



**HAL**  
open science

**Contribution à l'étude des corrélations entre stoechiométrie, structure, liaison chimique et propriétés physico-chimiques de perovskites oxygénées renfermant un élément 3d a un degré d'oxydation inusuel (Cu(III), Cu(IV), Fe(IV))**

Stéphane Darracq

► **To cite this version:**

Stéphane Darracq. Contribution à l'étude des corrélations entre stoechiométrie, structure, liaison chimique et propriétés physico-chimiques de perovskites oxygénées renfermant un élément 3d a un degré d'oxydation inusuel (Cu(III), Cu(IV), Fe(IV)). Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10564 . tel-00136172

**HAL Id: tel-00136172**

**<https://theses.hal.science/tel-00136172>**

Submitted on 12 Mar 2007

**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.

# THESE

PRESENTEE A

**L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par

**Stéphane DARRACQ**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

---

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES CORRELATIONS ENTRE  
STOECHIMETRIE, STRUCTURE, LIAISON CHIMIQUE ET  
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE PEROVSKITES OXYGENEES  
RENFERMANT UN ELEMENT 3d A UN DEGRE D'OXYDATION INUSUEL  
(Cu(III), Cu(IV), Fe(IV)).**

Soutenu le 3 septembre 1993

Après avis de MM. Jean-Claude BERNIER  
Claude MICHEL

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

MM. BENEDICT U.  
ETOURNEAU J.  
BERNIER J.C.  
DEMAZEAU G.  
MICHEL C.

Président  
Rapporteur  
Examineurs

*A mes parents  
pour leur soutien sans faille,*

*A mon frère,*

*A ma grand-mère.*

Ce travail a été réalisé dans le groupe "Matériaux et Hautes Pressions" du laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université Bordeaux I.

Je remercie Monsieur le professeur J. Etourneau, directeur du L.C.S. pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Que Messieurs les professeurs C. Michel et J.C. Bernier reçoivent ici toute l'expression de ma gratitude pour avoir consacré une partie de leur temps à examiner et juger ce travail.

Monsieur le professeur U. Benedict de l'Institut Européen des transuraniens (Allemagne) me fait l'honneur de participer à ce jury ; je l'en remercie sincèrement.

Monsieur le professeur G. Demazeau a assuré la direction de cette thèse avec compétence et gentillesse. Pour cela et pour le soutien qu'il a bien voulu m'apporter, je tiens à lui exprimer toute ma profonde gratitude.

Je voudrais ici exprimer, tout particulièrement, ma reconnaissance à Monsieur le professeur Pavel Fabritchnyi de l'Université Lomonosov de Moscou qui nous a apporté ses compétences dans l'étude par spectrométrie Mössbauer des sondes diamagnétiques. Je tiens à le remercier, entre autre, pour sa gentillesse, sa disponibilité et la patience dont il a su faire preuve pour me transmettre une infime partie de son savoir lors de ses séjours en France.

Monsieur L. Fournès, Maître de Conférence, chargé du service Mössbauer au L.C.S., a permis à cette même étude d'aboutir, au travers d'une collaboration efficace. Qu'il en soit remercié.

Je remercie également Monsieur S. Matar, chargé de Recherche, pour son aide et sa contribution à l'étude de  $\text{LaCuO}_3$  par la méthode A.S.W.. Ainsi que le Professeur J.H. Choy et S.G. Kang de l'Université Nationale de Séoul, pour sa participation à l'étude X.P.S. des oxydes de cuivre.

Je tiens également à adresser mes remerciements à toutes les personnes membres du Laboratoire ou extérieurs qui, au travers de leur collaboration ou de leurs conseils, ont permis l'aboutissement de ce travail : J.P. Cazorla, B. Chevalier, J.M. Dance, M. Dupeyron, P. Gravereau, J.C. Grenier, B. Lestienne, M. Marquestaut, L. Trut, J. Villot, V.P. Gorkov, I. Praesniakov et K.V. Pokholsk (Université de Lomonosov)...

Enfin, cette entreprise n'aurait pas été possible sans l'aide et l'amical soutien des membres de l'équipe "Matériaux et Hautes Pressions" : F. Arrouy, C. Cros, J. Curtet, D.Y. Jung, V. Gonnet, F. Lafon, A. Largeteau, H. Martinez, D. Michau, V. Monnier, P. Reig, C. Tonello, F. Tresse, A. Wang, sans oublier les stagiaires qui ont passé quelques mois au sein de notre groupe et qui ont largement contribué à cette merveilleuse ambiance.

Je n'oublie pas, dans ces remerciements, Mademoiselle Fabienne Chardonnet, qui a assuré avec compétence et patience, la frappe de ce mémoire.

# SOMMAIRE

## SOMMAIRE

	Page
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES DIFFERENTES FAMILLES DE MATERIAUX DE TYPE <math>ABO_3</math> DE STRUCTURE PEROVSKITE ET DE STRUCTURES DERIVEES.</b>	<b>5</b>
<b>I.1. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES PEROVSKITES OXYGENEES <math>ABO_3</math></b>	<b>8</b>
<b>I.1.1. La structure perovskite idéale</b>	<b>8</b>
<b>I.1.2. Les principaux types de distorsion du réseau perovskite</b>	<b>8</b>
<b>I.1.2.1. Distorsions induites par le cation A</b>	<b>15</b>
<b>I.1.2.2. Distorsions induites par le cation B</b>	<b>15</b>
<b>I.1.2.3. Distorsions induites par une non-stoechiométrie anionique</b>	<b>15</b>
<b>I.2. STABILISATION DE DEGRES D'OXYDATION INUSUELS AU SEIN DU RESEAU PEROVSKITE</b>	<b>17</b>
<b>I.2.1. Stabilisation d'un degré d'oxydation unique</b>	<b>17</b>
<b>I.2.2. Stabilisation d'une valence mixte</b>	<b>19</b>
<b>I.2.2.1. Stabilisation d'une valence mixte au travers de l'existence de lacunes anioniques</b>	<b>19</b>
<b>I.2.2.1.a. Composés de type <math>LaMO_{3-\delta}</math></b>	<b>19</b>
<b>I.2.2.1.b. Oxydes de type <math>SrMO_{3-\delta}</math></b>	<b>23</b>
<b>I.2.2.2. Stabilisation d'une valence mixte par substitution cationique au sein d'une matrice <math>LnMO_3</math></b>	<b>26</b>
<b>I.3. UTILISATION DE LA PRESSION D'OXYGENE</b>	<b>27</b>
<b>I.3.1. Son rôle</b>	<b>27</b>
<b>I.3.2. Les différents types d'équipements mis en oeuvre pour générer de hautes pressions d'oxygène</b>	<b>29</b>

