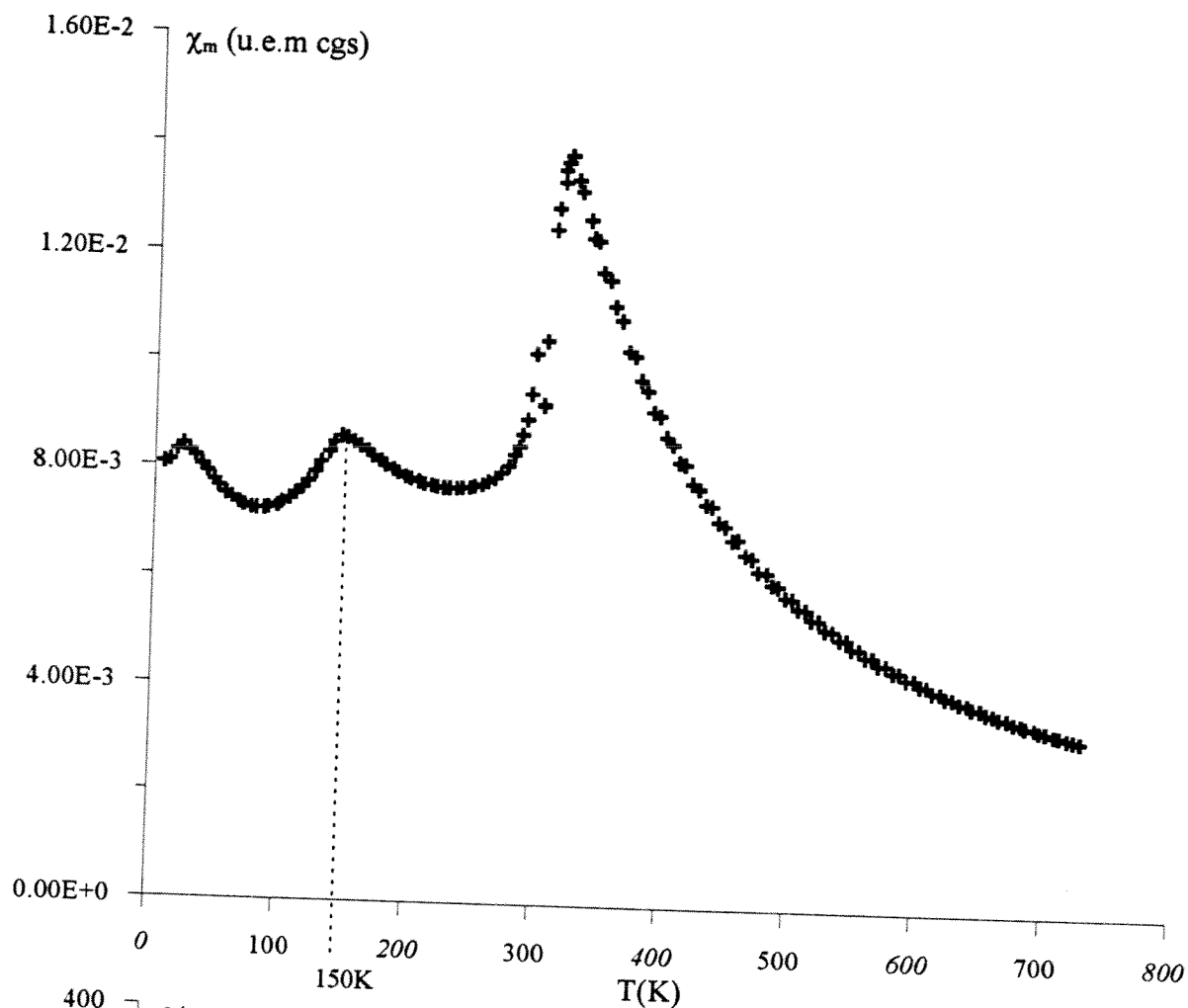


Figure III.7 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique a) et son inverse b) de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

Dans le cas limite où les ions Co^{3+} seraient dans une configuration à spin fort, la prise en compte des seuls électrons localisés conduirait à un spin 3/2. Ce modèle prévoit une constante de Curie de 1,87 très proche de la valeur expérimentale.

La transition ($275 < T < 310\text{K}$) entre les deux phases se traduit par une brusque augmentation de la susceptibilité magnétique ; des mesures réalisées lorsque la température décroît ont à nouveau mis en évidence une hystérésis représentée sur la figure III.8. Une telle évolution traduit vraisemblablement un changement de configuration électronique des ions Co^{3+} lui-même associé à l'apparition des fortes interactions ferromagnétiques caractérisant la phase T1 au dessus de 310K [17, 18, 19] (Annexe A).

Comme l'illustre la figure III.8 où sont superposées les variations de la résistivité et de la susceptibilité magnétique entre 250 et 350K, les températures limites des deux hystérésis coïncident parfaitement et correspondent également aux températures délimitant le domaine de coexistence des deux phases T1 et T2 déterminées lors de l'étude structurale (Chapitre II).

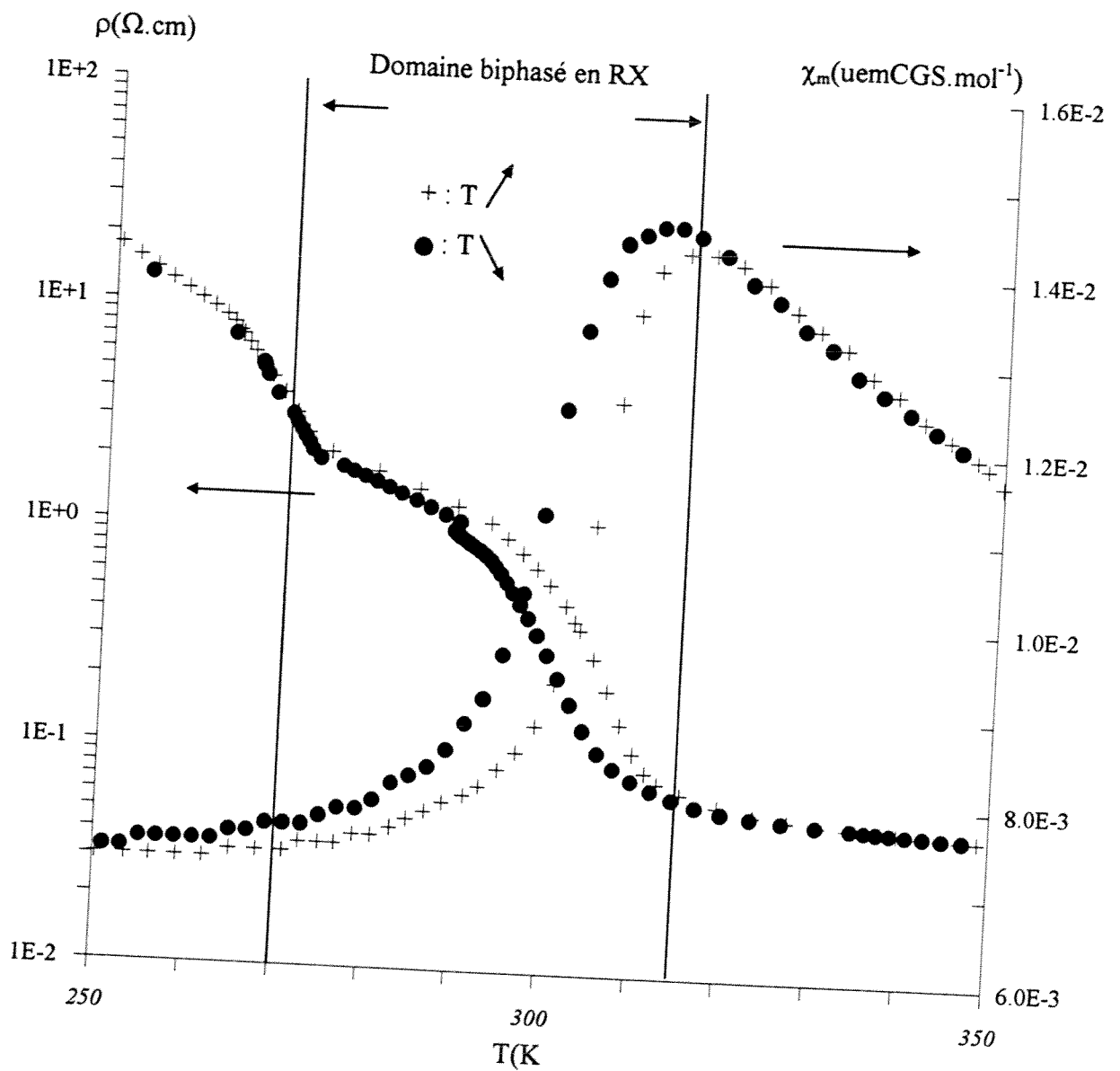


Figure III.8 : Evolutions thermiques de la résistivité et de la susceptibilité magnétique de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ entre 250K et 350K.

A titre de comparaison nous présentons à la figure III.9, les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température relatives à un autre échantillon. L'évolution thermique de χ est très semblable à celle de l'échantillon précédemment étudié. On peut cependant remarquer que la température de l'accident observé à environ 150K dans le premier cas diffère d'une dizaine de degré. D'autre part l'allure de la courbe n'est pas absolument identique aux températures inférieures à 100K. Ces différences peuvent être attribuées à des quantités d'impuretés et à une stœchiométrie en oxygène et en thallium variables et difficilement maîtrisables. Or elles jouent un rôle important, notamment à basse température.

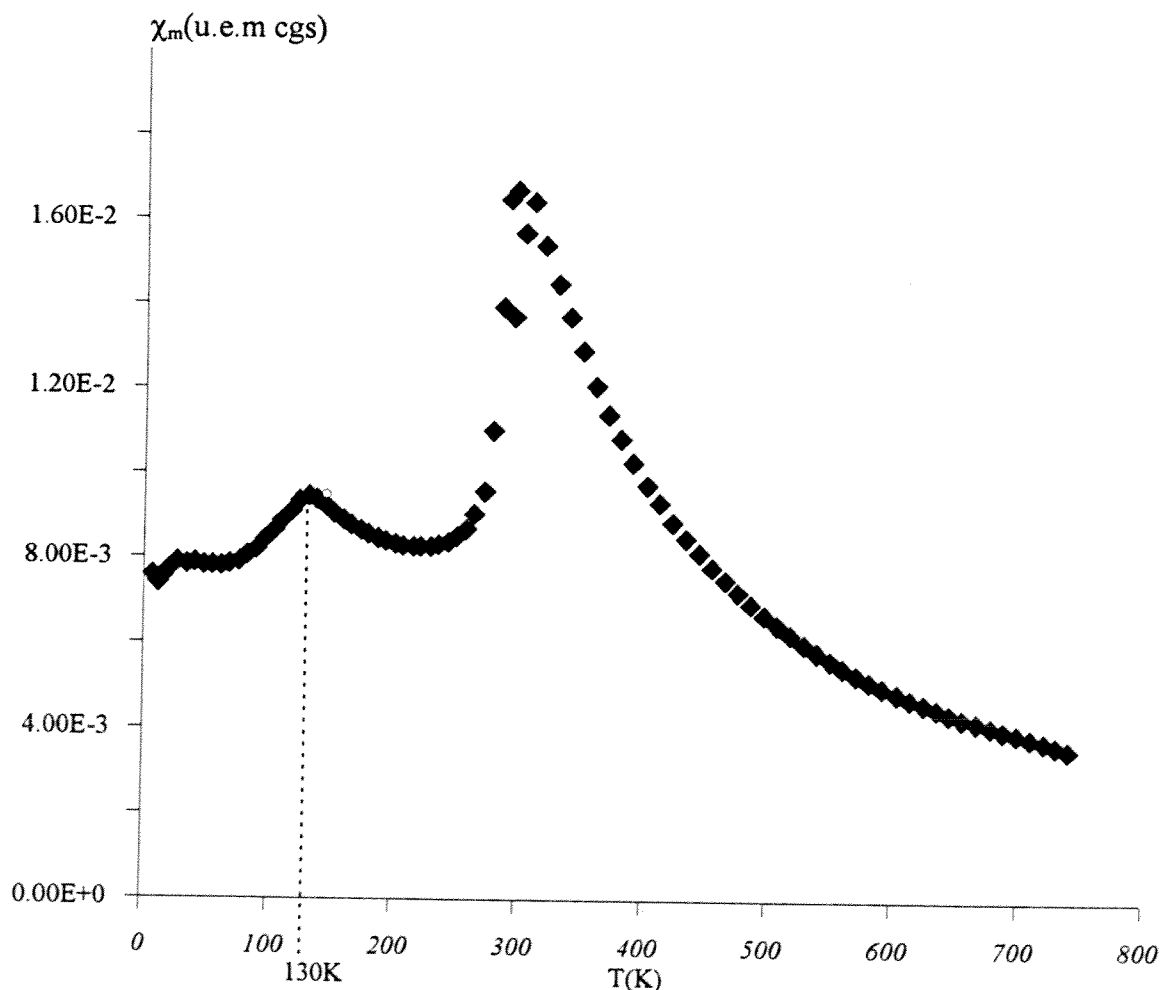


Figure III.9 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique relative à $TlSr_2CoO_5$ (autre échantillon).

III.2.3. Etude par RMN du Co^{59}

Le but de l'étude par RMN de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ à basse température était d'observer un hypothétique signal qui serait alors significatif d'ions Co^{3+} à l'état de spin faible. En effet la technique utilisée, dite « RMN pulsée » ne permet pas d'observer de signaux provenant d'ions ayant un spin électronique non nul ; les interactions hyperfines spin électronique / spin nucléaire entraînent alors un élargissement extrême de la raie RMN. Des techniques particulières autres que la RMN pulsée, doivent être utilisées pour observer de tels signaux [20, 21].

Des signaux RMN du Co^{59} ont donc été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker MSL200 (à 48MHz). Afin d'obtenir un large domaine d'irradiation, une séquence monoimpulsion avec un pulse très court (1 μs) a été utilisée. L'échantillon est statique afin de pouvoir atteindre des températures suffisamment basses.

La figure III.10 présente l'évolution thermique du signal RMN enregistré dans ces conditions entre 120K et la température ambiante. Il s'agit d'un signal large mais bien défini et aisément observable, dont l'intensité décroît lorsque la température augmente. Il disparaît à 240K. Pour les raisons évoquées plus haut, il peut être attribué à des ions Co^{3+} à l'état de spin faible. Ce résultat traduit donc une diminution du nombre de ces ions lorsque la température augmente. La différence de déplacement chimique par rapport à la raie RMN de HCoO_2 où tous les ions Co^{3+} sont dans un état de spin faible, peut s'interpréter par la présence d'ions magnétiques très proches de l'ion étudié dans le cas de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ créant ainsi une interaction hyperfine. Il s'agit d'une interaction magnétique due à des spins électroniques portés par d'autres ions que les ions Co^{3+} étudiés et donc de grandeur beaucoup plus faible. Cette interaction diminue lorsque la température augmente. Cependant le comportement magnétique complexe de ce matériau rend difficile l'interprétation de la variation du déplacement chimique avec la température.