I.3.2.1. Réalisation de pressions d'oxygène par compression de gaz	29
I.3.2.2. Le dispositif générateur de pressions en phase solide de type "belt"	29
I.4. CONCLUSION	30
CHAPITRE II : $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ : "UN OXYDE REVISITE"	31
II.1. HISTORIQUE	33
II.2. LA PHASE $\text{LaCuO}_3$ DE SYMETRIE RHOMBOEDRIQUE	37
II.3. LA PHASE $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ DE SYMETRIE QUADRATIQUE	38
II.4. LA PHASE $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ DE SYMETRIE MONOCLINIQUE	40
II.5. LA PHASE $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ DE SYMETRIE ORTHORHOMBIQUE	42
II.6. SUR UNE AUTRE PHASE LACUNAIRE EN OXYGENE DE SYMETRIE QUADRATIQUE MISE EN EVIDENCE PAR WEBB et al?	42
CHAPITRE III : LE COMPOSE $\text{LaCuO}_3$ : PHASE QUADRATIQUE OU RHOMBOEDRIQUE ?	47
III.1. METHODES D'ELABORATION DE NOS MATERIAUX	50
III.1.1. Choix et préparation des précurseurs	50
III.1.2. Traitement du précurseur sous pression gazeuse	53
III.1.3. Traitement sous pressions d'oxygène du précurseur au sein d'un appareillage de type "belt"	55
III.2. DOMAINE D'EXISTENCE DES PHASES QUADRATIQUES	57
III.2.1. Domaine d'existence des phases quadratiques non-stoechiométriques en oxygène $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ( $0 < \delta \leq 0,20$ )	57
III.2.2. Domaine d'existence des phases quadratiques stoechiométriques	57
III.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	57



III.2.2.2. Caractérisation chimique	58
III.3. EFFET DE LA PRESSION SUR L'OXYDE STOECHIOMETRIQUE $\text{LaCuO}_3$	59
III.3.1. De la symétrie quadratique à la symétrie rhomboédrique	59
III.3.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X	59
III.3.1.2. Discussion des résultats	59
III.3.2. De la forme rhomboédrique à la forme quadratique	61
III.3.3. Conclusion	63
III.4. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES PHYSIQUES DES PHASES $\text{LaCuO}_3$ ( $\delta = 0$ )	63
III.4.1. Calcul des structures de bandes par la méthode A.S.W.	63
III.4.1.1. La méthode A.S.W.	63
III.4.1.1.a. Calcul de la structure de bandes de la phase cubique : paramètres de calcul	64
III.4.1.1.b. Calcul de la structure de bandes de la phase quadratique : paramètres de calcul	65
III.4.1.2. Distribution de charges et densité d'états	65
III.4.1.2.a. Résultats obtenus pour la phase cubique	65
III.4.1.2.b. Résultats obtenus pour la phase quadratique	68
III.4.1.3. Calcul de la structure de bande de $\text{LaCuO}_3$	68
III.4.1.3.a. Cas de la phase cubique	68
III.4.1.3.b. Cas de la phase quadratique	70
III.4.1.4. Discussion	70
III.4.2. Etude de la conductivité électrique	71
III.4.2.1. $\text{LaCuO}_3$ de structure quadratique	71
III.4.2.2. $\text{LaCuO}_3$ de symétrie rhomboédrique	73

III.4.2.3. Comparaison du comportement électrique des deux phases $\text{LaCuO}_3$	73
III.4.3. Etude magnétique de $\text{LaCuO}_3$	74
III.4.3.1. La phase $\text{LaCuO}_3$ de symétrie rhomboédrique	74
III.4.3.2. La phase $\text{LaCuO}_3$ de symétrie quadratique	74
III.4.3.2.a. La phase quadratique stoechiométrique	74
III.4.3.2.b. La phase quadratique non-stoechiométrique	74
III.4.4. Mesures par R.P.E. des phases $\text{LaCuO}_3$	76
III.4.4.1. Etude de la phase $\text{LaCuO}_3$ rhomboédrique	76
III.4.4.2. Etudes des phases $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ quadratiques	76
III.5. CONCLUSION	80
<b>CHAPITRE IV : STABILISATION DES VALENCES MIXTES Cu(II)/Cu(III) ET Cu(III)/Cu(IV) AU SEIN DU RESEAU PEROVSKITE DE <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}</math></b>	<b>81</b>
<b>IV.1. ROLE DU STRONTIUM SUR LA STABILISATION DES PHASES NON-STOECHIOMETRIQUES EN OXYGENE DE FORMULE GENERALE <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}</math></b>	<b>83</b>
IV.1.1. Influence des conditions de synthèse sur la structure des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$	84
IV.1.1.1. Elaboration des précurseurs	84
IV.1.1.2. Influence de la valeur de la pression d'oxygène sur la structure de la phase obtenue	84
IV.1.2. Etude de l'évolution des propriétés physiques des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ en fonction de leur symétrie	90
IV.1.2.1. Etude du comportement magnétique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$	90
IV.1.2.2. Etude du comportement électrique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$	93

<b>IV.2. ETUDE DES PHASES <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3</math> STOECHIOMETRIQUES EN OXYGENE</b>	<b>98</b>
<b>IV.2.1. Synthèse des phases <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3</math></b>	<b>98</b>
<b>IV.2.2. Caractérisations structurales et chimiques des phases <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3</math> (<math>0 \leq x \leq 0,25</math>)</b>	<b>99</b>
<b>IV.2.3 Analyses thermogravimétriques et diffractions des rayons X à hautes températures.</b>	<b>106</b>
<b>IV.2.3.1. Analyses thermogravimétriques des phases <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3</math></b>	<b>106</b>
<b>IV.2.3.2. Analyse par diffraction des rayons X à hautes températures des phases <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3</math></b>	<b>108</b>
IV.2.3.2.a) Etude de l'oxyde $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_3$	108
IV.2.3.2.b) Etude de l'oxyde $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$	110
<b>IV.2.4. Caractérisation magnétique des phases <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3</math></b>	<b>110</b>
<b>IV.2.5. Etude des propriétés électriques des phases <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3</math></b>	<b>113</b>
<b>IV.2.6. Caractérisation par X.P.S. (X ray Photoelectron Spectra) des phases <math>\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3</math> (<math>x = 0</math> et <math>0,20</math>)</b>	<b>113</b>
<b>IV.2.6.1. Résultats X.P.S. relatifs à la phase <math>\text{LaCuO}_3</math></b>	<b>116</b>
<b>IV.2.6.2. Résultats X.P.S. relatifs à l'oxyde <math>\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3</math></b>	<b>119</b>
<b>IV.2.6.3. Conclusion</b>	<b>119</b>
<b>IV.2.7. Discussion générale</b>	<b>121</b>
<b>IV.3. CONCLUSIONS GENERALES</b>	<b>121</b>
<b>CHAPITRE V : ETUDE DES PHASES DE FORMULE GENERALE <math>\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}</math> INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELABORATION</b>	<b>127</b>
<b>V.1. TRAVAUX ANTERIEURS - DISCUSSION</b>	<b>129</b>
<b>V.2. METHODE DE PREPARATION, MISE EN OEUVRE</b>	<b>131</b>
<b>V.2.1. Synthèse des précurseurs <math>\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2</math></b>	<b>131</b>