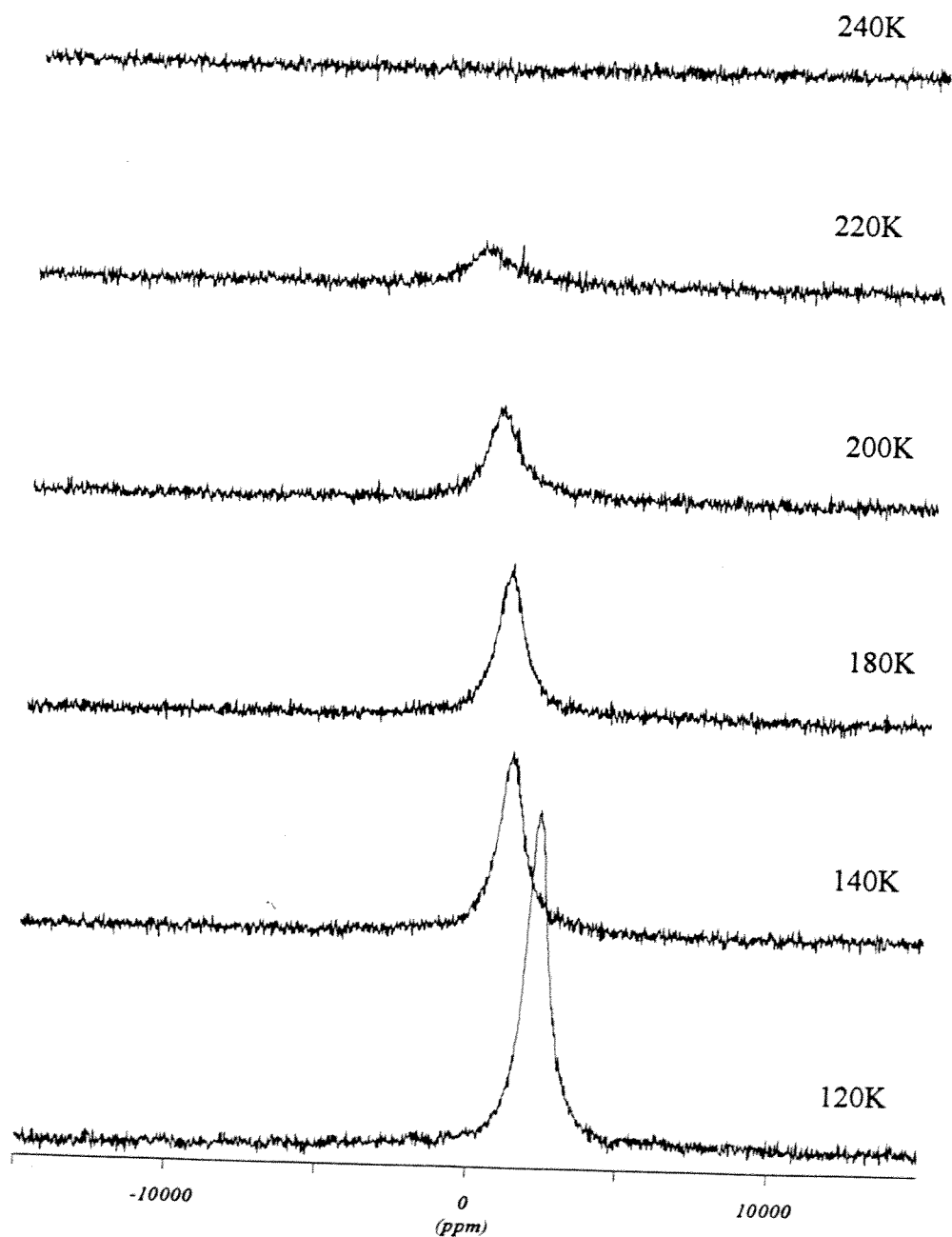


Figure III.10 : Spectres RMN du Co^{59} relatifs au composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (référence : HCoO_2).

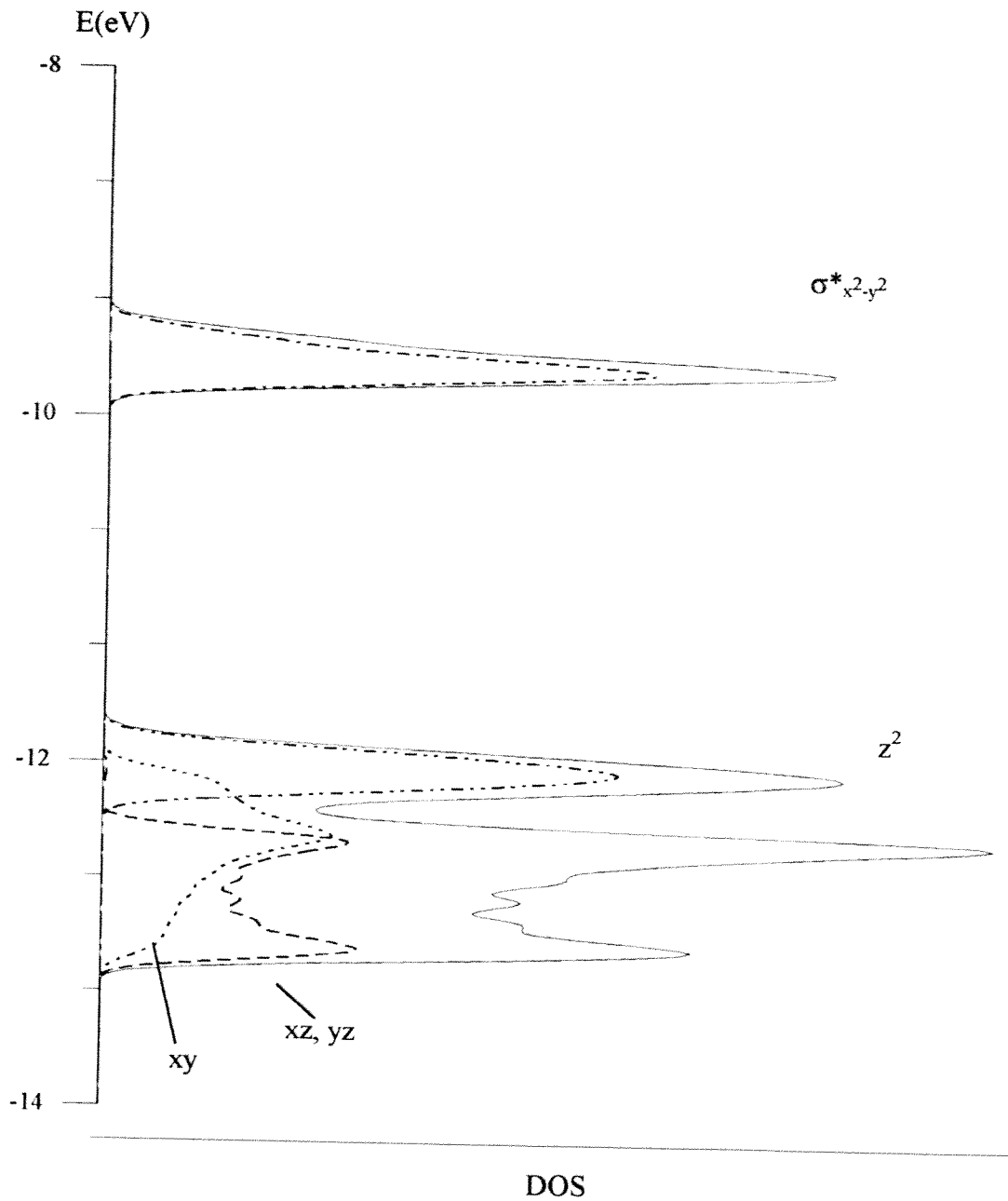
III.2.4. Calculs de structures de bandes.

Des calculs de structures de bandes par la méthode de Hückel étendue [22, 23, 24] ont été effectués à partir des données structurales obtenues à 100K et 373K. Ils doivent permettre de préciser la configuration électronique du cobalt.

Dans la phase métallique de haute température il existe un seul type de cobalt en symétrie D_{4h} . La figure III.11 présente les densités d'états totale et projetées sur les différentes orbitales d du cobalt. Nous n'avons représenté que les bandes à caractère 3d du cobalt, les bandes associées aux orbitales 6s du thallium sont situées au-delà de -9eV et les bandes associées aux orbitales 2p de l'oxygène sont situées entre -14 et -17eV. On peut constater un fort recouvrement des bandes à caractère d_z^2 , d_{xy} et $d_{xz, yz}$, la bande $\sigma^*_{x^2-y^2}$ étant située à plus haute énergie du fait des courtes distances équatoriales. Cette dernière bande correspond donc aux recouvrements les plus importants entre les orbitales 3d du cobalt et 2p de l'oxygène. Elle correspond à des états électroniques délocalisés, bien que sa largeur soit faible. Nous sommes ici dans le cas de bandes d'énergies où les interactions secondaires entre les orbitales 3d du métal et 2s de l'oxygène conduisent à une dispersion moindre alors que le recouvrement augmente [25].

Rappelons que deux sites très différents ont été mis en évidence à 100K pour l'ion Co^{3+} : le site I est un octaèdre très allongé, le site II plus volumineux présente une coordination (5+1). Ces environnements conduisent à des diagrammes d'énergie qui diffèrent selon la symétrie du site (Figure III.12). Les deux cas extrêmes envisagés par rapport à la symétrie O_h sont les symétries D_{4h} et C_{4v} ; les situations relatives aux sites I et II de l'ion Co^{3+} dans $TlSr_2CoO_5$ à 100K ont été représentées.

La figure III.13 montre les courbes de densités d'états totale et projetées sur les deux cobalts pour le composé à 100K.



- DOS
- · - · - Projection sur $d_{x^2-y^2}$
- - - Projection sur d_{xz}, d_{yz}
- - - - Projection sur d_z^2
- · · · · Projection sur d_{xy}

Figure III.11 : Courbes de densités d'états totales et partielles du composé $TlSr_2CoO_5$ (T1).

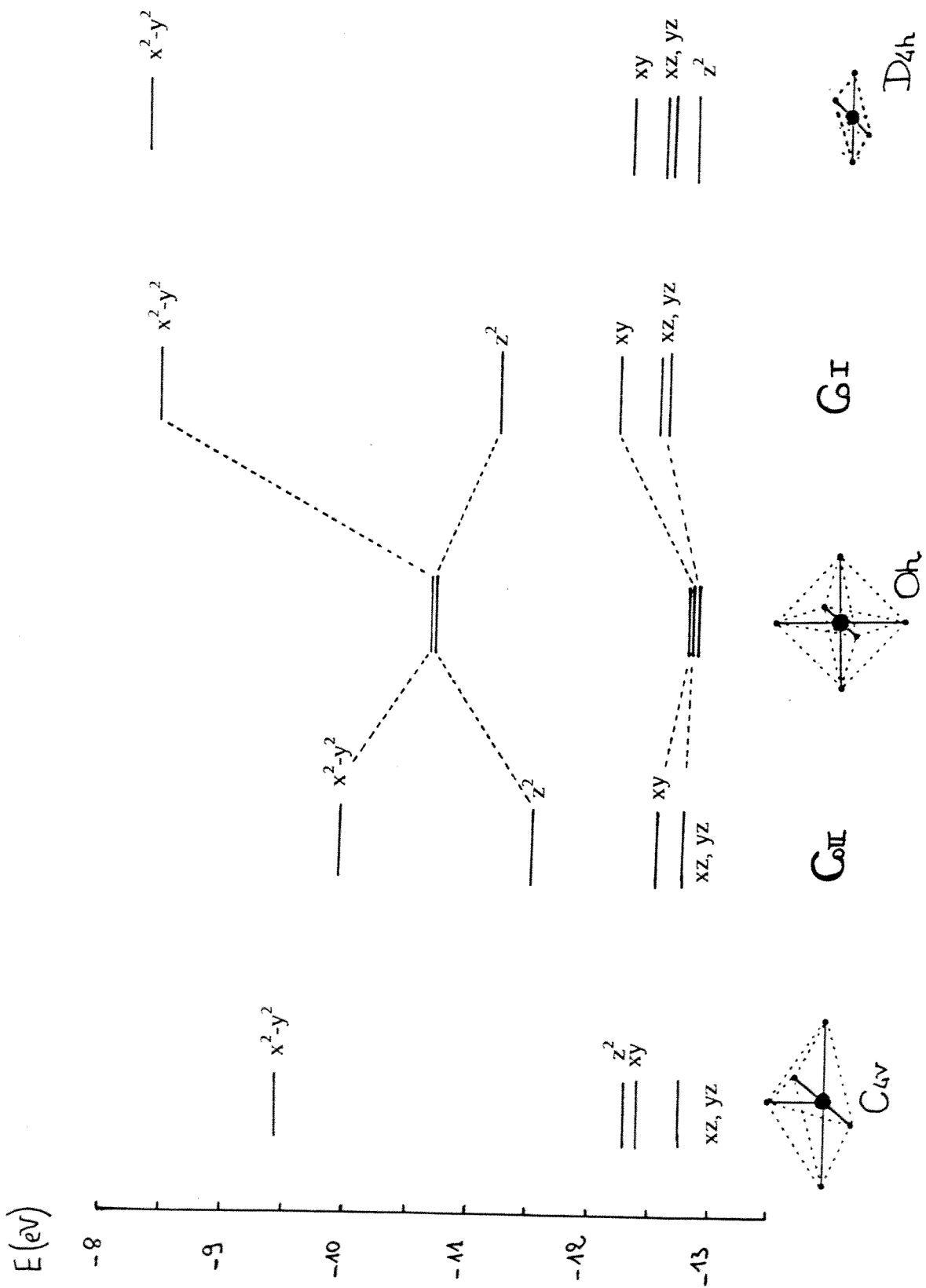


Figure III.12 : Diagrammes des énergies des différentes orbitales d en symétries C_{4v} , O_h et D_{4h} . Les énergies des orbitales d relatives au cobalt I et cobalt II sont représentées.

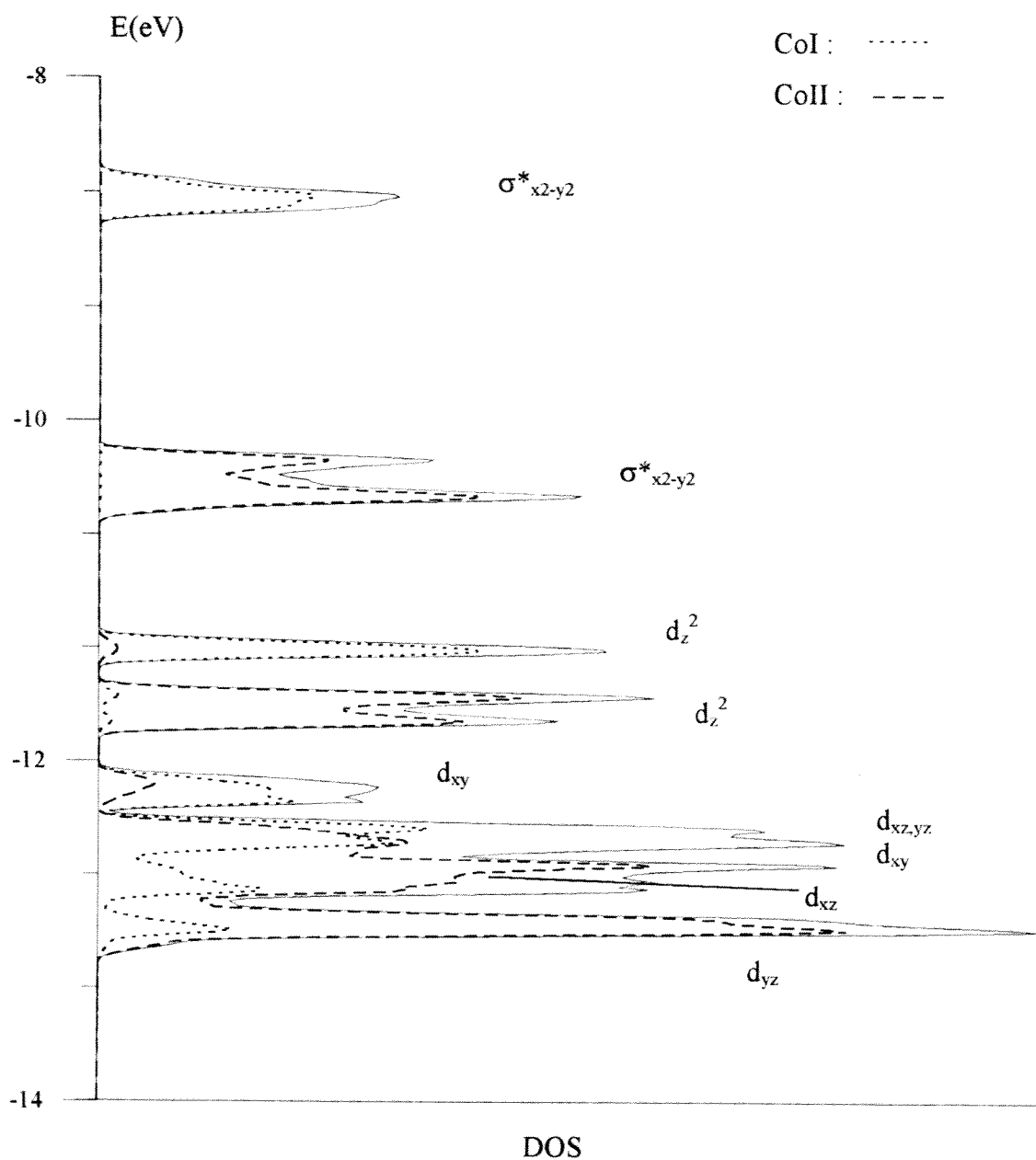


Figure III.13 : Courbes de densités d'états totales et partielles du composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T2) à 100K.

La bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$ relative au cobalt I est fortement déstabilisée du fait des distances Co-O très courtes dans le plan équatorial de l'octaèdre. Notons aussi la séparation de la bande à recouvrement π (d_{xy}) par rapport aux bandes à caractères d_{xz} et d_{yz} ainsi que la largeur beaucoup plus faible des bandes relatives au cobalt I comparativement à celles du cobalt II, les cobalts I étant isolés alors que les cobalts II forment des chaînes en zigzag.

Par ailleurs l'éclatement de chacune des bandes $\sigma_{x^2-y^2}^*$ et d_z^2 relatives au cobalt II en deux bandes étroites reflète les différentes distances apicales et équatoriales du site à coordinence (5+1). La bande à caractère d_{xy} croise le haut des bandes d_{xz} et d_{yz} relatives au cobalt II ainsi que le haut des bandes d_{xz} et d_{yz} relatives au cobalt I.

Remarquons enfin que les bandes à caractère d_z^2 des deux cobalts sont parfaitement séparées.

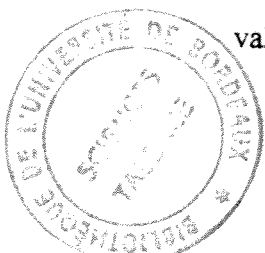
Ces calculs de structures de bandes permettent donc d'établir une hiérarchie entre les différentes bandes relatives aux orbitales d. Par exemple le positionnement des bandes à caractère d_z^2 par rapport aux bandes d_{xy} est parfaitement défini. Une question se pose : où placer le niveau de Fermi ? Autrement dit, à partir du schéma monoélectronique obtenu, comment tenir compte des corrélations électroniques qui jouent un rôle important dans les oxydes des métaux de transition où les bandes sont étroites ? L'effet des corrélations revient, en première approximation, à rendre énergétiquement favorable l'occupation par un seul électron d'un certain nombre de bandes proches de E_F . On peut donc sur la base d'un diagramme d'énergie calculé par la méthode de type Hückel étendu (champ non-autocohérent), prendre en compte qualitativement l'effet des corrélations en discutant les positions de E_F . Il s'agit ici d'une approximation de type bandes rigides, les énergies des bandes ne dépendant pas de leur occupation.

III.3. Discussion

La connaissance des propriétés structurales et électroniques associées aux calculs de structures de bandes permet d'avancer certaines hypothèses sur les configurations électroniques du cobalt dans la phase de haute température et de basse température et de proposer une explication de la transition isolant-métal.

Le caractère métallique de la phase T1 pourrait s'expliquer en considérant que tous les niveaux sont doublement occupés ou que les effets d'échange entraînent un transfert électronique de d_{xy} vers d_z^2 . Ce qui pourrait être schématisé par la configuration : $(d_{xz} d_{yz})^4 d_{xy}^{2-\epsilon} d_z^{2\epsilon}$. Le niveau de Fermi est à -12eV et le matériau peut être décrit comme un semi-métal, le haut de la bande d_{xy} chevauchant le bas de la bande d_z^2 . Dans le cas où $\epsilon=0$, le composé devrait présenter un paramagnétisme de Pauli. Or un comportement de type Curie-Weiss est observé pour $TiSr_2CoO_5$. Si un état à spin parallèle est plus stable qu'un métal de Pauli, le spin résultant peut atteindre au maximum $S=1$ pour $\epsilon=1$. Pour rendre compte des propriétés magnétiques, il faut alors admettre que le comportement du $Co^{3+}(S=1)$ est comparable à celui du Fe^{2+} où une contribution orbitale entraîne des valeurs de constante de Curie de 1,9.

Toutefois dans ce modèle, la délocalisation électronique implique une bande à caractère d_z^2 qui résulte d'interactions Co-O-Co relativement faibles. Il nous a semblé raisonnable d'envisager une deuxième hypothèse dans laquelle le caractère métallique de la phase T1 de haute température s'explique par une délocalisation électronique dans la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$. La configuration électronique du cobalt est alors $(d_{xz} d_{yz})^{4+x} d_{xy}^1 d_z^{2-x} \sigma_{(x^2-y^2)}^*$, les niveaux d'énergie inférieurs à -11,5eV étant localisés. Dans le cas limite où $x=1$, les états doublement occupés de plus haute énergie sont à -12,8eV, tandis que le niveau de Fermi est au milieu de la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$ si l'on admet que cette bande n'est pas éclatée en deux bandes de Hubbard. D'autre part, à cette configuration électronique correspond alors un moment magnétique de spin $S = 3/2$ si l'on considère *seulement la contribution des électrons localisés*. Les électrons délocalisés donnent naissance à un paramagnétisme de Pauli dont la contribution est négligeable. La valeur de la constante de Curie est dans ce cas 1,87 ce qui correspond bien à la valeur



expérimentale. Le signe négatif du pouvoir thermoélectrique s'explique en considérant les trous de dopage extrinsèques et/ou en diminuant le nombre d'électrons délocalisés par cobalt.

La deuxième éventualité bien que plus complexe est plus conventionnelle (Figure III.14). On considère un paramètre U suffisamment élevé pour que la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$ éclate en deux bandes de Hubbard c'est-à-dire que le cas $x=1$ correspond à une bande pleine. Une valeur négative du pouvoir thermoélectrique correspond alors à $x < 0,5$. Cela suppose aussi une mobilité des électrons supérieure à celle des trous dans la bande d_{xz}, d_{yz} . Si tous les spins sont pris en compte on obtient $S=3/2$, résultat encore compatible avec les propriétés magnétiques.

Notons que la contraction de la maille s'explique parfaitement avec l'état métallique à 310K.

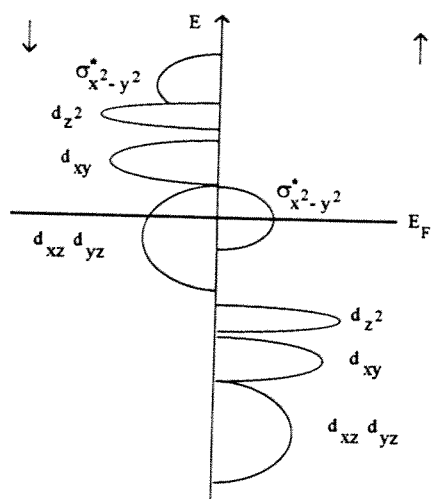
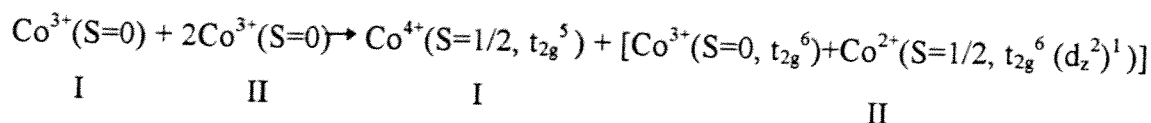


Figure III.14 : Schéma de bandes simplifié tenant compte de l'énergie de Hubbard.

La position du niveau de Fermi dans la phase isolante est plus difficile à déterminer.

Un niveau de Fermi placé au-dessus de la bande à caractère d_{xy} du cobalt I (-12eV) implique un état de spin $S=0$ pour les deux cobalts. Or les mesures magnétiques et la forme du signal observé en RMN relatif au Co^{3+} à spin faible, montrent l'existence d'ions cobalt dans une configuration à spin non nul.

Placer le niveau de Fermi dans la bande à caractère d_z^2 du cobalt II revient à transférer le deuxième électron de d_{xy} (CoI) dans la bande d_z^2 (CoII) initialement vide, c'est-à-dire à envisager un transfert de charge entre cobalts ou autrement dit une dismutation :



Ainsi, à 100K, l'octaèdre très allongé du site I serait occupé par un ion Co^{4+} à l'état de spin faible ce qui est conforme à la fois aux distances CoI-O équatoriales très courtes et à l'existence d'un effet Jahn-Teller sur les orbitales t_{2g} ; dans les deux sites II de coordinence (5+1), la configuration électronique du cobalt serait formellement une valence mixte $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ou autrement dit deux ions Co^{3+} à l'état de spin faible avec un électron dans la bande à caractère d_z^2 relative à ce site.

Dans ce cas les états doublement occupés de plus haute énergie (d_{xz} , d_{yz} du cobalt I) sont situés à environ -12,25eV, tandis que le niveau de Fermi est dans la bande à caractère d_z^2 (-11.8eV).

La conduction serait due à un mécanisme de hopping des porteurs occupant des états localisés proche du niveau de Fermi dans la bande à caractère d_z^2 . La fréquence de saut doit être cependant assez faible pour permettre l'observation du signal RMN caractérisant des ions Co^{3+} à l'état de spin faible. De plus l'existence d'un petit gap (0,002eV) entre les deux bandes à caractère d_z^2 relatives au site II conduit à une bande quasi pleine si l'on tient compte des trous de dopage mis en évidence lors de l'analyse chimique. Le signe du pouvoir thermoélectrique est alors positif en accord avec les résultats expérimentaux. Le gap n'est pas visible sur la figure III.13 en raison du lissage des courbes.

La figure III.15 présente les populations de recouvrement relatives au cobalt II dans les bandes 3d. Les COOP permettent en effet de visualiser la contribution des orbitales cristallines à une liaison particulière dans le cristal. Le signe des COOP donne le caractère antiliant ou liant. Dans le cas du composé $\text{TiSr}_2\text{CoO}_5$, les COOP négatives montrent le caractère antiliant des bandes 3d vis-à-vis des liaisons CoII-O et la contribution importante des bandes $\sigma_{x^2-y^2}^*$ aux liaisons Co-O équatoriales. De plus la bande à caractère d_z^2 contribue à la fois aux liaisons CoII-O apicales et de façon non négligeable aux liaisons CoII-O équatoriales. Ainsi dans l'hypothèse d'un niveau de Fermi dans les bandes à caractère d_z^2 , le mécanisme de hopping peut avoir lieu dans le plan Co-O équatorial. Enfin cette bande ne contribue pas aux liaisons Ti-O apicales, confirmant ainsi le caractère bi-dimensionnel des orbitales cristallines correspondantes.

Dans cette description le site I est entièrement occupé par des ions Co^{4+} à spin faible issus de la dismutation ; les trous extrinsèques affectent exclusivement la distribution électronique dans le site II.

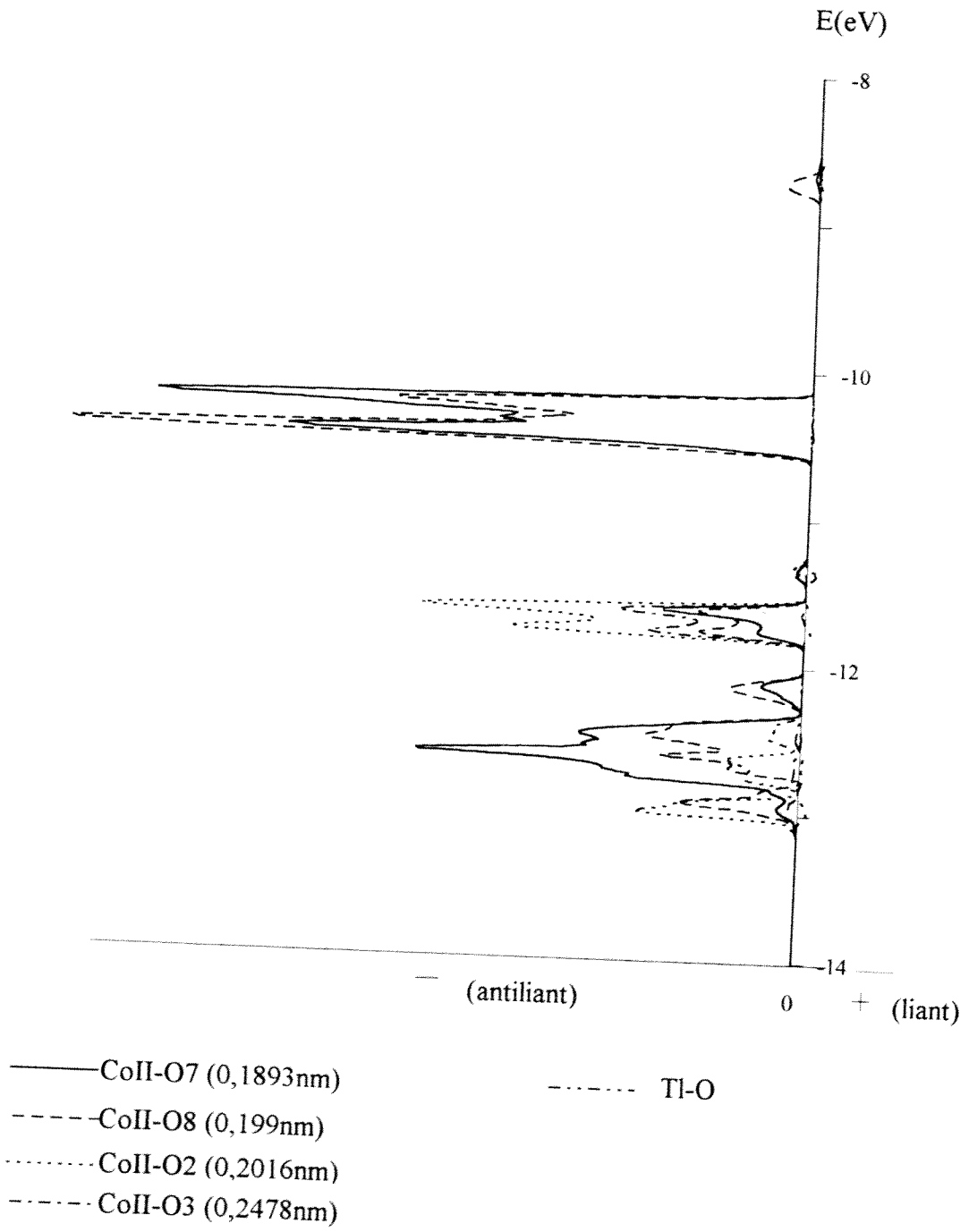


Figure III.15 : Populations de recouvrement relatives au cobalt II dans les bandes 3d pour le composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ (T2).

Envisageons maintenant l'évolution de ce système lorsque la température augmente : la disparition progressive du signal RMN au-delà de 100K caractérise la diminution du nombre d'ions Co^{3+} à l'état de spin faible. Il faut donc considérer soit une augmentation de la fréquence de saut soit le peuplement, au-delà du gap, de la bande de plus haute énergie à caractère d_z^2 du cobalt II. Il s'agirait alors d'un transfert intraatomique dans la mesure où l'élévation de la température entraîne une diminution sensible de la différence d'énergie entre les niveaux t_{2g} et e_g ; ce phénomène conduit aussi à l'occupation à un électron de la bande d_z^2 relative au cobalt I. Le niveau de Fermi se situe alors vers -11eV. Cette description revient finalement à considérer un équilibre de spin pour chaque cobalt.

Par ailleurs la diminution rapide du pouvoir thermoélectrique au delà de 140K résulte de l'excitation thermique d'électrons qui jouent un rôle de plus en plus important dans le mécanisme de conductivité.

Au-delà de 260K, le gain d'énergie électronique qui stabilise les distorsions de la phase basse température ne permet pas de compenser les pertes d'énergie élastique.

Des « îlots » d'électrons délocalisés se créent sous forme de domaines qui deviennent macroscopiques à partir de 270K. Ces domaines métalliques correspondent à la deuxième phase appelée T1. La transition isolant-métal résulte de l'augmentation de la taille de ces domaines avec la température entre 270K et 300K et le comportement métallique est observé lorsque ces domaines percolent. Une telle évolution permet de rendre compte de l'allure de la courbe de chaleur spécifique en fonction de la température et des différents phénomènes d'hystérésis observés avec les mesures de diffraction X, de susceptibilité magnétique et de conductivité électrique.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] **C. Cartier**
Thèse Université de Paris -Sud (1988).
- [2] **H. Tolentino, M. Medarde, A. Fontaine, F. Baudelet,
E. Dartyge, D. Guay, G. Tourillon**
Phys. Rev. B 45, (14) 8091 (1992).
- [3] **C. R. Natoli**
Chem. Phys. 27,43 (1983).
- [4] **M. A. Señaris-Rodríguez, J. B. Goodenough**
J. Solid State Chem. 116, 224 (1995).
- [5] **G. Thornton, I. W. Owen, G. P.**
J. Phys. : Condens. Matter 3, 417 (1991).
- [6] **M. Abbate, R. Potze, G. A. Sawatzky, A. Fujimori**
Phys. Rev. B 49, (11), 7210 (1994).
- [7] **P. D. W. Boyd, D. A. Buckingham, R. F. Mcmeeking, S. Mitra**
Inorg. Chem. 18, (12), 3585 (1979).
- [8] **O. K. Medhi, J. Silver**
J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1199 (1989).
- [9] **E. König, G. Ritter, H. A. Goodwin**
Inorg. Chem. 20, (11), 3677 (1981).
- [10] **R. H. Potze, G. A. Sawatzky, M. Abbate**
Phys. Rev. B 51, (17), 11501 (1995).