V.2.2. Synthèse des composés $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,50$ )	132
<b>V.3. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION X DES PHASES <math>\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3</math> OBTENUES</b>	132
V.3.1. Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X	132
V.3.2. Comparaison avec les résultats antérieurs	136
V.3.3. Discussions	136
<b>V.4. CARACTERISATION STRUCTURALE DES PHASES <math>\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3</math> (<math>0 \leq x \leq 0,20</math>)</b>	137
<b>V.5. DOSAGE CHIMIQUE DU DEGRE D'OXYDATION DU CUIVRE AU SEIN DE <math>\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3</math></b>	139
<b>V.6. CARACTERISATION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES PHASES <math>\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3</math> RHOMBOEDRIQUES</b>	140
<b>V.7. CARACTERISATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES PHASES <math>\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3</math> RHOMBOEDRIQUES</b>	142
<b>V.8. CONCLUSION</b>	144
<b>V.9. ETUDE DES PHASES <math>\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}</math> ISOTYPES DE CELLES DECRITES PAR BRINGLEY ET AL POUR <math>\text{LaCuO}_{3-\delta}</math> (SYMETRIE QUADRATIQUE ET MONOCLINIQUE)</b>	144
V.9.1. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X	144
V.9.2. Dosage des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$	145
V.9.3. Caractérisation électrique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$	145
V.9.4. Caractérisation magnétique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$	145
V.9.5. Conclusion	151
<b>V.10. TENTATIVES DE STABILISATION DES PHASES <math>\text{YCuO}_3</math> ET <math>\text{NdCuO}_3</math> (Ln : Y, Nd)</b>	151
V.10.1. Essais de synthèse de la phase $\text{YCuO}_3$	151
V.10.2. Essais de synthèse de la phase $\text{NdCuO}_3$	152

<b>CHAPITRE VI : ETUDE PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER DES SONDES DIAMAGNETIQUES <math>^{119}\text{Sn}^{4+}</math> D'UN FERRATE DE STRONTIUM DE STRUCTURE PEROVSKITE. COMPARAISON AVEC LE FERRATE DE CALCIUM</b>	<b>157</b>
<b>VI.1. ETUDE DE L'OXYDE <math>\text{SrFeO}_{3-\delta}</math> : 1 % at. <math>^{119}\text{Sn}</math></b>	<b>161</b>
<b>VI.1.1. Introduction</b>	<b>161</b>
<b>VI.1.2. Méthode de préparation et analyse structurale de     <math>\text{SrFeO}_3</math> : 1 % at. <math>^{119}\text{Sn}</math></b>	<b>161</b>
<b>VI.1.3. Etude par spectrométrie Mössbauer de <math>\text{SrFeO}_{3-\delta}</math> : 1 %     at. <math>^{119}\text{Sn}</math></b>	<b>162</b>
<b>VI.1.3.1. Caractérisation des spectres Mössbauer à 293 K</b>	<b>162</b>
VI.1.3.1.a. Spectre Mössbauer du $^{57}\text{Fe}$ à température ambiante	162
VI.1.3.1.b. Spectre Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ à 293 K	166
<b>VI.1.3.2. Etude Mössbauer de <math>\text{SrFeO}_{2,94}</math> : 1 % at. <math>^{119}\text{Sn}</math> à         4,2 K</b>	<b>166</b>
VI.1.3.2.a. Spectre Mössbauer de l'étain à 4,2 K	166
VI.1.3.2.b. Spectre Mössbauer du fer à 4,2 K	172
<b>VI.1.3.3. Etude Mössbauer à températures intermédiaires</b>	<b>175</b>
<b>VI.2. ETUDE DE L'OXYDE <math>\text{CaFeO}_3</math> : 0,5 % at. <math>^{119}\text{Sn}</math>. COMPARAISON AVEC CELUI DE TYPE <math>\text{SrFeO}_3</math></b>	<b>180</b>
<b>VI.2.1. Introduction</b>	<b>180</b>
<b>VI.2.2. Méthode de préparation de <math>\text{CaFeO}_3</math> : 0,50 %at <math>^{119}\text{Sn}</math></b>	<b>180</b>
<b>VI.2.3. Caractérisation magnétique de <math>\text{CaFeO}_3</math> : 0,5 % at. <math>^{119}\text{Sn}</math></b>	<b>181</b>
<b>VI.2.4. Etude par spectrométrie Mössbauer de <math>\text{CaFeO}_3</math> : 0,5 %     at. <math>^{119}\text{Sn}</math></b>	<b>181</b>
<b>VI.2.4.1. Etude Mössbauer de <math>^{57}\text{Fe}</math> au sein de <math>\text{CaFeO}_3</math> :         0,5% at. <math>^{119}\text{Sn}</math></b>	<b>181</b>
VI.2.4.1.a) Spectre Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ à 293 K.	181

VI.2.4.1.b) Spectres Mössbauer de $^{57}\text{Fe}$ à diverses températures.	181
<b>VI.2.4.2. Etude des spectres Mössbauer de <math>^{119}\text{Sn}</math> au sein du réseau <math>\text{CaFeO}_3</math></b>	<b>184</b>
VI.2.4.2.a) Spectre de $^{119}\text{Sn}$ à $T = 293\text{ K}$ .	184
VI.2.4.2.b) Spectres de $^{119}\text{Sn}$ pour des températures intermédiaires ( $293\text{ K} > T > 4,2\text{ K}$ ).	184
VI.2.4.2.c) Spectre Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ à $4,2\text{ K}$ au sein de l'oxyde $\text{CaFeO}_3$ : $0,5\%$ at. $^{119}\text{Sn}$ .	184
<b>VI.3. CONCLUSIONS</b>	<b>186</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>189</b>
<b>ANNEXES.</b>	<b>195</b>

**INTRODUCTION  
GENERALE**

Au sein d'un réseau oxygéné, les degrés d'oxydation élevés des éléments de transition présentent un intérêt d'un point de vue fondamental. L'accroissement de la valence formelle de l'élément de transition M induit une forte augmentation de la covalence de la liaison M-O, et de ce fait des modifications notables au niveau des propriétés physico-chimiques de la matrice oxygénée. Il faut souligner que ce comportement est à rapprocher de celui provoqué par la pression sur un oxyde renfermant un élément de transition à une valence conventionnelle, ce paramètre conduisant à une diminution de la distance moyenne M-O.

Parmi les degrés d'oxydation inusuels des éléments de transition, le cuivre (III) et le fer (IV) occupent une place particulière.

Le cuivre (III) de part sa population électronique  $d^8$ , est susceptible de présenter deux configurations électroniques selon la valeur du champ cristallin local, l'une paramagnétique ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ), l'autre diamagnétique ( $t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^0$ ) appelée  $d^8$  à spin faible.

Le fer (IV) peut présenter trois configurations électroniques, l'une à spin faible ( $t_{2g}^4 e_g^0$ ), l'autre à spin fort ( $t_{2g}^3 d_{z^2}^1 d_{x^2-y^2}^0$ ), induisant une distorsion locale de type Jahn-Teller, et une troisième, non encore mise en évidence, ( $d_{yz}^2 d_{zx}^2 d_{xy}^0 d_{z^2}^0 d_{x^2-y^2}^0$ ) diamagnétique.

Le cuivre (III) avait été stabilisé dès 1972 dans un réseau oxygéné dérivé de la perovskite :  $\text{LaCuO}_3$ . Il a suscité ces dernières années un nouvel intérêt du fait de la découverte de la supraconductivité à haute température pour des oxydes de structure bidimensionnelle et renfermant le plus souvent la valence mixte Cu(III)/Cu(II). De plus, les travaux récents de Bringley et al. ont mis en évidence la possibilité d'une non-stoechiométrie anionique au sein du réseau de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ , phénomène s'accompagnant de changements structuraux.

Plusieurs points apparaissent alors importants.

Est-il possible de stabiliser plusieurs formes structurales de  $\text{LaCuO}_3$  selon la méthode de préparation, comme cela a été montré pour d'autres oxydes de structure perovskite ?