- [11] **L. Barbey, N. Nguyen, A. Ducouret, V. Caignaert, J. M. Grenèche, B. Raveau.**
J. Solid State Chem. 115, 514 (1995).
- [12] **L. Barbey, N. Nguyen, V. Caignaert, F. Studer, B. Raveau**
J. Solid State Chem. 112, 148 (1994).
- [13] **J. V. Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, T. S. Turner**
Phys. Rev. B 44, (12), 6090 (1991).
- [14] **B. Buffat, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller**
Mat. Res. Bull. 18, 1153 (1983).
- [15] **R. A. Mohan Ram, K. K. Singh, W. H. Madhusudan, P. Ganguly, C. N. R. Rao**
Mat. Res. Bull. 18, 703 (1983).
- [16] **G. Demazeau, M. Pouchard, J. F. Colombet, J. C. Grenier, M. Thomas, L. Fournes, J. L. Soubeyroux, P. Hagenmuller**
C. R. Acad. Sc. Paris 289, 231 (1979).
- [17] **W. Eberspach, B. E. Murr, W. Kläui**
Angew. Chem. Int. 21, (12), 915 (1982)
- [18] **V. G. Bhide, D. S. Rajoria**
Phys. Rev. B 6, (3), 1021 (1972).

- [19] **G. Thornton, B. C. Tofield, A. W. Hewat**
J. Solid State Chem. 61, 301 (1986).
- [20] **M. Itoh, I. Natori**
J. Magn. Magn. Mat. 140, 2145 (1995).
- [21] **M. Itoh, I. Natori**
J. Phys. Soc. Japan 64 (3), 970 (1995).
- [22] **R. Hoffmann**
J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963).
- [23] **J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann**
J. Am. Chem. Soc. 100, 3686 (1978).
- [24] **M. H. Whangbo, R. Hoffmann**
J. Am. Chem. Soc. 100, 6093 (1978).
- [25] **A. Villesuzanne, M. Pouchard**
C. R. Acad. Sci. Paris 322, 155 (1996).

CHAPITRE IV :
PREPARATION ET CARACTERISATIONS DE
 $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$

IV. PREPARATION ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$

Les produits de réaction dans les systèmes supraconducteurs (Tl-(Ba,Sr)-Ca-M-O avec M=un élément 3d) contiennent souvent des impuretés dues à la formation d'oxydes appartenant au système (Tl_2O_3 -CaO,BaO,SrO). Notamment dans le cas du strontium seuls les composés SrTl_2O_4 et $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ [1,2] ont été observés. Lors de l'étude du système (Tl-Sr-Co-O) un nouveau composé appartenant à la droite de composition SrO- Tl_2O_3 a été découvert : $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ ne présentait pas à priori d'isotypie avec un modèle structural connu au moment de son étude, aussi nous avons entrepris sa caractérisation par microscopie électronique haute résolution pour en déterminer sa maille et sa symétrie ; au cours de cette étude Goutenoire et al.[3] ont travaillé sur le système CaO- Tl_2O_3 et ont mis en évidence une série de nouveaux composés dont $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$; la structure de $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ a été résolue ab-initio et la comparaison de nos résultats avec les leur a suggéré que les composés $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ et $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ étaient isotopes. Un affinement structural a permis de le vérifier.

Dans un premier temps la préparation et l'analyse chimique de $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ seront présentées.

Dans un deuxième temps nous montrerons comment l'étude par microscopie électronique à transmission nous a conduit à proposer une maille et un mode de réseau.

Enfin, la structure cristalline sera affinée par la méthode de Rietveld sur la base du modèle proposé pour $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$. Les distances interatomiques seront par la suite déterminées et comparées aux distances interatomiques de $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$.

IV.1. Préparation

Un mélange d'oxyde de strontium et d'oxyde de thallium est finement broyé en boîte à gant. La poudre est ensuite pressée sous forme de pastilles. Celles-ci sont alors placées dans un tube d'or scellé. Un traitement thermique d'une heure à 900°C est suivi d'une trempe à l'air. Malgré ces conditions une perte de masse attribuée à la décomposition de Tl_2O_3 , est systématiquement mesurée et les diagrammes de diffraction X révèlent des traces de $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$. Le composé $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ est de couleur jaune-ocre.

IV.2. Analyse chimique

IV.2.1. Dosage du thallium trivalent

Une première analyse chimique réalisée au Service Central d'Analyse du CNRS, a conduit au rapport $\text{Tl} / \text{Sr} = 0,75$. Le dosage du thallium (3+) par iodométrie a par ailleurs donné le taux $\text{Tl}^{3+} / \text{Sr} = 0,84$, sur un autre échantillon. Ces résultats montrent que la quantité de $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ peut varier d'un échantillon à l'autre.

IV.2.2. Microsonde de Castaing

Des images montrent l'existence de deux régions caractérisées chacune par un rapport Tl / Sr différent : dans les domaines minoritaires (environ 10% de l'échantillon) le rapport varie de 0.8 à 0.9 tandis que le reste de l'échantillon est caractérisé par un rapport proche de l'unité. La première région correspond par conséquent au mélange ($\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7 / \text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$).

L'ensemble de ces résultats montrent donc que le matériau a bien la formulation : $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$.

IV.3. Etude par microscopie électronique à transmission (M.E.T)

Les observations ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents déposés sur une grille de cuivre. Il est à noter que parmi les nombreux cristaux observés, un seul cristal correspondait à l'impureté $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$. Les diagrammes de diffraction obtenus sont représentés à la figure IV.1. Les clichés de diffraction comportent tous un axe réciproque ayant une distance réticulaire proche de 1,4nm. Des rotations successives autour de cet axe nous ont alors permis de reconstruire la totalité du réseau réciproque représenté à la figure IV.2. Une maille orthorhombique a pu être ainsi déterminée, permettant d'indexer toutes les taches du réseau réciproque.

Les paramètres cristallins sont proches de : $a=0,35\text{nm}$, $b=1,15\text{nm}$, $c=1,4\text{nm}$.

Les observations des clichés de diffraction conduisent alors aux règles de réflexion suivantes : $(h,k,l) : h+k=2n$; $(h,0,l) : h=2n$; $l=2n$ qui caractérisent un mode de réseau de Bravais de type C et trois groupes d'espace possibles : $\text{Cmc}2_1$ (n°36), $\text{Cc}2m$ (n°40) ou Cmcm (n°63).

Pendant il faut noter que certains clichés de diffraction présentent quelques taches supplémentaires dues à la double diffraction, signalées par des flèches sur les clichés B, C et D.

IV.4. Affinement de la structure -Choix du groupe d'espace

IV.4.1. Résultats

Résolues ab-initio par Goutenoire et al., les structures de $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$, CaTl_2O_4 (CaTi_2O_4) et SrTl_2O_4 (CaFe_2O_4), présentent les mêmes caractéristiques : ce sont d'une part des chaînes infinies de type rutile d'octaèdres à arêtes communes (TlO_6) et (MO_6 ou $\text{M}=\text{Ca}$, Sr) le long de a , et d'autre part un environnement prismatique plus ou moins distordu suivant la taille du cation M. Dans $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$, chaque chaîne est triple et reliée à une chaîne identique décalée de $a/2$; la chaîne centrale est occupée par un thallium tandis que un thallium ou un calcium se distribuent de façon statistique dans les deux autres chaînes.

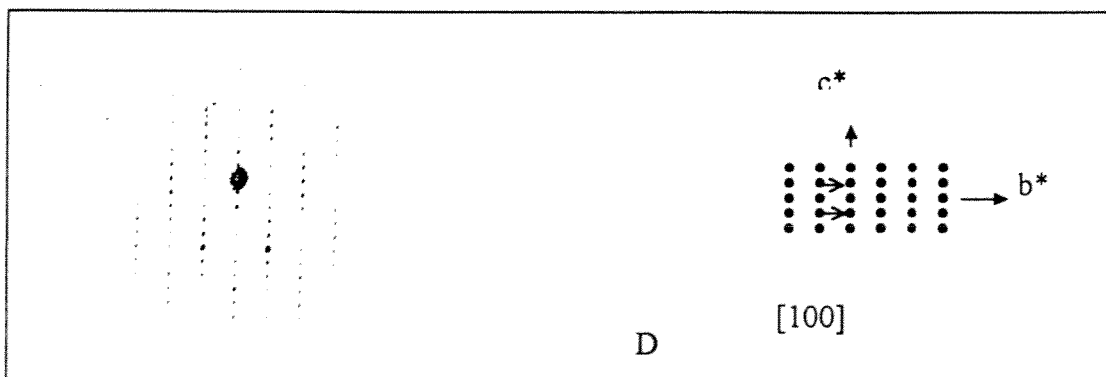
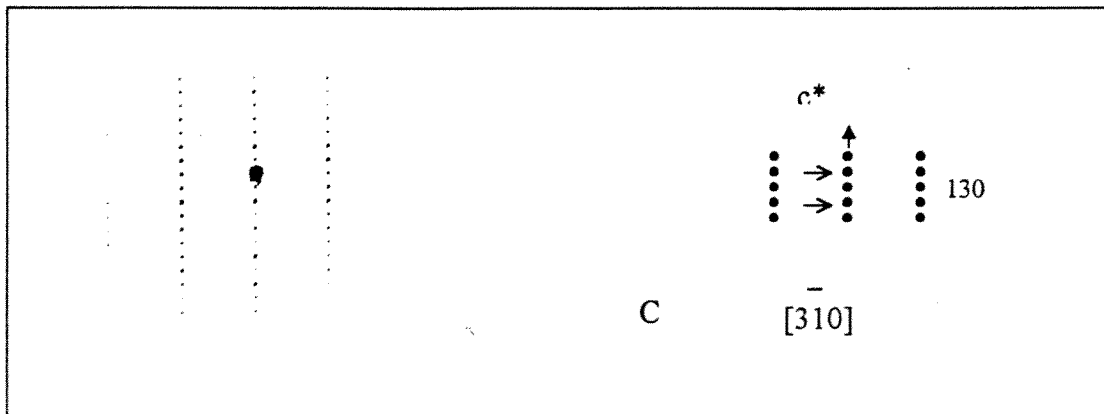
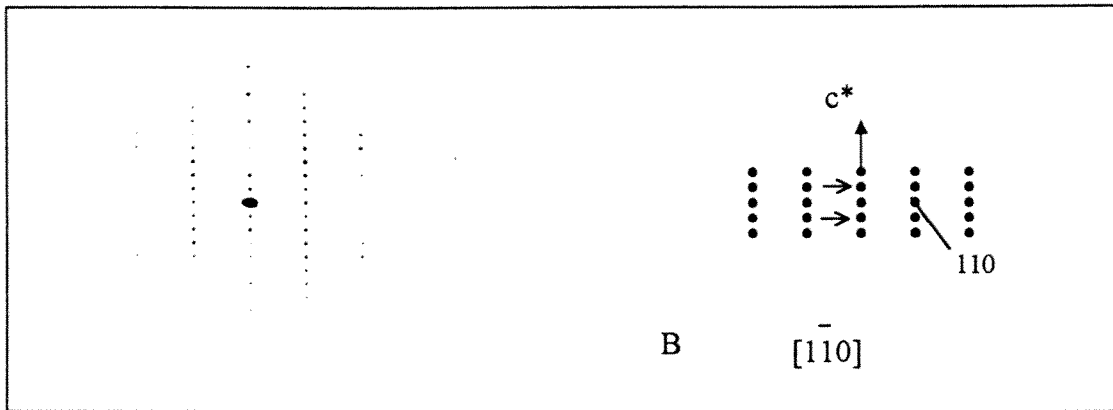
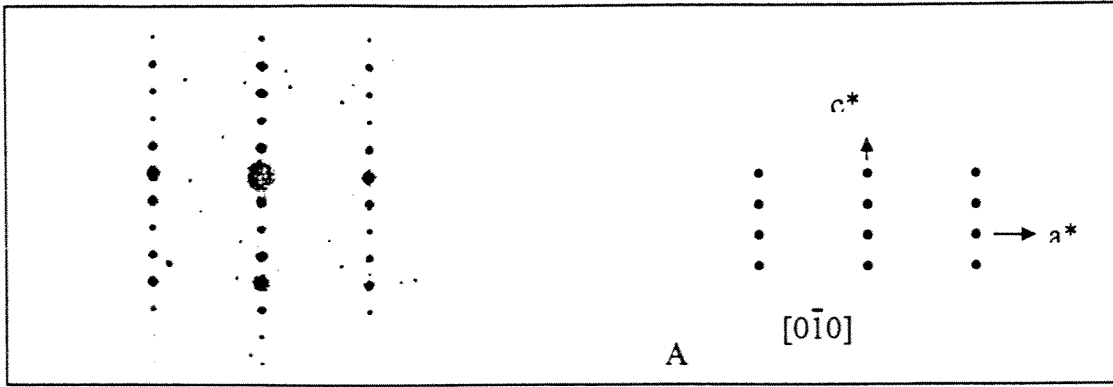


Figure IV.1 : Clichés de diffraction électronique de $Sr_2Ti_2O_5$.

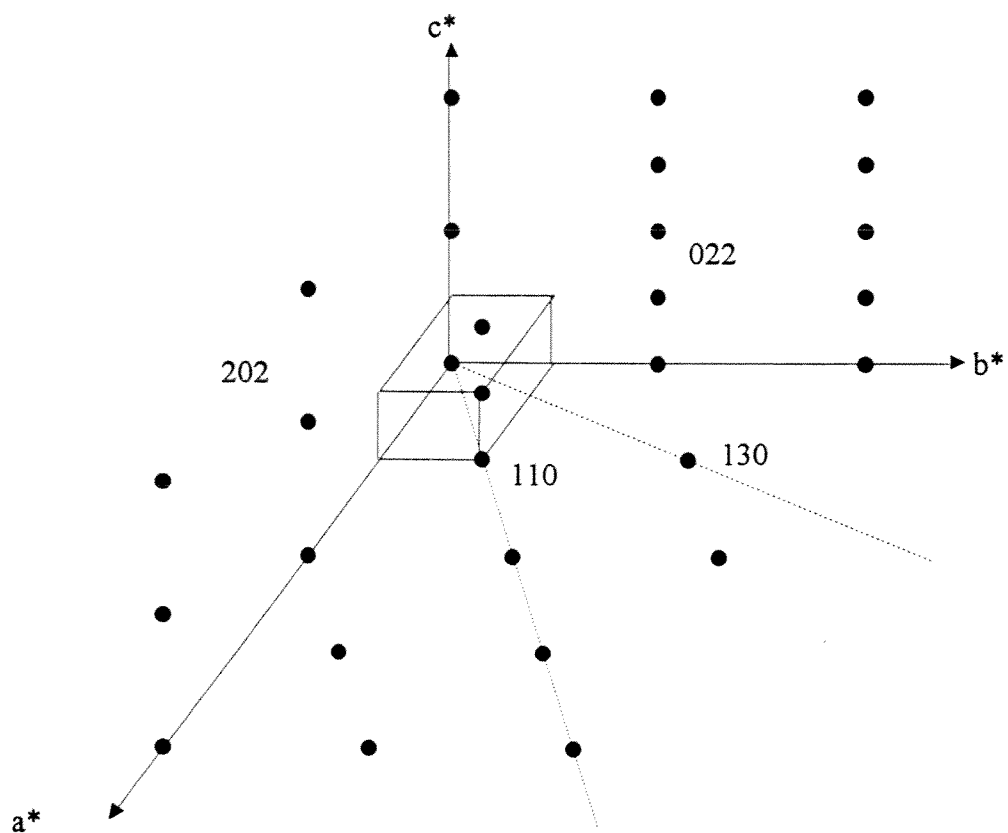


Figure IV.2 : Réseau réciproque de $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$.

La structure de $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ a été affinée par la méthode de Rietveld sur la base des données structurales de $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$. Les conditions d'acquisition ainsi que les paramètres de maille et les facteurs de reliabilité obtenus sont donnés dans le tableau IV.1. Les positions atomiques affinées sont présentées dans le tableau IV.2.

Dans le calcul du profil, l'impureté $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ a été prise en compte, permettant ainsi d'améliorer l'affinement. La figure IV.3 présente le diffractogramme expérimental et calculé de $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ et la figure IV.4 sa structure.

IV.4.2. Distances atomiques-Comparaison avec $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$

Les principales distances atomiques de $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ sont présentées dans le tableau IV.3 ; à titre de comparaison nous avons aussi reporté les distances concernant $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$, ainsi que les paramètres de maille des deux composés.

Il est évident que le fait d'insérer un cation plus gros en l'occurrence le strontium au lieu du calcium, entraîne une forte variation à la fois des paramètres de maille et des distances atomiques : la distorsion de l'octaèdre TlO_6 (Tl_2) est inversée dans $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ avec un rapport $d_{\text{apicale}}/d_{\parallel} = 1.03$ au lieu de 0,86 dans le cas de $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$. De plus l'octaèdre mixte $(\text{Tl}_1/\text{Sr}_1)\text{O}_6$ présente deux distances apicales très différentes, phénomène commun à CaTl_2O_4 et SrTl_2O_4 . L'environnement prismatique du strontium Sr_2 est quant à lui fortement distordu par rapport à l'environnement quasi trigonal dans $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$; CaTl_2O_4 et SrTl_2O_4 présentent de la même façon des tunnels plus ou moins réguliers selon la taille du cation.

Cette étude montre par conséquent que le strontium malgré sa taille importante par rapport au calcium, peut avoir un environnement octaédrique ou prismatique trigonal plus ou moins distordu ; la grande flexibilité des octaèdres TlO_6 permet en effet d'obtenir des tunnels assez larges capables d'accueillir des cations aussi gros que le strontium. Nous pouvons ainsi remarquer l'aptitude du thallium Tl^{3+} à changer d'environnement : il est plan carré dans $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ [2], tétraédrique distordu dans $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ [4], octaédrique fortement distordu comme dans cette étude ou même pseudotétraédrique dans les cuprates de thallium[5].

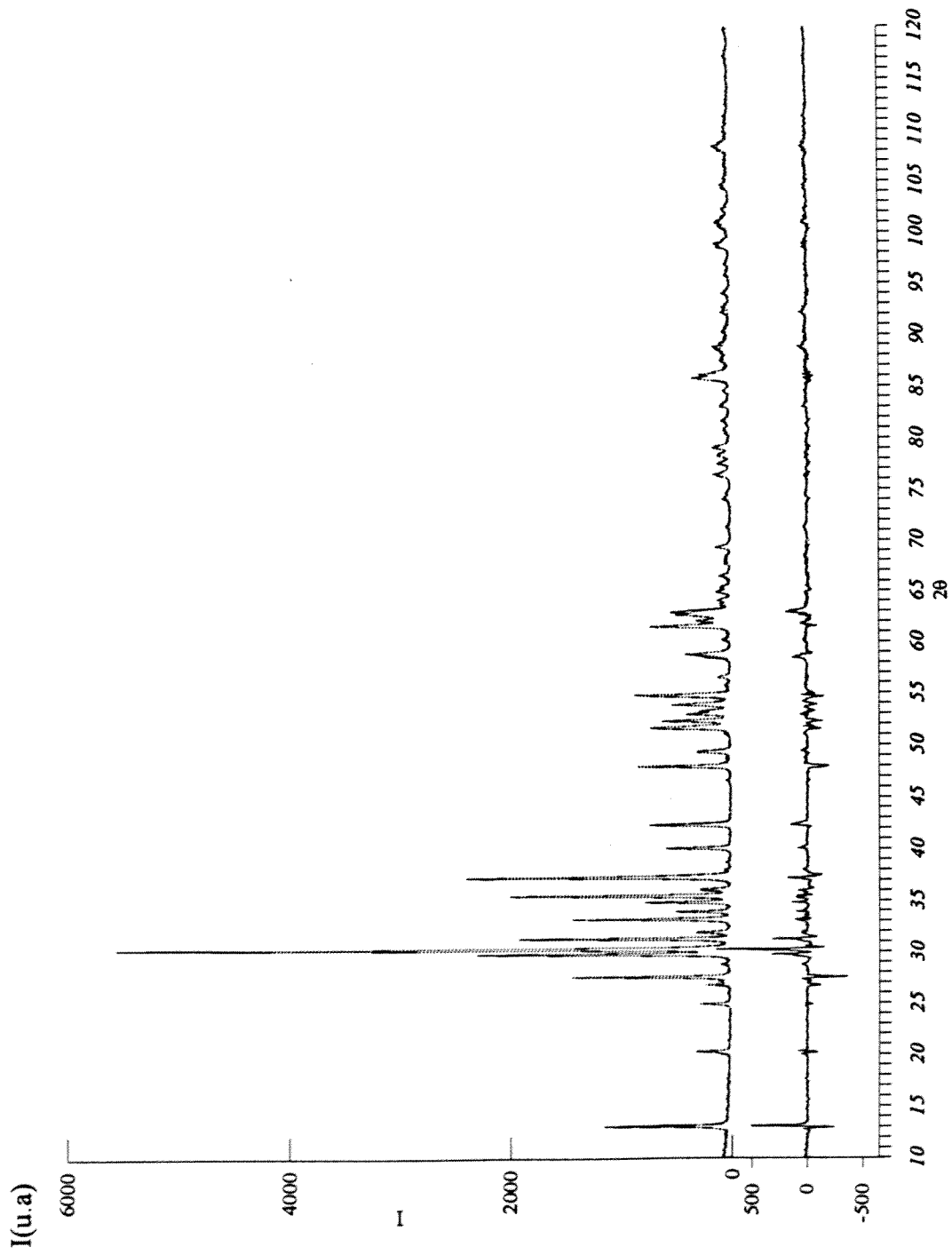


Figure IV.4 : Diagrammes de rayons X calculé et observé et spectre différence de $\text{Sr}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$.

| | |
|------------------------|---|
| Symétrie | Orthorhombique |
| Groupe d'espace | C mcm |
| λ | Cu $k\alpha_1/k\alpha_2$ |
| Domaine angulaire | $10^\circ < 2\theta < 120^\circ$ |
| Pas angulaire | $0,02^\circ$ |
| Temps de comptage | 40s |
| Paramètres de maille | $a=0,3510(1)\text{nm}$, $b=1,1514(4)\text{nm}$, $c=1,3876(5)\text{nm}$ |
| Nombres de paramètres | 33 |
| η (Pseudo Voight) | 0,53 |
| R_p | 18,4% |
| R_{wp} | 22,9% |
| χ^2 | 4,14% |
| R_{bragg} | 11,1% |
| R_f | 8,61% |

Tableau IV.1 : Résultats de l'affinement.

| Atomes | Site | x | y | z | Biso(Å ²) | Taux d'occupation |
|--------|------|---|-----------|-----------|-----------------------|-------------------|
| Tl1 | 8f | 0 | 0,7694(2) | 0,3888(1) | 1,13(5) | 0,5 |
| Sr1 | 8f | 0 | 0,7694(2) | 0,3888(1) | 1,13(5) | 0,5 |
| Tl2 | 4b | 0 | 0,5 | 0,5 | 1,66(6) | 0,5 |
| Sr2 | 4c | 0 | 0,0381(4) | 0,25 | 1,1(1) | 0,5 |
| O1 | 8f | 0 | 0,132(1) | 0,056(1) | 1 | 1 |
| O2 | 8f | 0 | 0,405(1) | 0,167(1) | 1 | 1 |
| O3 | 4c | 0 | 0,682(1) | 0,25 | 1 | 1 |

Tableau IV.2 : Positions atomiques de Sr₂Tl₂O₅.

| Atomes | Distances | Atomes | Distances |
|--|--|--|--|
| $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ | a=0,35109(1)nm b=1,15140(4)nm c=1,38763(5)nm | $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ | a=0,33431(1)nm b=1,1159(1)nm c=1,3499(1)nm |
| (Tl ₁ /Sr ₁)-O ₁ | 0,257(1) (×1) | Tl ₁ /Ca ₁ -O ₁ | 0,231(1) (×1) |
| (Tl ₁ /Sr ₁)-O ₁ | 0,248(1) (×2) | (Tl ₁ /Ca ₁)-O ₁ | 0,237(1) (×2) |
| (Tl ₁ /Sr ₁)-O ₂ | 0,244(1) (×2) | (Tl ₁ /Ca ₁)-O ₂ | 0,242(1) (×2) |
| (Tl ₁ /Sr ₁)-O ₃ | 0,213(1) (×1) | (Tl ₁ /Ca ₁)-O ₃ | 0,216(1) (×1) |
| Tl ₂ -O ₁ | 0,244(1) (×4) | Tl ₂ -O ₁ | 0,242(1) (×4) |
| Tl ₂ -O ₂ | 0,254(1) (×2) | Tl ₂ -O ₂ | 0,209(1) (×2) |
| Sr ₂ -O ₂ | 0,263(1) (×4) | Ca ₂ -O ₂ | 0,251(1) (×4) |
| Sr ₂ -O ₃ | 0,400(1) (×1) | Ca ₂ -O ₃ | 0,227(1) (×2) |
| Sr ₂ -O ₃ | 0,247(1) (×1) | Ca ₂ -O ₁ | 0,307(1) (×2) |
| Sr ₂ -O ₁ | 0,291(1) | | |

Tableau IV.3 : Distances atomiques de $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ et de $\text{Ca}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$.

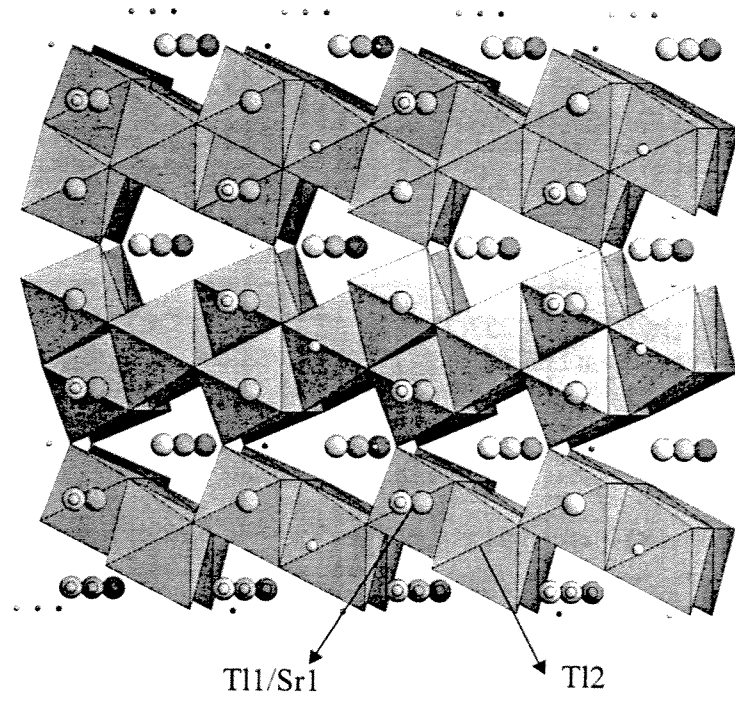


Figure IV.4 : Structure de $\text{Sr}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$.

Bibliographie du chapitre IV.

- [1] **C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, S. Li, M. Greaney, S. Fine, J. Potenza, M. Greenblatt**
Mat. Res. Bull. 26, 123 (1991).
- [2] **Von R. V. Schenck, Hk. Müller-Buschbaum**
Z. Anorg. Allg. Chem. 396, 113 (1973).
- [3] **F. Goutenoire, V. Caignaert, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau**
J. Solid State Chem. 114, 428 (1995).
- [4] **Von R. V. Schenck, Hk. Müller-Buschbaum**
Z. Anorg. Allg. Chem. 403, 197 (1974).
- [5] **D. Kovatcheva, A. W. Hewat**
Physica C 173, 444 (1991).

**CONCLUSION
GENERALE**

Ce travail a permis de mettre au point une méthode de préparation du composé $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$.

L'analyse chimique a montré que le matériau est déficitaire en thallium, ce qui entraîne un degré d'oxydation légèrement supérieur à trois pour les atomes de cobalt.

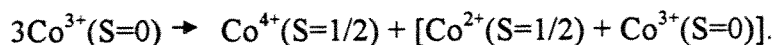
Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$. Nous avons ainsi mis en évidence une transition structurale associée à une transition isolant-métal au voisinage de la température ambiante. Les deux phases ont été étudiées par microscopie électronique à transmission et par diffraction des rayons X. Cette caractérisation a été complétée par une étude EXAFS et XANES au seuil K du cobalt ainsi qu'une étude par RMN.

La phase métallique T1, isolée au-delà de 310K, cristallise avec une symétrie quadratique de groupe d'espace $P4/mmm$; elle est isotype des cuprates 1201. Le cobalt se situe dans un octaèdre allongé. La délocalisation électronique peut être envisagée dans la bande $\sigma^*_{x^2-y^2}$ ce qui revient à considérer la configuration électronique $(d_{xz}, d_{yz})^{4-x} d_{xy}^1 d_{z^2}^1 \sigma^*_{(x^2-y^2)^x}$ pour l'ion Co^{3+} . Le modèle permet d'expliquer la valeur du moment effectif porté par les atomes de cobalt. Cette phase comporte de fortes interactions ferromagnétiques. Elles sont attribuées au couplage des moments localisés par l'intermédiaire des électrons itinérants.

La phase isolante, T2, isolée au-dessous de 260K, se caractérise par un diagramme de rayons X quasiment identique à celui relatif à T1. La microscopie électronique nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une modulation commensurable avec le réseau quadratique de base : elle est décrite par le vecteur $\mathbf{q}^* = 1/3\mathbf{a}_q^* + 1/3\mathbf{b}_q^* + 1/2\mathbf{c}_q^*$. Nous avons ainsi déterminé une nouvelle maille de symétrie orthorhombique ($Cmcm$) 12 fois plus grande que la maille quadratique (a_q, b_q, c_q). La structure de cette phase a été affinée par la méthode de Rietveld sur la base des données de diffraction des rayons X issus du rayonnement synchrotron à 100K.

L'affinement a montré l'existence de deux sites pour l'ion Co^{3+} : le premier site (I) est un octaèdre très allongé avec des distances équatoriales très courtes ; le deuxième site (II) plus volumineux peut être décrit avec une coordinence (5+1) ; il y a deux fois plus de site II que de site I dans la maille. Cette diversité des distances Co-O équatoriales ($0,180\text{nm} < d < 0,194\text{nm}$) dans les directions (a_q) et (b_q) de la maille quadratique de base, a été vérifiée par une étude EXAFS au seuil K du cobalt.

Un calcul de structures de bandes a été effectué sur la base de ces données structurales et nous a conduit à envisager une dismutation :



L'ion Co^{4+} occupe le site I, tandis que la configuration électronique du site II peut se décrire avec deux ions Co^{3+} à l'état de spin faible comme le révèle un signal RMN, et un électron dans la bande d_z^2 relative à ce site.

L'élévation de la température conduit à un équilibre de spin décrit par le remplissage des bandes à caractère d_z^2 relatives aux deux sites, le signal RMN disparaissant progressivement. L'ordre antiferromagnétique alors établi disparaît à une température de Néel d'environ 130K, température d'ordre confirmée par des mesures de résonance Mössbauer.

Au-delà de 260K, le peuplement de la bande σ_{x-y}^{*2} devient tel que le système est instable entraînant la nucléation de domaines métalliques de la phase T1. La taille de ces domaines croît avec la température et la transition isolant-métal résulte de la percolation des domaines métalliques. La transition est clairement du premier ordre comme le confirme l'existence d'un phénomène d'hystérésis observé avec les mesures de susceptibilité magnétique, de conductivité électrique et de diffraction des rayons X.

Le modèle décrit dans ce travail repose sur une étude structurale réalisée à 100K. Toutefois nous n'avons pas pu rendre compte de l'existence de trois raies de diffraction d'intensité faible. Afin d'en déceler l'origine nous envisageons une étude par microdiffraction en microscopie électronique.

Le comportement des échantillons à basse température, dépend fortement de leur stœchiométrie. Il serait donc intéressant d'obtenir des poudres exemptes d'impuretés et le plus proche possible de la stœchiométrie en thallium et en oxygène afin de caractériser le comportement intrinsèques du matériau.

Enfin une étude par absorption X au seuil L_3 du cobalt devrait nous donner des informations intéressantes sur la configuration électronique du cobalt. Nous avons montré que la configuration électronique du cobalt pouvait évoluer de façon très sensible avec la température, révélant ainsi une très forte interaction entre l'état de spin du cobalt et le réseau cristallin. Il serait donc intéressant de développer ces travaux en effectuant des substitutions cationiques susceptibles d'élargir la diversité des comportements.