Quel est le rôle de la distorsion structurale d'une part, et de la non-stoechiométrie d'autre part, sur les propriétés physico-chimiques des perovskites oxygénées renfermant du cuivre trivalent ?

Quel est le rôle, au sein du réseau dérivé de  $\text{LaCuO}_3$ , d'une valence mixte Cu(III)/Cu(IV) conduisant à un accroissement de la covalence de la liaison Cu-O sur les propriétés physiques du matériau oxygéné résultant ?



Afin de mieux cerner ces problèmes, nous nous sommes proposés tout d'abord de préciser le rôle de divers facteurs (taille des ions, non-stoechiométrie anionique...) sur la distorsion structurale au sein du réseau perovskite. Parallèlement, la stabilisation de degrés d'oxydation inusuels des éléments de transition au sein du même réseau sera discuté.

L'influence de la non-stoechiométrie anionique d'une part, et du paramètre pression d'autre part sur la distorsion du réseau de  $\text{LaCuO}_3$  sera étudiée ainsi que les modifications des propriétés physiques en résultant.

La valence mixte  $\text{Cu(III)/Cu(IV)}$  sera stabilisée par substitution partielle du  $\text{Sr}^{2+}$  au  $\text{La}^{3+}$  au sein de l'oxyde  $\text{LaCuO}_3$ . Une telle étude devrait amener à corrélérer les propriétés physiques du matériau en fonction du taux de  $\text{Cu(IV)}$  dans le réseau.

En outre, étant donné qu'il est possible de faire évoluer la structure de type perovskite  $\text{ABO}_3$  selon la taille du cation A, une étude du système  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  sera entreprise.

Le fer tétravalent a été stabilisé, notamment au sein des oxydes  $\text{CaFeO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  de structure perovskite. Des études antérieures, notamment sur la base de la spectroscopie Mössbauer, ont montré à basse température au sein de  $\text{CaFeO}_3$  une dismutation :  $2\text{Fe(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Fe(V)}$ , ce phénomène n'étant pas mentionné pour  $\text{SrFeO}_3$ . Une telle dismutation peut s'expliquer notamment si le  $\text{Fe(IV)}$  est à spin fort ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ), la stabilisation formelle de  $\text{Fe(V)}$  et de  $\text{Fe(III)}$  résultant alors du transfert de l'électron  $e_g$  d'un  $\text{Fe(IV)}$  à un autre, voisin.

Afin (i) de préciser la nature de la configuration électronique du fer (IV) au sein de ces deux oxydes  $\text{AFeO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), (ii) d'élucider le mécanisme de dismutation et (iii) de préciser pourquoi elle n'était pas observée au sein de  $\text{SrFeO}_3$ , nous nous sommes proposés d'étudier par spectroscopie Mössbauer ces matériaux en utilisant une sonde ponctuelle diamagnétique  $^{119}\text{Sn}^{4+}$ .

L'ensemble de ces travaux, tant en ce qui concerne  $\text{Cu(III)}$  que  $\text{Fe(IV)}$  au sein de réseaux tridimensionnels dérivés de la structure perovskite, pouvaient permettre une meilleure compréhension des corrélations pouvant exister entre la nature du degré d'oxydation (ou de la configuration électronique) caractérisant l'élément de transition et les propriétés physiques en résultant.

**CHAPITRE I**

**GENERALITES SUR LES DIFFERENTES  
FAMILLES DE MATERIAUX DE TYPE  $ABO_3$   
DE STRUCTURE PEROVSKITE ET DE STRUCTURES  
DERIVEES.**

La structure perovskite de formulation  $ABX_3$  constitue un réseau simple pour le chimiste du solide dans la mesure où il est constitué d'un empilement, dans les trois directions de l'espace, d'octaèdres  $BO_6$  liés par les sommets, les cations A occupant les lacunes dodécaédriques. En outre, cette structure peut se rencontrer pour divers types d'anions :  $F^-$  ( $KMgF_3$ ) [1],  $O^{2-}$  ( $CaTiO_3$ ) [2],  $H^-$  ( $EuLiH_3$ ) [3],  $Cl^-$  ( $CsNiCl_3$ ) [4] ou d'anions mixtes tels que les oxyfluorures ( $Tl^I Tl^{III} OF_2$ ) [5]. Il faut également souligner que la distribution anion, cation peut être inversée au sein du réseau (le nitrure  $Fe_4N$  pouvant s'écrire  $NFeFe_3$  [6]).

Parmi les matériaux présentant ce type structural, nous nous sommes intéressés aux oxydes.

L'intérêt des composés oxygénés de type  $ABO_3$  provient principalement de leur utilisation comme "matériau école". En effet, la simplicité du réseau permet de modéliser et d'expliquer l'évolution des propriétés physiques, magnétiques et électriques notamment, en fonction de la covalence des liaisons. C'est dans cette optique que se sont développés au laboratoire des travaux ayant pour thème la stabilisation de degrés d'oxydation élevés ou de configurations électroniques inusuelles des éléments de transition.

Depuis une vingtaine d'années, avec le développement de pressions d'oxygène de plus en plus élevées, le cobalt(III), le nickel(III) ont pu être obtenus dans la série  $LnMO_3$  ( $Ln =$  terres-rares;  $M = Co, Ni$ ) [7-10] ainsi que le cuivre (III) au sein de  $LaCuO_3$  [7,10,11].

Pour la première série des éléments de transition, la stabilisation d'un degré d'oxydation particulier, au sein d'un réseau perovskite, n'est possible que, d'une part, si la symétrie  $O_h$  de l'environnement local est compatible avec la configuration électronique correspondante, et d'autre part, si le champ cristallin local est suffisant.

Deux exceptions cependant à cette première approche :

(i) la délocalisation électronique peut, dans certains cas, faciliter cette stabilisation (c'est le cas notamment de  $LaCuO_3$ ),

(ii) le champ cristallin local peut être modulé au travers du concept de liaison concurrentielle [par exemple le fer(V) a pu être stabilisé au sein de la perovskite double  $La_2LiFeO_6$ , la liaison compétitive faible Li-O renforçant celle

Fe-O, (l'ordre 1/1, Li/Fe, étant induit dans le réseau par la différence de charge et de taille des cations en coordinence 6)].

Dans les deux premiers chapitres, après quelques rappels sur les données cristallographiques concernant le réseau perovskite  $ABO_3$ , nous décrivons les études antérieures relatives à la stabilisation de degrés d'oxydation inusuels des éléments de transition 3d (Fe, Co, Ni, Cu). Nous développerons plus particulièrement, dans le deuxième chapitre, les travaux concernant le composé  $LaCuO_{3-\delta}$  qui constituent une illustration du rôle de la pression d'oxygène dans le sens où d'une part elle permet de stabiliser le cuivre(III) et où d'autre part elle peut conduire selon sa valeur à des modifications structurales liées au taux de lacunes anioniques.

## **I.1. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES PEROVSKITES OXYGENEES $ABO_3$**

### **I.1.1. La structure perovskite idéale**

La perovskite  $ABO_3$  a une maille élémentaire cubique (groupe  $Pm\bar{3}m$ ) (Fig. 1). Le prototype en est le titanate  $SrTiO_3$  [2]. Elle est formée d'un empilement régulier d'octaèdres  $BO_6$  liés par les sommets dans les trois directions de l'espace. Au centre du cube se situe une lacune dodécaédrique occupée par un gros cation A qui peut être un élément soit alcalin, soit alcalino-terreux, soit une terre-rare. Le cation B, se situant au centre des octaèdres réguliers formés par les oxygènes (coordinence 6), est généralement un élément de transition.