ANNEXE A :
LES TRANSITIONS DE SPIN

LES TRANSITIONS DE SPIN

I. DEFINITIONS

Les ions de transition de configurations électroniques d^4, d^5, d^6 et d^7 peuvent adopter deux états de spin distincts suivant la valeur du champ de ligand ($\Delta = 10Dq$) :

* en champ faible le peuplement des orbitales t_{2g} et e_g^* suit la règle de Hund : l'ion est dans un état à spin fort (HS).

* en champ fort, les spins ont tendance à s'apparier : l'ion est dans un état à spin faible (BS).

Lorsque la valeur du champ des ligands est du même ordre de grandeur que l'énergie nécessaire pour appairer deux spins, l'ion peut changer d'état de spin : ce phénomène est appelé transition de spin, notée dans le cas d'un ion d^6 :



Une conversion de spin implique toujours un changement d'occupation des orbitales antiliantes e_g^* et par conséquent s'accompagne d'une modification des distances métal-ligands. Lors de la transition HS \longrightarrow BS les distances diminuent [et inversement].

Une première approche consiste à consulter les diagrammes de Tanabe-Sugano : ces diagrammes décrivent pour un nombre d'électrons d donné, l'énergie des termes électroniques en fonction de la force du champ de ligand $\Delta = 10Dq$ rapportée au paramètre de Racah B . (cf figure A.1)

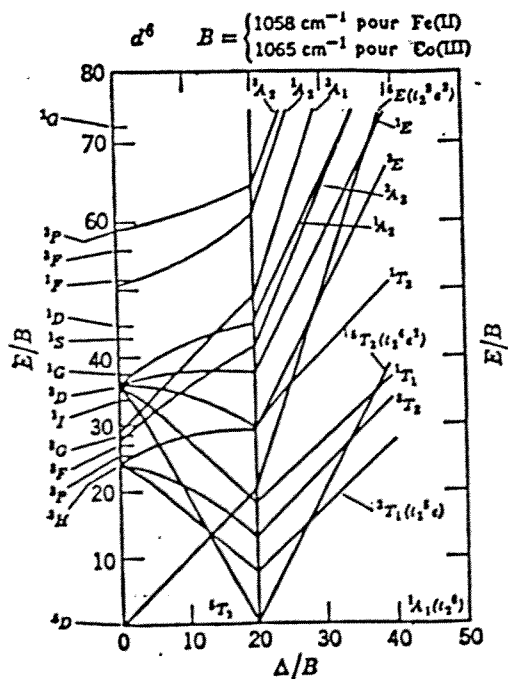


Figure A.1 : Diagramme de Tanabe-Sugano dans le cas d'un ion d^6 .

Ces diagrammes expriment ainsi l'influence des ligands sur l'ion central considéré. Dans le cas d'une configuration d^6 , les ions peu influencés par le champ de ligand (champ faible) seront dans un état HS ${}^5T_{2g}$, et inversement la force du champ augmentant, l'état BS ${}^1A_{1g}$ sera stabilisé. Il existe donc pour une valeur de B donnée, une valeur critique du champ Δ_{crit} , pour laquelle cet état devient l'état fondamental. Cependant pour tenir compte de la distance métal-ligand sur la force du champ de ligand ($10Dq(r) = f(1/r^6)$ pour une géométrie purement octaédrique), les états d'énergie doivent alors être représentés par des courbes de potentiel schématisées sur la figure A.2 :

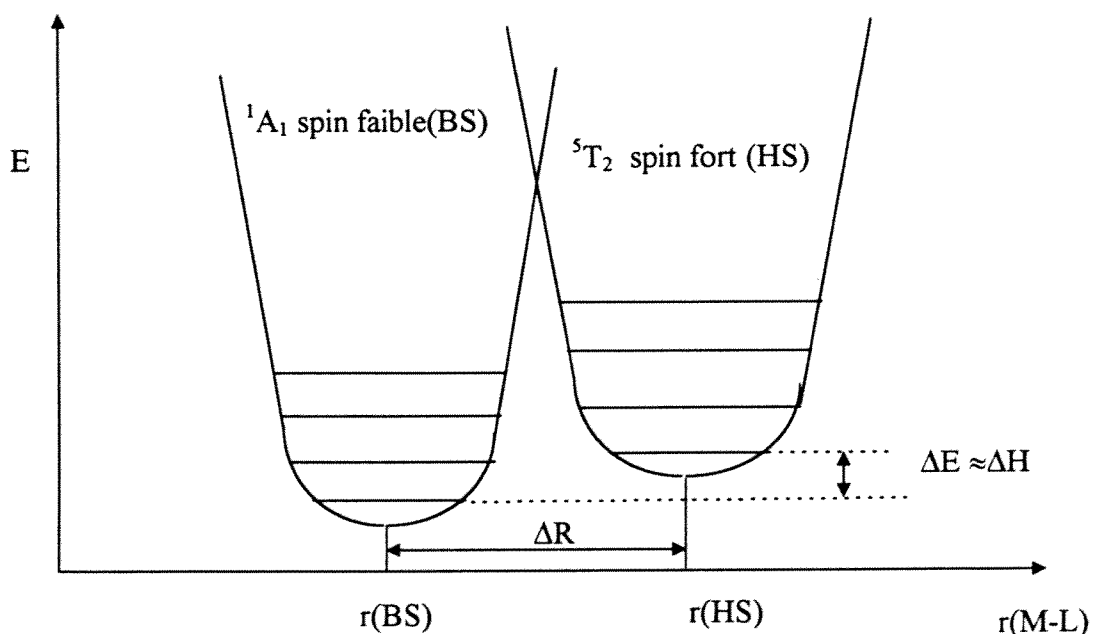


Figure A.2 : Courbes d'énergie potentielle pour les formes HS et BS.

Le déplacement vertical dépend uniquement des propriétés des ligands : si ΔE est de l'ordre de kT , un équilibre spin est attendu lorsque la température augmente.

La valeur de Δ_{crit} peut alors être identifiée à l'intersection de ces deux courbes de potentiel, ce qui correspond à des états instables : une configuration telle que Δ est voisin de Δ_{crit} et telle que la distance métal-ligand est comprise entre r_{BS} et r_{HS} n'est pas une configuration d'équilibre.

II. ASPECTS THERMODYNAMIQUES

Deux cas sont à envisager : le premier consiste à considérer des ions sans interactions et à regarder quel phénomène pilote la transition de spin, le deuxième fait intervenir un aspect coopératif dû au couplage entre les vibrations métal-ligand et les phonons du réseau.

II.1. Systèmes sans interactions

La stabilité relative de deux états de spin (BS ou HS) est déterminée par la différence d'énergie libre. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = G_{HS} - G_{BS}$ (1)

Les variations d'enthalpie libre et d'entropie sont la somme de deux contributions :

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_{el} + \Delta H_{vib} \\ \Delta S &= \Delta S_{el} + \Delta S_{vib}\end{aligned}\quad (2)$$

La notation « el » concerne les effets électroniques, tandis que la notation « vib » est relative aux contributions vibrationnelles. Chaque terme vibrationnel peut se décomposer en deux termes :

$$\begin{aligned}\Delta H_{vib} &= \Delta H_{vib}^{intra} + \Delta H_{vib}^{inter} \\ \Delta S_{vib} &= \Delta S_{vib}^{intra} + \Delta S_{vib}^{inter}\end{aligned}$$

Les notations « intra » et « inter » sont respectivement relatives aux phénomènes internes à l'ion et aux phénomènes liés au réseau. Lorsque ces derniers sont négligeables, il s'en suit que :

$$\Delta H_{vib} \cong \Delta H_{vib}^{intra} \quad \text{et} \quad \Delta S_{vib} \cong \Delta S_{vib}^{intra}$$

De plus étant donné les ordres de grandeur de ΔH_{el} et ΔH_{vib}^{intra} : 10^3 et 10^2 cm^{-1} respectivement, on peut écrire $\Delta H = \Delta H_{el}$.

Ainsi les relations (2) deviennent :

$$\Delta H = \Delta H_{el}$$

$$\Delta S = \Delta S_{el} + \Delta S_{vib}^{intra}$$

$$\text{avec } \Delta S_{el} = \Delta S_{el}^{orb} + \Delta S_{el}^{spin}$$

$$\Delta S_{el}^{orb} = R \ln[(2L+1)_{HS}/(2L+1)_{BS}]$$

$$\Delta S_{el}^{spin} = R \ln[(2S+1)_{HS}/(2S+1)_{BS}]$$

Dans le cas des composés présentant des distorsions, la dégénérescence orbitale est levée et l'on a :

$$\Delta S_{el}^{orb} \ll \Delta S_{el}^{spin} \cong \Delta S_{el} > 0$$

$$\text{En résumé on a : } \Delta H = \Delta H_{el} \text{ et } \Delta S \cong \Delta S_{el}^{spin} + \Delta S_{vib}$$

La relation (1) montre que à suffisamment basse température, le terme enthalpique l'emporte sur le terme entropique, conduisant dans ce cas à une valeur positive de ΔG ; l'état BS est alors le plus stable. Lorsque la température augmente ΔG devient négative au delà d'une valeur T_c , l'état HS est alors le plus stable. A $T = T_c$ $\Delta G = 0$ et les quantités d'ions dans l'état BS et HS sont identiques.

La transition de spin est donc pilotée par une variation d'entropie.

II.2. Effet coopératif

A l'état solide il faut aussi tenir compte des interactions entre les vibrations métal-ligand et les vibrations des phonons du réseau. Slichter et Drickamer [1] ont ainsi exprimé l'énergie libre de Gibbs pour un mélange N d'ions BS et HS de la façon suivante:

$$G = n_{HS}G_{HS} + (1-n_{HS})G_{BS} + \Gamma - TS_{mix}$$

où G_{HS} et G_{BS} sont les énergies libres des N ions HS et BS respectivement n_{HS} est la fraction d'ions HS, Γ est le terme d'interaction. Γ traduit l'aptitude d'un ion d'un type de spin à s'entourer d'ions du même type :

$$\Gamma = \gamma n_{HS}(1-n_{HS}) \quad \gamma \text{ est une constante d'interaction}$$

$$\text{et } S_{mix} = k[n_{HS} \ln(n_{HS}) + (1-n_{HS}) \ln(1-n_{HS})]$$

$$\text{A l'équilibre : } (\partial G / \partial n_{HS}) = 0$$

$$\text{soit } kT \ln(n_{HS} / (1-n_{HS})) = G_{HS} - G_{BS} + \gamma(1-2n_{HS})$$

$$\text{or } \Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ avec } \Delta H = H_{HS} - H_{BS} \text{ et } \Delta S = S_{HS} - S_{BS}$$

$$d'o\grave{u} \ln[(n_{HS} / (1-n_{HS}))] = [\Delta H + \gamma(1-2n_{HS})] / kT - \Delta S / k$$

Connaissant ΔH , ΔS et γ , n_{HS} peut être déterminé pour chaque température. Ainsi on montre que pour $\gamma < 2kT_c$ les interactions sont faibles, la transition est continue, sans hystérésis. Pour $\gamma = 2kT_c$, la transition est abrupte. Pour $\gamma > 2kT_c$, la coopérativité est forte et un phénomène d'hystérésis est observé.

Ce modèle simple permet de rendre compte du caractère plus ou moins abrupt d'une transition et de l'effet d'hystérésis mais il ne donne pas d'informations sur le mécanisme de la coopérativité. A ce sujet plusieurs hypothèses ont été avancées : un couplage entre des déformations de type Yahn-Teller serait à l'origine de la coopérativité [2] ; d'autres auteurs parlent d'interaction élastique entre les ions de spins différents [3]. Mais une question se pose encore : quel mécanisme favorise l'association de deux spins identiques ?

III. LES DIVERS TYPES DE TRANSITION DE SPIN.

Alors qu'à l'état liquide les transitions de spins sont toujours continues, puisque le peuplement thermique des niveaux HS et BS est gouverné par une distribution de Boltzmann, dans un solide les interactions plus ou moins importantes conduisent à distinguer différents types de transitions :

- a) les transitions qui s'étendent sur un large domaine de température pouvant atteindre une centaine de Kelvin,
- b) les transitions dites abruptes sur un petit domaine de température,
- c) les transitions dites abruptes avec hystérésis,
- d) les transitions à « deux seuils » avec un plateau .

Dans tous les cas, le phénomène semble procéder par formation de domaines constitués d'ions de même spin, à partir de centres de nucléation localisés près des défauts cristallins. Plus la taille des domaines est grande plus la coopérativité est importante. En fait, il existe une classification plus générale qui distingue simplement les transitions continues des transitions discontinues : les types a), b) et d) entrent dans la première catégorie et le type c), dans la deuxième série.

IV. LES PRINCIPALES TECHNIQUES D'ETUDE ET LES PERTUBATIONS EXTERIEURES

La méthode la plus simple pour suivre une transition de spin en fonction de la température est la mesure de susceptibilité magnétique. La spectrométrie Mössbauer est fréquemment utilisée dans le cas du fer FeII car elle permet d'isoler des pics de résonance caractéristiques de chaque état de spin [6]. D'autres techniques capables de détecter les variations des propriétés physiques associées à la transition de spin, sont aussi valables : diffraction des rayons X, EXAFS, XANES [4], UV-visible [5], IR [6], RMN, RPE, calorimétrie...

Dans la plupart des recherches sur les transitions de spin, la transition est obtenue par variation de température. Quelques études ont été réalisées cependant avec la pression et plus récemment Decurtins et al. ont montré qu'il était également possible d'induire une transition de spin sous irradiation lumineuse [7, 8]. Cet effet porte le nom de LIESST(Light Induced Excited Spin State Trapping). A très basse température ($T < 50\text{K}$) l'état HS peut être piégé en irradiant l'échantillon dans son état stable BS. Sa durée de vie dans l'état excité peut être grande. L'effet LIESST inverse peut être aussi observé.

TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS CHIMIQUES ET PHYSICO- CHIMIQUES

I. ANALYSE CHIMIQUE

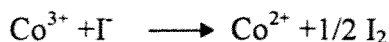
Le dosage iodométrique.

Le taux de cobalt trivalent dans $Tl_{1-x}Sr_2Co^{(3-x)+}O_{5.8}$ est déterminé par un dosage iodométrique. Deux couples d'oxydoréduction sont susceptibles d'exister dans ce matériau : Tl^+/Tl^{3+} et Co^{3+}/Co^{4+} , par conséquent deux dosages successifs sont nécessaires. Toute l'analyse doit se dérouler sous une atmosphère inerte afin d'éviter une oxydation partielle de l'iodure par l'oxygène de l'air. Différents essais réalisés pour Tl_2O_3 et $LiCoO_2$ ont permis de valider la méthode.

Environ 30mg d'échantillon broyé est placé dans une erlenmeyer sous courant d'azote ; 10ml d'acide chlorhydrique (6N) sont ensuite versé goutte à goutte très lentement : la mise en solution s'accompagne d'une réduction des ions Co^{4+} en Co^{2+} , le thallium Tl^{3+} est quant à lui stabilisé sous la forme du complexe $(TlCl_6)^{3-}$ [9] Environ 2g d'iodure de potassium puis 40ml d'eau sont ensuite ajoutés rapidement. Un précipité jaune caractéristique de TlI apparaît : les ions Tl^{3+} complexés sont donc capables d'oxyder les ions iodures. L'iode ainsi libéré est dosé par une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (0.1N), l'amidon servant d'indicateur coloré.

Lors du deuxième dosage la mise en solution s'effectue en présence des ions iodures en excès par rapport au 30mg du produit à analyser. Les autres conditions d'analyse restent inchangées. La quantité d'iode libérée correspond alors à la réduction concomitante des ions Tl^{3+} , Co^{3+} et éventuellement Co^{4+} .

Les réactions des dosages sont les suivantes :



Considérons la formule générale suivante : $Tl_{1-\alpha}Sr_2Co^{(3-x)+}O_{5-\delta}$. L'électroneutralité permet alors d'écrire la relation :

$$\delta = (3\alpha+x)/2$$

Si m' , v' , m , v , sont les masses des prises d'essai et les volumes de la solution de thiosulfate versés lors des deux dosages successifs, nous pouvons alors écrire deux équations :

$$m'/M(1-\alpha) = (NV')/2$$

$$m/M(1-\alpha+(1-x)/2) = (NV)/2$$

$$\text{avec } M = Mo - 204,37\alpha - 16\delta$$

N est la normalité du thiosulfate de sodium et Mo est la masse molaire de $TlSr_2CoO_5$.

La résolution de ce système à deux inconnues x et α conduit immédiatement aux quantités des ions Tl^{3+} , Co^{3+} et Co^{4+} .

II. ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES

II.1. Microscopie électronique à transmission (TEM)

L'étude de microscopie électronique a été effectuée en collaboration avec J.C. Grenier, à l'aide d'un appareil de type Jeol 2000 FX équipé d'un porte échantillon à double inclinaison pouvant être refroidi à des températures proches de celles de l'azote liquide. L'échantillon finement broyé est déposé sur une grille de cuivre.

Rappelons quelques données essentielles sur la détermination de mailles par diffraction électronique : le phénomène de diffraction associe une réflexion à toute famille de plans (h,k,l) caractérisée par leur distance réticulaire d_{hkl} . Lorsqu'un noeud du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald, on obtient une tache de diffraction. La distance d_{hkl} se calcule alors de la façon suivante : $1/d_{hkl} = |\mathbf{g}|/K$ où $|\mathbf{g}|$ est la distance la plus courte dans le réseau réciproque et K la constante du microscope. L'indexation des clichés consiste donc à déterminer les distances $|\mathbf{g}|$ puis à proposer une indexation (hkl) . Les distances réticulaires ainsi obtenues peuvent être comparées aux données de diffraction X. Le réseau réciproque peut alors être construit ; les résultats sont enfin

confirmés par le calcul d'une part des angles entre les différentes familles de plans réticulaires et d'autre part des angles entre les différents axes de zone.

La définition d'une maille se fait en déterminant trois vecteurs de plus petit module qui décrivent une base dans le réseau réciproque. En considérant les extinctions systématiques on peut déterminer le mode de réseau de Bravais.

Nous rappelons enfin les relations matricielles liant les vecteurs du réseau réciproque d'une maille x à une maille y :

$$\begin{bmatrix} a_x^* \\ b_x^* \\ c_x^* \end{bmatrix} = Q \begin{bmatrix} a_y^* \\ b_y^* \\ c_y^* \end{bmatrix} \quad (1)$$

Dans le réseau réel cette relation devient :

$$(a_x b_x c_x) = (a_y b_y c_y) P \quad \text{avec } P=Q^{-1} \quad (2)$$

La relation entre les deux volumes est $V_x = (\det P) V_y$.

L'indexation dans le système de la maille x se déduit de celle dans le système de la maille y par la relation :

$$(h, k, l)_x = (h, k, l)_y P \quad (3)$$

Enfin les positions atomiques dans chacune des mailles se déduisent les unes des autres par la relation matricielle suivante :

$$\begin{bmatrix} x_x \\ y_x \\ z_x \end{bmatrix} = Q \begin{bmatrix} x_y \\ y_y \\ z_y \end{bmatrix} \quad (4)$$

II.2. La diffraction des rayons X

II.2.1. Le diffractomètre à compteur.

Les phases ont été caractérisées par diffraction X sur poudre. L'acquisition a été faite à l'aide d'un diffractomètre Phillips PW 1710 (40KV, 40mA) utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre.

II.2.2. A haute résolution : le rayonnement synchrotron.

Les mesures de diffraction X à haute résolution ont été réalisées au laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à Orsay, qui dispose de deux anneaux de stockage : DCI et Super ACO. La ligne utilisée pour cette étude se nomme wiggler DW22 (Figure B.1), (Collaboration E. Elkaim).

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par des particules chargées relativistes soumises à l'accélération centripète d'un champ magnétique. En général les particules utilisées pour produire ce rayonnement sont des électrons ou des positrons. Les électrons produits par un canon à électrons sont accélérés à l'aide d'un accélérateur linéaire puis projetés sur une cible de tungstène. Des positrons sont alors créés par l'impact sur la cible, accélérés à la vitesse de la lumière puis injectés dans les anneaux de stockage DCI et Super ACO. Suivant l'énergie des positrons stockés, le rayonnement produit sera un rayonnement X dur pour l'anneau DCI et un rayonnement qui s'étend des rayons X mous à l'infrarouge pour l'anneau Super ACO. Ces positrons seront donc stockés dans une cavité en forme d'anneau, maintenue sous ultra vide afin de freiner les collisions qui limitent la « durée de vie » du faisceau. Cette cavité radiofréquence va donc permettre d'une part de compenser l'énergie perdue par les positrons lors de l'émission du rayonnement synchrotron ; d'autre part les positrons y sont regroupés en paquet, ce qui donne un caractère pulsé à la source. Dans l'anneau, la trajectoire des positrons est contrôlée par des aimants quadrupolaires ; l'émission du rayonnement synchrotron obtenu tangentiellement à l'anneau de courbure est quant à elle contrôlée par des onduleurs et wigglers qui permettent ainsi d'obtenir un rayonnement très intense et très concentré.

D.C.I.

DW 22

SCHEMA OPTIQUE, MONO A DEUX CRISTAUX

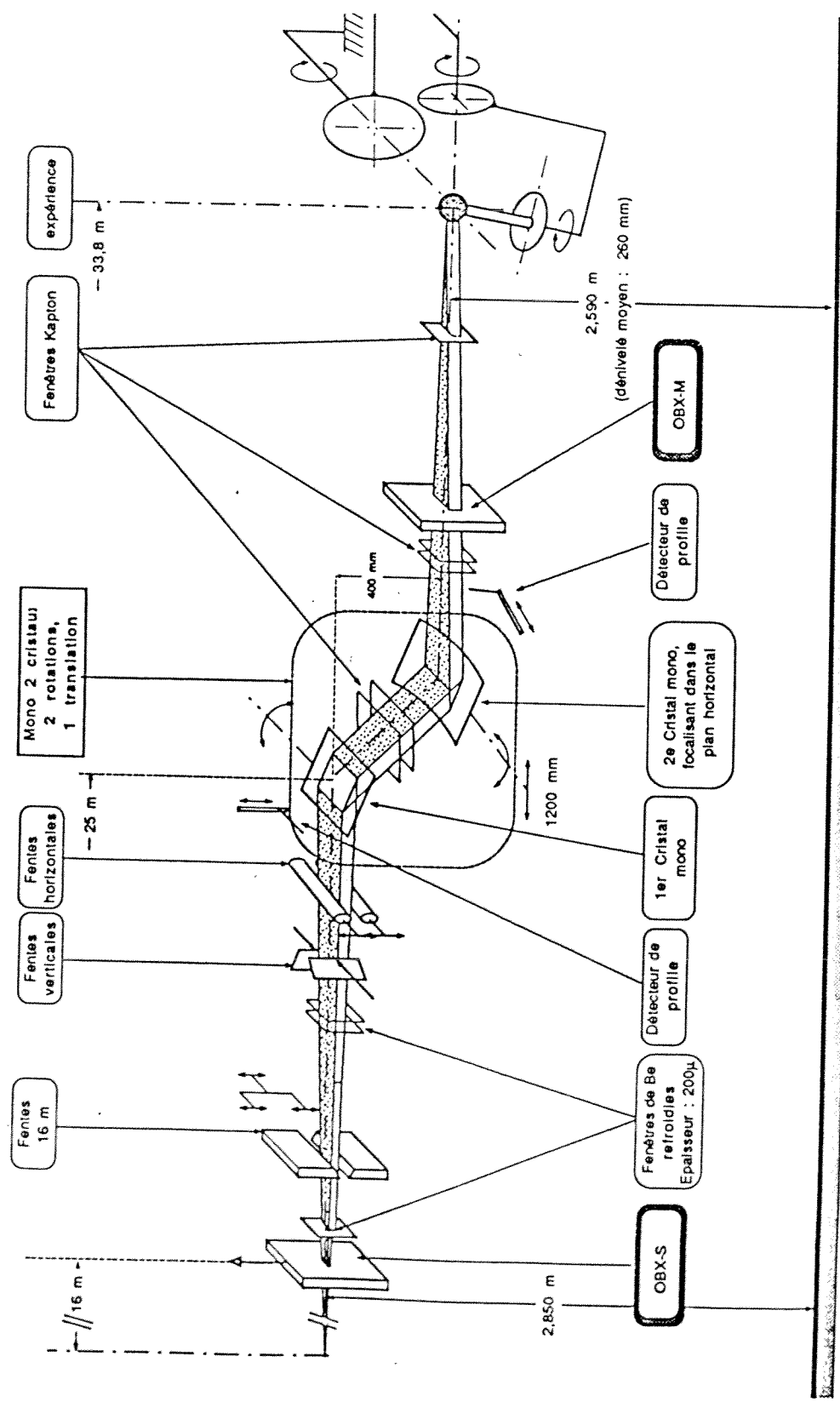


Figure B.1 : Ligne expérimentale de diffraction X à haute résolution utilisée dans le cas de $TiSr_2CoO_5$.

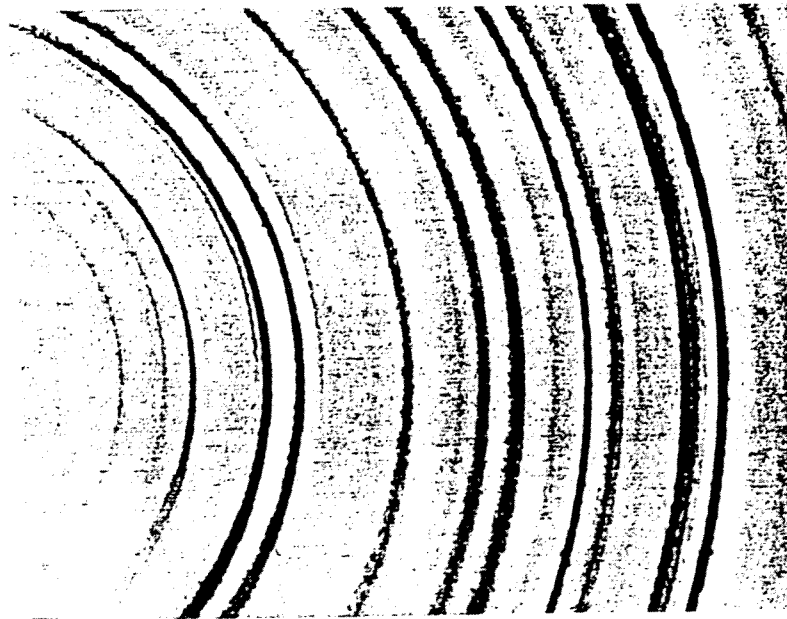
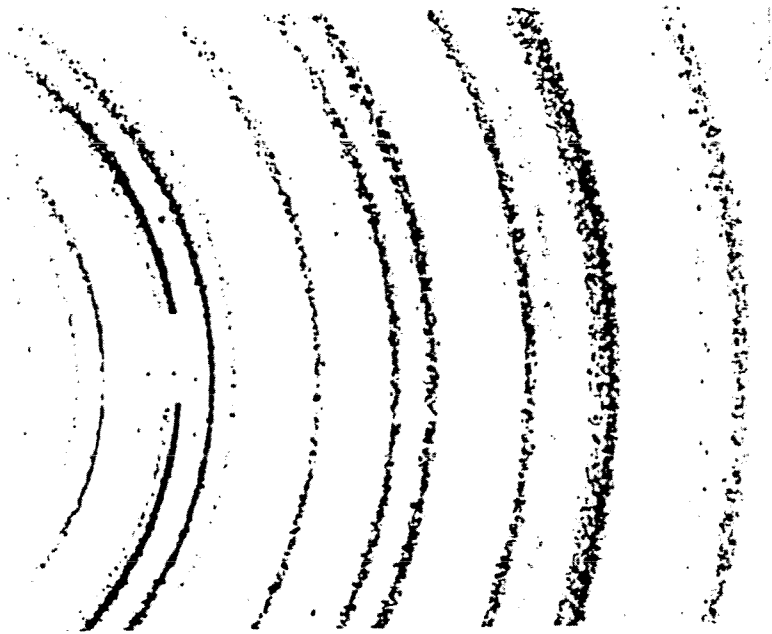


Figure B.2: Photographies du faisceau diffracté.
a) sans rotation. b) avec rotation de l'échantillon.

Le monochromateur deux cristaux (Si 111) sélectionne un faisceau caractérisé par une longueur d'onde voulue. Le goniomètre quatre cercles permet d'opérer des rotations de l'échantillon en Ψ afin de limiter les erreurs dues à la statistique. La rotation autour du vecteur de diffraction amène ainsi plus de cristallites en condition de diffraction : la figure B. 2 présente deux photos du faisceau diffracté ; la première est obtenue sans faire tourner l'échantillon et la deuxième, avec une rotation de $\pm 1,5^\circ$.

Sur la photo a) des points noirs plus ou moins intenses sont observés, représentant des cristallites de différentes tailles en condition de diffraction ; on observe alors des raies de diffraction X en « dents de scie ». La photo b) par contre montre une homogénéisation obtenue grâce à la rotation de l'échantillon ; les raies de diffraction X sont alors mieux définies.

Citons quelques caractéristiques du rayonnement synchrotron :

- Le flux de photons est énorme par rapport au flux d'un tube classique ; le spectre d'émission est très large et très intense. Il est caractérisé par une longueur d'onde critique λ_c .

- Il est fortement collimaté.

- Il est polarisé linéairement dans le plan horizontal de l'anneau.

- Le regroupement des positrons en paquet donne un caractère pulsé à la source.

La durée d'une impulsion est de quelques nanosecondes.

II.2.3. Affinement de structure

Les structures cristallines sont affinées par la méthode de Rietveld [10] Cette méthode permet d'affiner la structure cristalline d'échantillons polycristallins à partir de leur diagramme de diffraction X en minimisant, par la méthode des moindres carrés, la fonction suivante :

$$M = \sum w_i (y_i(\text{calc.}) - y_i(\text{obs.}))^2 .$$

Dans cette équation, w_i est le poids statistique de chaque réflexion, $y_i(\text{obs.})$ est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$, $y_i(\text{calc.})$ est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$.

La minimisation de cette fonction conduit à l'affinement des paramètres suivants :

- les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique),
- les paramètres de profil des raies :

- η de la fonction de profil de raies du type pseudo-voigt,
- u, v, w coefficients de la loi de variation de la largeur de raie à mi-hauteur H_j en fonction de l'angle θ_i : $H_j^2 = u.tg^2\theta_i + v.tg\theta_i + w$,
- les coefficients d'asymétrie des pics,
- les paramètres relatifs au fond continu.

La qualité de l'affinement est évaluée à partir de trois facteurs de reliabilité calculés après chaque cycle :

- le résidu pondéré du diagramme traduisant la convergence de l'affinement :

$$R_{wp} = 100 * \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i(\text{obs.}) - y_i(\text{calc.}))^2}{\sum w_i [y_i(\text{obs.})]^2}},$$

- le résidu du diagramme :

$$R_p = 100 * \sqrt{\frac{\sum w_i |y_i(\text{obs.}) - y_i(\text{calc.})|^2}{\sum y_i(\text{obs.})}},$$

- le résidu de Bragg, permettant de comparer les intensités des réflexions obtenues par les expressions théoriques à celles provenant de l'intégration des valeurs observées :

$$R_F = 100 * \frac{\sum |I_i(\text{obs.}) - I_i(\text{calc.})|}{\sum |I_i(\text{obs.})|}.$$

Un autre indice peut aussi être calculé :

$$\chi^2 = M / (N - P + C)$$

N est le nombre de points de relevé, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

Le logiciel de calcul est le programme Fullprof de Rodriguez-Carvajal.[11]

III. GENERALITES SUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION DES RAYONS X.

Une expérience d'absorption X utilise toujours un rayonnement monochromatique. Ce faisceau est issu d'un anneau de stockage délivrant un rayonnement blanc qui est ensuite monochromatisé. Le rayonnement monochromatique est absorbé par l'échantillon en suivant la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\mu x).$$

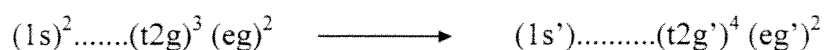
où I_0 est l'intensité du faisceau incident, μ le coefficient d'absorption, et x l'épaisseur de l'échantillon.

Un électron des couches internes de l'atome absorbeur sera ainsi excité ; on distingue alors trois phénomènes :

→ Si l'énergie du photon X, $E = h \nu$, est trop faible, la transition d'un électron de coeur vers un niveau vide au dessus du niveau de Fermi est impossible : c'est l'avant-seuil.

→ Si l'énergie du photon est suffisante pour permettre la transition au-dessus du niveau de Fermi, on obtient des états liés correspondant à des transitions de l'électron dans des niveaux vacants. Des structures fines sont alors observées dans une zone dite XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structures). Ces discontinuités dépendent de la densité des niveaux vacants, de la symétrie du site absorbant, de la structure électronique de l'atome absorbant et de la distance métal-ligand de la première sphère de coordination.