Dans la plupart des cas cependant, les oxydes présentant cette formulation  $ABO_3$  s'écartent de cette structure idéale.

### **I.1.2. Les principaux types de distorsion du réseau perovskite**

Dans le cas d'un réseau cubique, il existe une relation simple entre les rayons ioniques des ions présents.

Cette relation est la suivante :

$$(r_A + r_O) = \sqrt{2}(r_B + r_O),$$

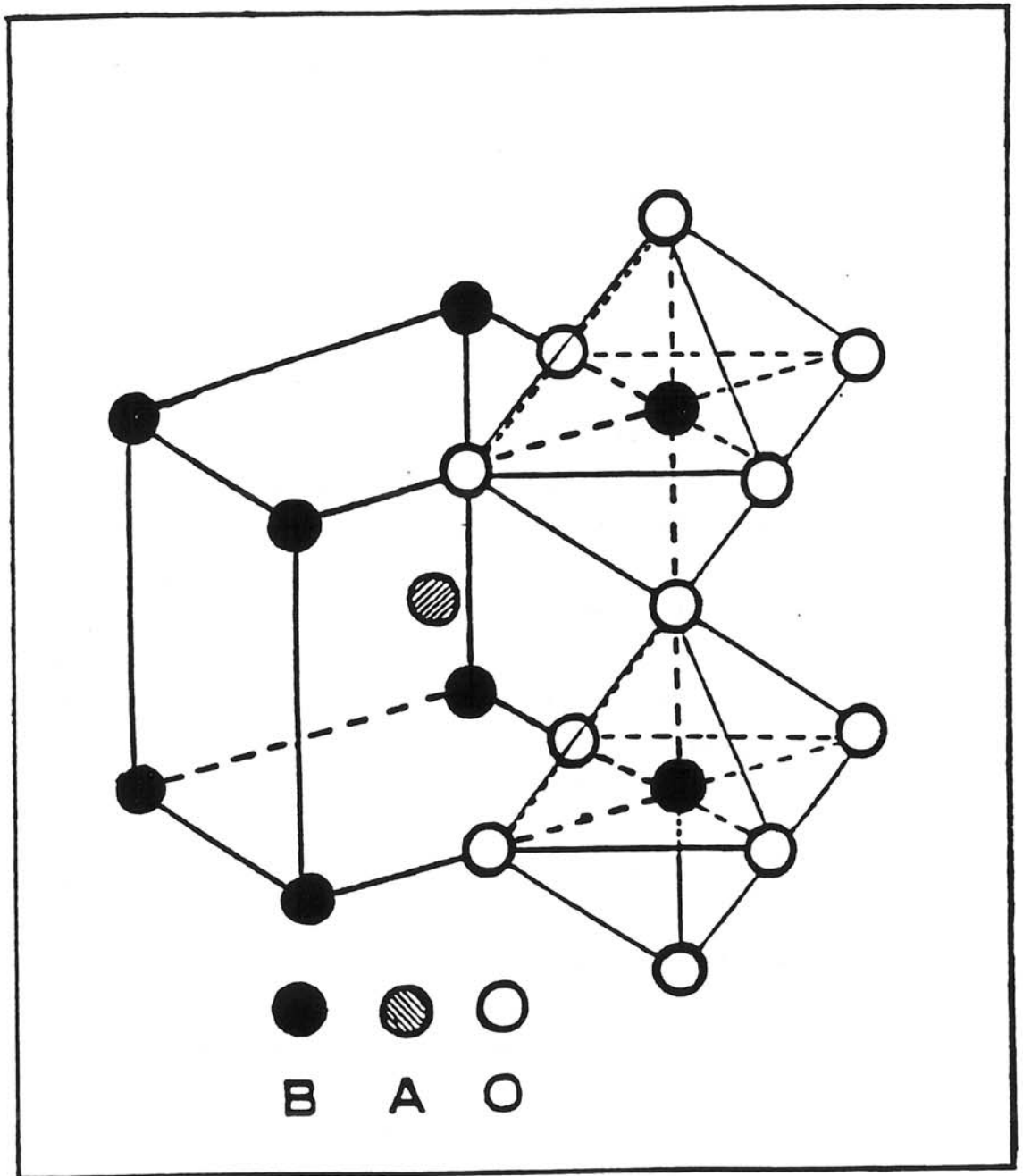


Fig. 1 : Structure cubique idéale de la perovskite  $ABO_3$ .

où  $r_A$  et  $r_B$  sont les rayons ioniques de A et B, respectivement en coordinence 12 et 6, et  $r_O$  celui de l'oxygène en coordinence 6 ( $r_{O^{2-}} = 1,40 \text{ \AA}$ ) [12].

Goldschmidt a proposé que du fait de la compressibilité des ions, notamment ceux en coordinence 12, la structure perovskite pouvait être conservée pour des valeurs de  $(r_A + r_O)$  légèrement différentes de  $\sqrt{2}(r_B + r_O)$ , d'où l'expression du facteur de tolérance  $t$  :

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad [13]$$

Différents domaines structuraux ont alors été définis selon les valeurs de  $t$  :

- .  $t = 1$  : structure cubique, idéale,
- .  $0,75 < t < 1$  : différentes structures peuvent être rencontrées.

A  $t$  décroissant, les plus communément observées sont :

rhomboédrique (Fig. 2)  $\Rightarrow$  quadratique (Fig. 3)  $\Rightarrow$  orthorhombique (Fig. 4).

- .  $t > 1$  : phases hexagonales [13].

Entre la phase cubique (octaèdres à sommets communs) et la phase hexagonale proprement dite (octaèdres à faces communes) de type  $\text{CsNiCl}_3$  (2H), il existe plusieurs polytypes intermédiaires (Fig. 5). Parmi ceux-ci, il faut citer les trois plus importants:

a) La structure hexagonale de type  $\text{BaTiO}_3$  (6H) où on observe la succession d'un empilement de deux octaèdres à faces communes suivi d'une couche constituée d'octaèdres liés par les sommets.

b) La structure hexagonale de type  $\text{BaMnO}_3$  (4H) où alternent un empilement de type hexagonal (2 octaèdres liés par les faces) et cubique (2 octaèdres liés par les sommets).

c) La structure hexagonale de type  $\text{BaRuO}_3$  (9H) qui présente des empilements de 3 octaèdres liés par les faces, chaque empilement étant lié au suivant par un sommet.