* le préseuil : ce sont des transitions vers des états liés 3d. Par exemple, dans une configuration d'un ion HS en symétrie Oh :



Pour des systèmes centro-symétriques (octaédriques) ces transitions sont interdites.

* le seuil : ces transitions sont très intenses et sont du type :

$1s \longrightarrow 4p (OM')$. Dans les systèmes octaédriques les niveaux p_x , p_y et p_z sont dégénérés et une seule bande symétrique est observée. Lorsque l'octaèdre est distordu, la dégénérescence est levée, la raie s'élargit et des structures peuvent apparaître.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la distance métal-ligand est un paramètre important. Plus cette distance est courte, plus les structures sont déplacées vers les

hautes énergies. Natoli [12] a établi une relation simple qui permet de déterminer cette distance R :

$$(E - E_0)R^2 = \text{cte.}$$

où R est la distance métal-ligand, E, l'énergie de la transition et E_0 l'origine des énergies cinétiques correspondant à la transition vers la bande $\pi(4p_z)$ non liante. La valeur de E_0 n'est strictement transférable d'un composé à l'autre que si les configurations électroniques des absorbeurs ainsi que celles des ligands sont identiques. La détermination de E_0 pose donc un problème dans la mesure où l'on ne dispose pas toujours d'un composé modèle avec la transition

$1s \longrightarrow 4p_z^*$ (Ri infinie : symétrie D_{4h}). Cette règle traduit le fait qu'à chaque structure sur le seuil d'absorption, associée à une transition électronique vers des états libres, correspond une distance métal-ligand identifiable par diffraction et EXAFS.

En général des échantillons modèles servent de référence, la connaissance de leurs paramètres structuraux et électroniques permettant d'accéder à l'information recherchée sur le matériau à étudier.

→ Au delà de l'énergie d'ionisation, le photoélectron est éjecté de l'atome avec une énergie cinétique non nulle. Dans le cas d'un échantillon gazeux, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone. Par contre dans le cas d'un solide on observera des modulations : l'atome absorbeur est en effet entouré de voisins à une distance finie et selon un arrangement déterminé ; l'électron va donc subir des interactions dues aux électrons des atomes voisins. Ce sont ces interactions qui sont à l'origine des modulations du coefficient d'absorption après le seuil. La figure B.3 présente schématiquement ce phénomène.

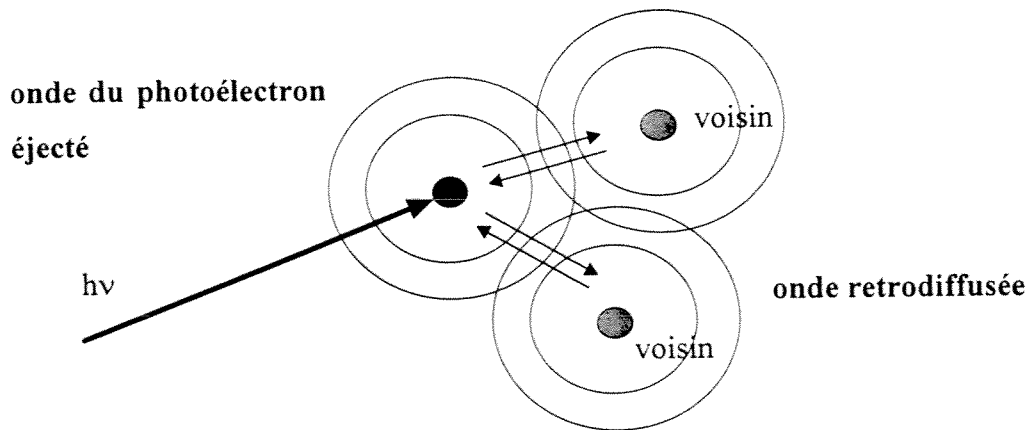


Figure B.3 Représentation schématique du phénomène d'interférence entre l'onde directe du photoélectron émise par l'atome central et les ondes rétrodiffusées par les atomes proches voisins.

Ces oscillations peuvent s'exprimer dans une approche monoélectronique et d'ondes planes, suivant l'équation :

$$\chi(k) = \sum_i N_j A_j(k) (1/R_j^2) \exp(-2R_j/\lambda) \exp(-2k^2\sigma_j^2) \sin(2kR_j + \phi_{ij}(k))$$

-k est le vecteur d'onde associé au photoélectron.

- N_j est le nombre d'atomes voisins sur la couche j à la distance R_j de l'atome absorbant.

- σ_j est le facteur de Debye-Waller et correspond à l'écart type de distribution des distances des voisins autour de la valeur moyenne R_j . Le terme $\exp(-2k^2\sigma_j^2)$ est un terme d'amortissement.

- $A_j(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion du voisin j.

- $\phi_{ij}(k)$ est un facteur de phase qui dépend de l'atome absorbant et du voisin j. Ce dernier terme représente le déphasage entre l'onde sortante et l'onde rétrodiffusée.

Le terme $\exp(-2R_j/\lambda)$ représente l'amortissement des oscillations Exafs, dû à la durée de vie finie du photoélectron.

En définitive le signal Exafs dépend du nombre et de la nature des voisins et de la distance de l'ion métallique aux atomes rétrodiffusants des différentes couches de voisins. Tous les paramètres décrits précédemment sont à déterminer, les valeurs de A et ϕ étant tabulées pour tous les éléments. Nous avons enregistré les spectres d'absorption X sur la ligne expérimentale présentée à la figure B.4

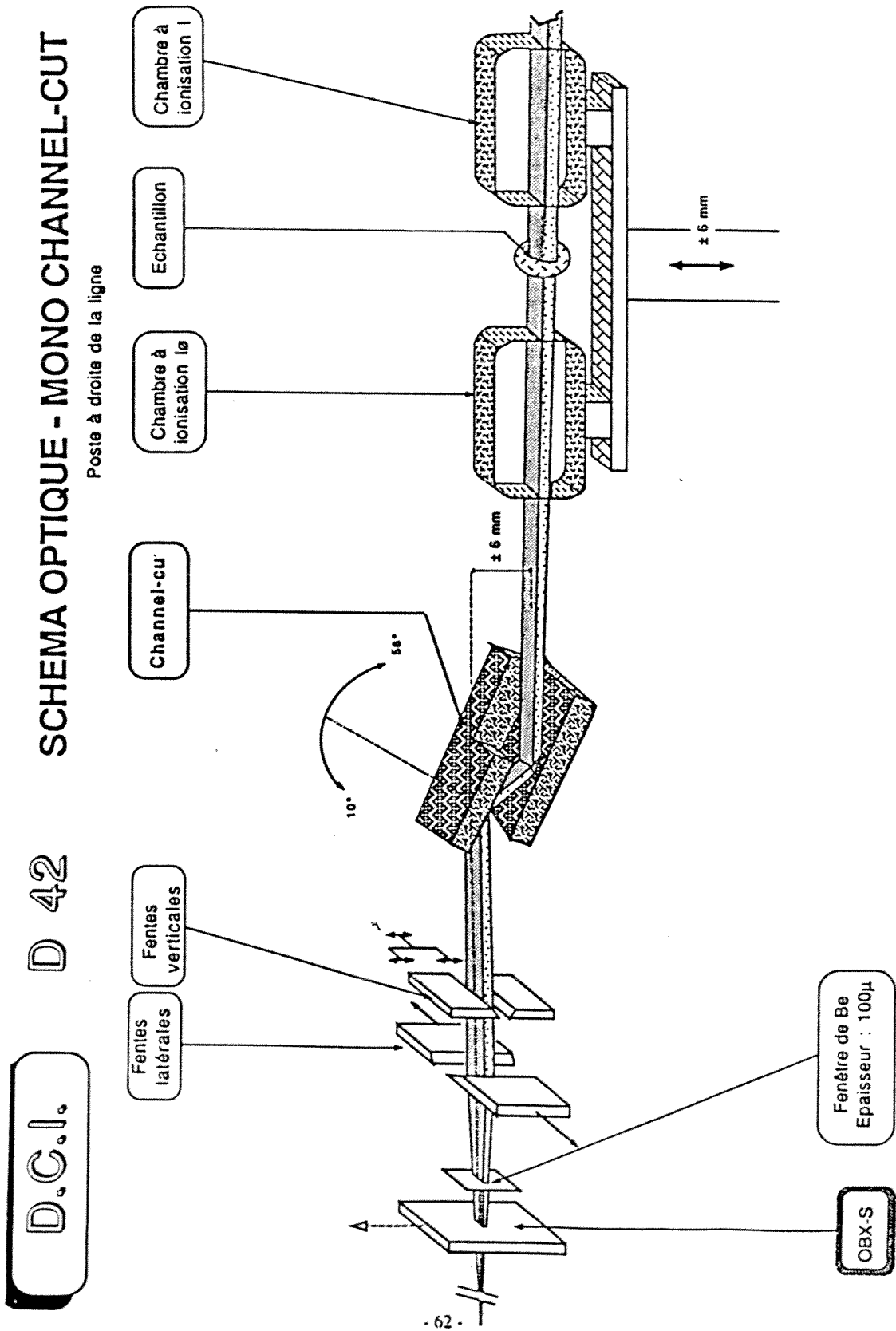


Figure B.3: Ligne expérimentale utilisée pour l'étude d'absorption X du composé $TiSr_2CoO_5$.

IV. LES MESURES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES

IV.1. Les mesures électriques.

Toutes les mesures de conductivité électrique ont été effectuées en fonction de la température ($4.2 < T < 450\text{K}$) sur pastille, en courant continu selon la méthode des "quatre pointes alignées" [13,14]. Les mesures de pouvoir thermoélectrique ont été effectuées à l'aide d'un appareillage mis au point au laboratoire par P. Dordor [15].

IV.2. Les mesures magnétiques.

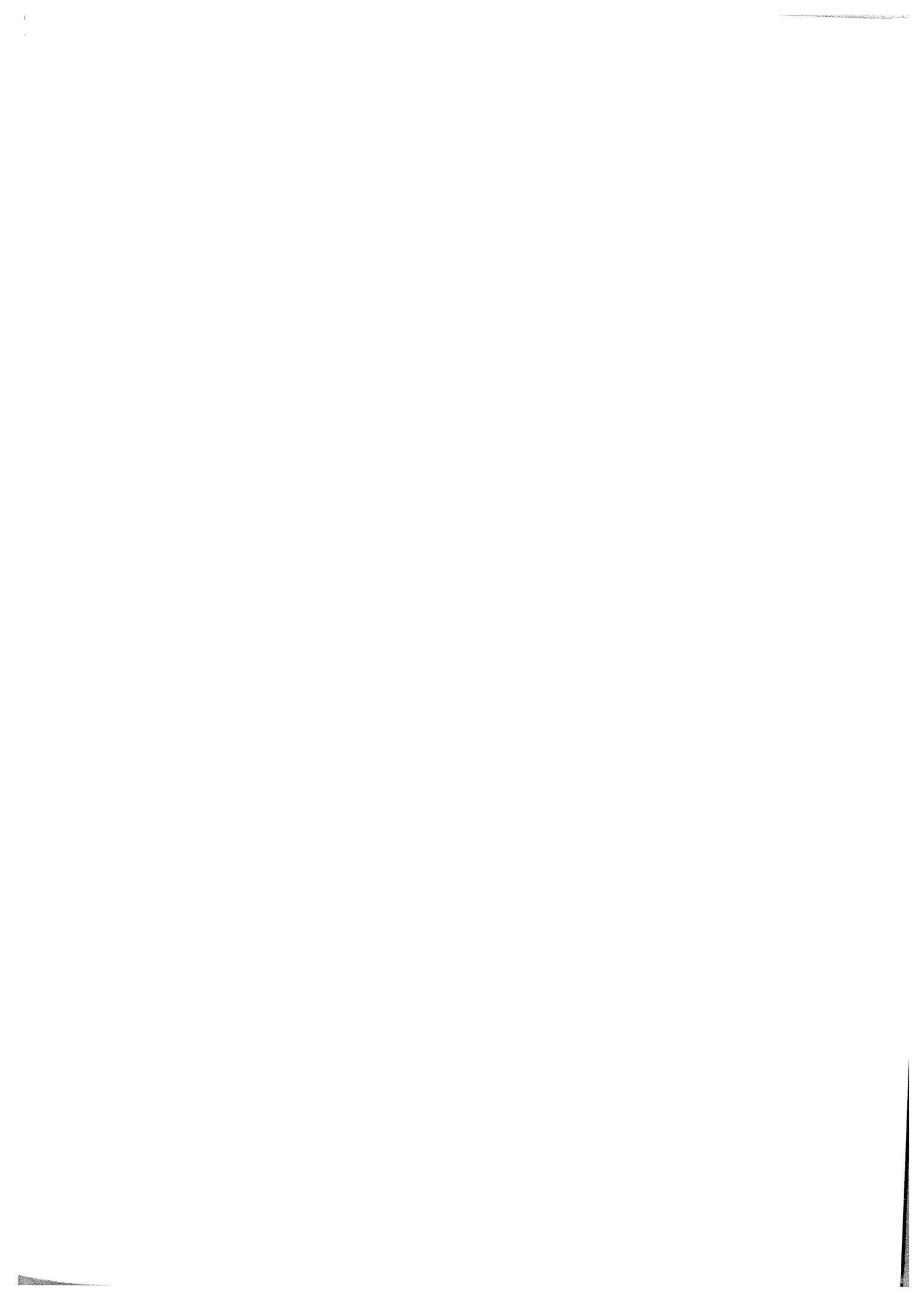
Les mesures d'aimantation ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID et d'un susceptomètre MANICS..

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- [1] **C. P. Slichter, H. G. Drickamer**
J. Chem. Phys. 56, 2142 (1972)..
- [2] **R. Kambara**
J. Phys. Chem. Solids, 14, 151 (1983).
- [3] **H. Spiering, E. Meissner, H. Köppen, E. W. Müller,
P. Gütlich**
Chem. Phys. 68, 65 (1982).
- [4] **H. Winkler, A. Sawaryn, A. X. Traitwein, A. S. Youssif,
C. Hermes, H. Toftlund, R. H. Herber**
Hyperfine Interact. 42, 921 (1988).
- [5] **J. H. Takemoto, B. Hutchinson**
Inorg. Chem. 12, 705 (1973).
- [6] **P. Gütlich**
Struct. and Bond. Berlin 44, 83 (1981).
- [7] **P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering**
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33, 2024 (1994).
- [8] **S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering,
A. Hauser**
Chem. Phys. Lett. 1, 105 (1984).
- [9] **G. Charlot**
"Les Méthodes de la Chimie Analytique", Masson et Cie, 930
(1961).

- [10] **H. M Rietveld**
J. Appl. Cryst. 2, 65 (1969).
- [11] **J. Rodriguez-Carvajal**
Fullprof (I.L.L), Grenoble (1995).
- [12] **C. R. Natoli**
Chem. Phys. 27, 43 (1983).
- [13] **J. Laplune**
L'onde électrique, 335,113 (1955).
- [14] **P. Dordor, E. Marquestaut, G. Villeneuve**
Rev. Phys. Appl., 20, 795 (1985).
- [15] **P. Dordor, E. Marquestaut, G. Villeneuve**
Rev. Phys. Appl., 15, 1607 (1980).







RESUME

Ce mémoire de thèse décrit la synthèse et l'étude d'un nouvel oxyde de formulation $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$, dont la structure est apparentée à celle des cuprates supraconducteurs dits "1201". $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ présente une transition structurale associée à une transition isolant-métal au voisinage de la température ambiante.

La phase haute température métallique est effectivement isotype du cuprate de thallium $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$. La phase basse température est caractérisée par microscopie électronique à transmission et diffraction des rayons X issus du rayonnement synchrotron. Elle présente une modulation des distances Co-O à l'origine d'une surstructure et de la stabilisation de configurations électroniques particulières du cobalt.

La caractérisation de $\text{TlSr}_2\text{CoO}_5$ est complétée par une étude EXAFS et XANES au seuil K du cobalt ainsi que par une étude des propriétés électroniques (Mesures de susceptibilité magnétique, propriétés de transport, RMN, calculs de structures de bande). Nous proposons alors un modèle expliquant les propriétés de transport.

Mots clés :

Oxyde de cobalt.

Oxyde de thallium 1201.

Modulation commensurable

Transition isolant-métal

Transition de spin

Diffraction X à haute résolution