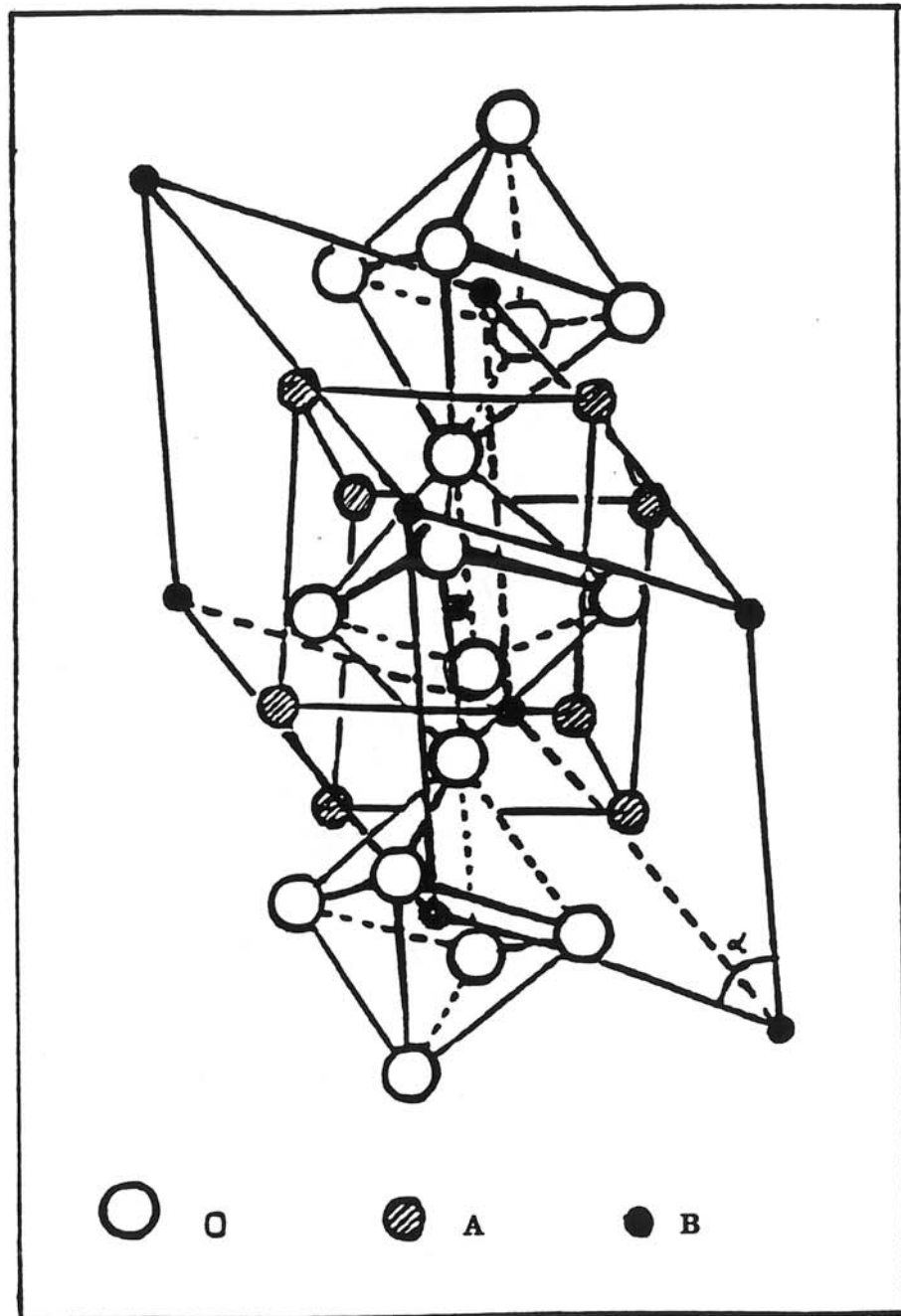
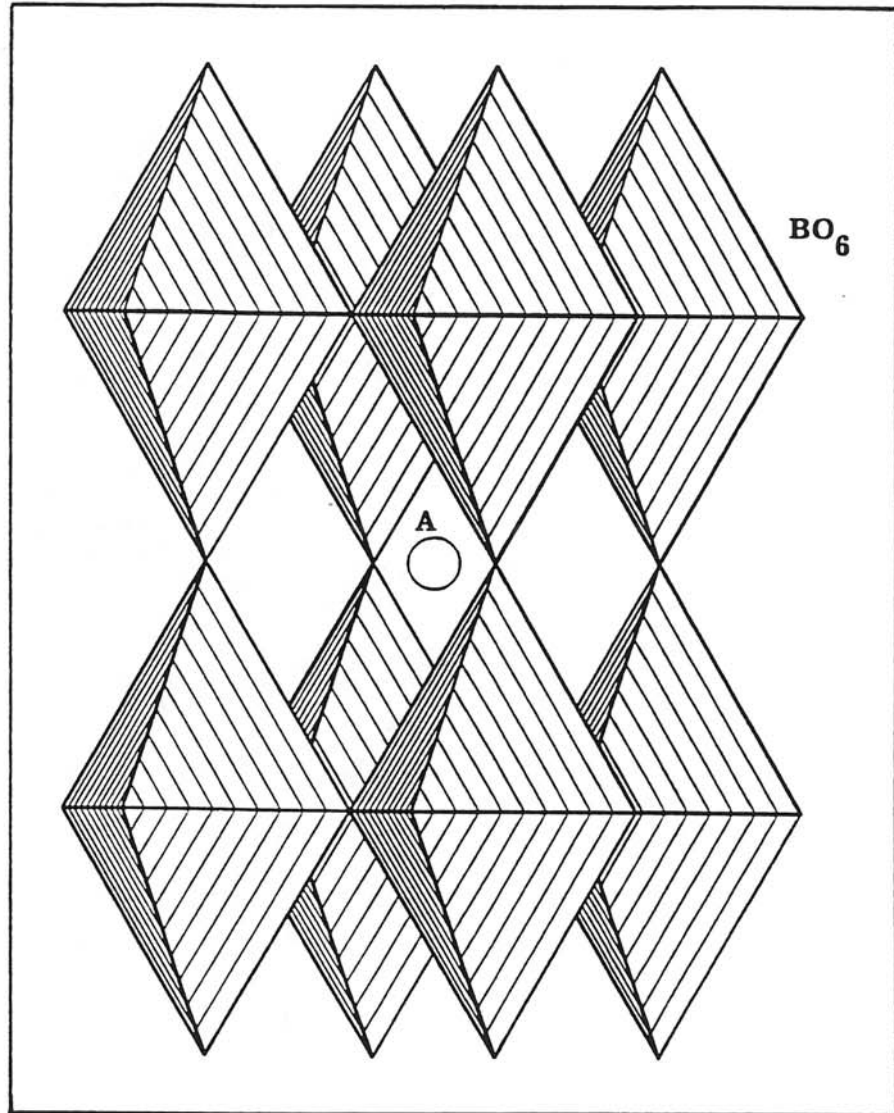


Fig. 2 : Schéma de la déformation rhomboédrique de la maille idéale de la perovskite.



**Fig. 3 : Schéma de la déformation quadratique de la maille idéale de la perovskite.**



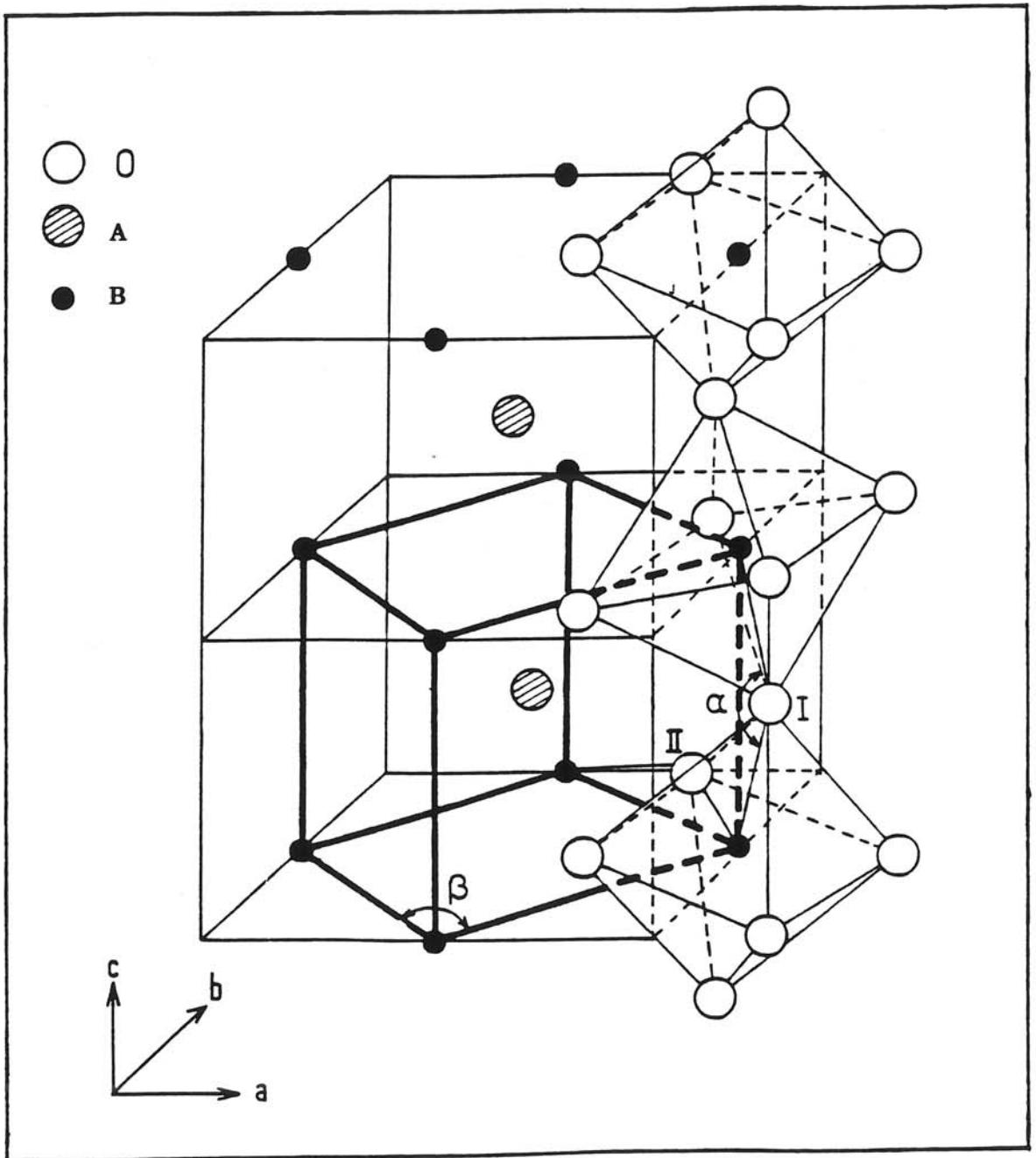
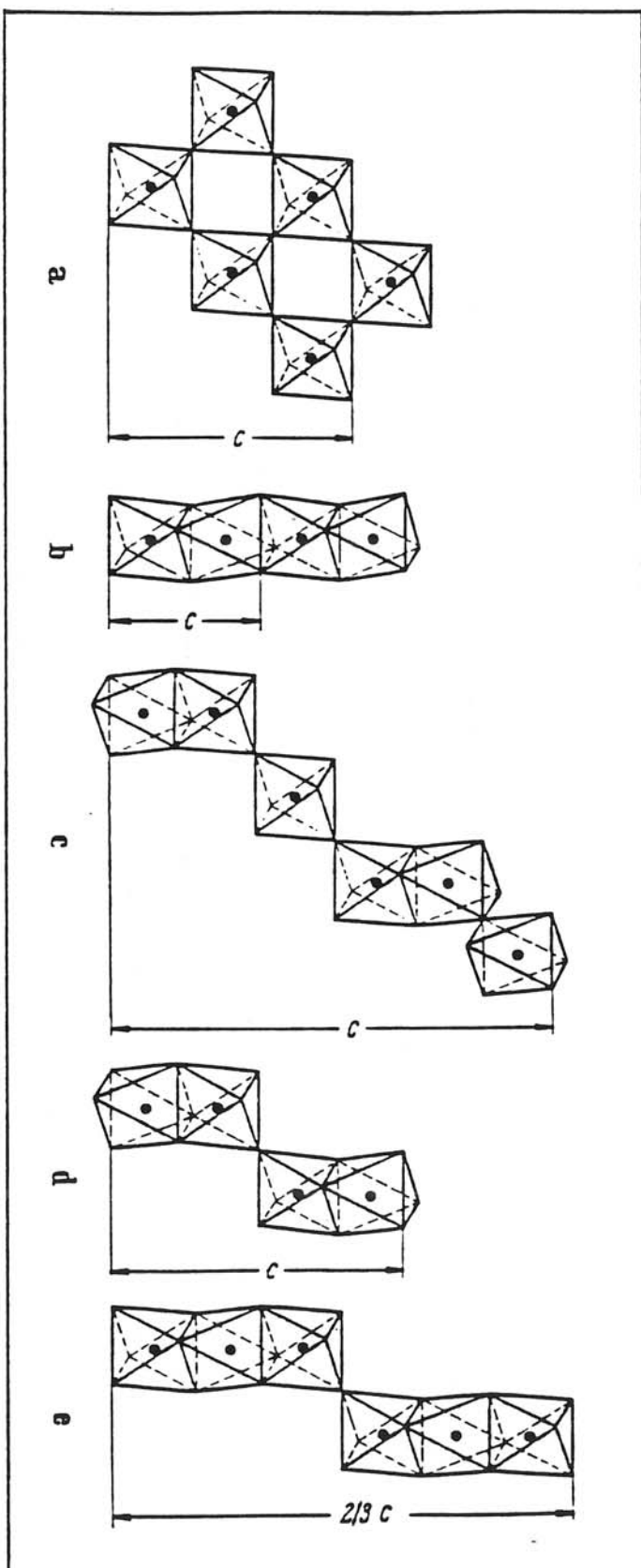


Fig. 4 : Schéma de la structure orthorhombique de type  $GdFeO_3$ . (la pseudo-maille monoclinique est tracée en traits forts)



**Fig. 5 :** Schémas des principales structures intermédiaires entre la perovskite de structure cubique (a) et la structure hexagonale de type  $\text{CsNiCl}_3$  (2H) (b):  
 (c) structure hexagonale de type  $\text{BaTiO}_3$  (6H),  
 (d) structure hexagonale de type  $\text{BaMnO}_3$  (4H),  
 (e) structure hexagonale de type  $\text{BaRuO}_3$  (9H).

### I.1.2.1. Distorsions induites par le cation A

Ces distorsions sont provoquées, pour une taille constante de B, par la diminution de taille de A conduisant ainsi à une réduction de sa coordinence. Dans la structure de type  $\text{GdFeO}_3$  (Fig. 4), la coordinence de  $\text{Gd}^{3+}$  est (8+4) et non plus 12, du fait de la contraction lanthanidique. L'évolution de ce type de distorsion est illustrée par le cas des perovskites  $\text{LnMO}_3$  (ex. :  $\text{M} = \text{Fe}$  [14]). Le basculement des octaèdres est accentué par la modification locale de la coordinence de la terre rare. La famille des perovskites  $\text{LnNiO}_3$  ( $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0,54 \text{ \AA}$ ) en est un autre bon exemple. En parcourant la série des lanthanides de La à Lu, nous observons le passage d'une structure rhomboédrique [ $\text{LaNiO}_3$  ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,36 \text{ \AA}$ )] à une structure orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$  (Pbnm), la distorsion s'accroissant de  $\text{NdNiO}_3$  ( $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,27 \text{ \AA}$ ) à  $\text{LuNiO}_3$  ( $r_{\text{Lu}^{3+}} = 1,032 \text{ \AA}$ ) [7,9].

### I.1.2.2. Distorsions induites par le cation B

Pour un même cation A, lorsque la taille de B décroît, une diminution de la déformation structurale est constatée.

Le Tableau I, permet de mettre en évidence, pour les perovskites  $\text{LaMO}_3$  (M : éléments de la première série de transition), un changement de symétrie lorsque la taille de l'élément de transition diminue. En effet, la symétrie rhomboédrique de  $\text{LaCuO}_3$  ( $r_{\text{Cu}^{3+}} = 0,55 \text{ \AA}$ ) succède à la symétrie orthorhombique observée pour  $\text{LaFeO}_3$  ( $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,65 \text{ \AA}$ ).

### I.1.2.3. Distorsions induites par une non-stoechiométrie anionique

Les déformations structurales peuvent être liées à une non stoechiométrie anionique.

L'augmentation de la covalence due à une diminution de la taille de M ou due à la stabilisation d'un degré d'oxydation inusuel entraîne une instabilité qui peut conduire à la formation de lacunes d'oxygène.

**Tableau I**  
**Type structural et coefficient de Goldschmidt t en fonction de l'élément de transition pour les perovskite LaMO<sub>3</sub>**

	LaSeO <sub>3</sub>	LaTiO <sub>3</sub>	LaVO <sub>3</sub>	LaCrO <sub>3</sub>	LaMnO <sub>3</sub>	LaFeO <sub>3</sub>	LaCoO <sub>3</sub>	LaNiO <sub>3</sub>	LaCuO <sub>3</sub>
r(M <sup>3+</sup> ) [12]	0,74 <sub>5</sub>	0,67	0,64	0,615	0,65	0,65	0,60 (LS)	0,56 (LS)	0,55
Type structural	orthorhombique type GdFeO <sub>3</sub>	orthorhombique type GdFeO <sub>3</sub>	orthorhombique type GdFeO <sub>3</sub>	orthorhombique type GdFeO <sub>3</sub>	orthorhombique type GdFeO <sub>3</sub>	orthorhombique type GdFeO <sub>3</sub>	romboédrique	romboédrique	romboédrique
t	0,85	0,89	0,90	0,91	0,90	0,90	0,92	0,94	0,95

Dans ce cas, la formation d'une valence mixte peut être observée.

Exemples :

I/II ( $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  [15],  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  [16-17]),

II/III ( $\text{LaMO}_{3-\delta}$  avec M : Co, Ni, Cu [16-23]),

III/IV ( $\text{SrMO}_{3-\delta}$  avec M : Co, Fe [24-32]).

## I.2. STABILISATION DE DEGRES D'OXYDATION INUSUELS AU SEIN DU RESEAU PEROVSKITE

### I.2.1. Stabilisation d'un degré d'oxydation unique

Les perovskites stoechiométriques de formulation  $\text{LnMO}_3$  permettent du fait de leur forte énergie réticulaire, de stabiliser des degrés d'oxydation inusuels des éléments de transition comme le fer, le cobalt, le nickel et le cuivre.

Selon le choix du cation Ln, le degré d'oxydation peut être III ou IV. Il est de +III pour les perovskites de type  $\text{LnMO}_3$  (Ln = terre rare ; M = élément de transition), ou de +IV pour les oxydes de structure perovskite  $\text{AMO}_3$  (A = alcalino-terreux ; M = élément de transition).

Les différentes structures pour Ln = La ou A = Sr sont données dans le Tableau II. L'augmentation du degré d'oxydation conduisant à une diminution du rayon ionique, il en découle un accroissement du facteur de Goldschmidt induisant une structure plus symétrique. Il faut noter que pour les perovskites de formule générale  $\text{LnCuO}_3$ , seul  $\text{LaCuO}_3$  a pu être préparé sous hautes pressions. Signalons aussi la stabilisation de  $\text{SrNiO}_3$  sous hautes pressions (5 MPa), annoncée par Takeda et al. [33] de structure hexagonale.

**Tableau II**  
**Structure et facteur de Goldschmidt  $t$  de différents composés stabilisant un**  
**élément de transition à degré d'oxydation unique**

Composé	Structure	$t$
LaFe(III)O <sub>3</sub> [14]	orthorhombique (Pbnm)	0,90
LaCo(III)O <sub>3</sub> [7,8]	rhomboédrique ( $R\bar{3}c$ )	0,92
LaNi(III)O <sub>3</sub> [7,9]	rhomboédrique ( $R\bar{3}c$ )	0,94
LaCu(III)O <sub>3</sub> [7,10,11]	rhomboédrique ( $R\bar{3}c$ )	0,95
SrFe(IV)O <sub>3</sub> [25]	cubique (Pm3m)	1,01
SrCo(IV)O <sub>3</sub> [31]	cubique (Pm3m)	1,02

## I.2.2. Stabilisation d'une valence mixte

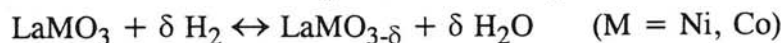
### I.2.2.1. Stabilisation d'une valence mixte au travers de l'existence de lacunes anioniques

#### I.2.2.1.a. Composés de type $\text{LaMO}_{3-\delta}$

Les oxydes  $\text{LaMO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ ) où M est un élément de transition peuvent présenter, au sein d'une structure perovskite ou dérivée, une valence mixte II/III et même parfois I/II. C'est notamment le cas des composés  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaNiO}_{3-\delta}$  et  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ .

→ Les oxydes  $\text{LaCoO}_3$  et  $\text{LaNiO}_3$  (avec  $\delta = 0$ ) décrits précédemment, peuvent être préparés à pression atmosphérique. Le traitement thermique de ces composés à basse température sous atmosphère réductrice, en l'occurrence de l'hydrogène pur ou dilué (10 %  $\text{H}_2$  - 90 %  $\text{N}_2$ ), entraîne la formation de lacunes d'oxygène. Une telle étude a été menée en particulier par Vidyasagar et al. [20] et Crespin et al. [15,18].

Le mécanisme réactionnel peut être résumé par la réaction suivante :



Cette réduction partielle conduit à la stabilisation de différentes compositions que l'on peut écrire sous la forme  $\text{La}_n\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$ .

. Au sein des phases de composition  $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_5$  où M présente une valence unique (+II), les sites occupés sont différents suivant l'élément de transition.

Ainsi pour  $\text{La}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ , la structure brownmillerite est observée (Fig. 6), le cobalt (II) y occupe des sites octaédriques et tétraédriques. Dans le cas de  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ , par contre, nous observons une structure différente (Fig. 8) où le Ni(II) occupe des sites octaédriques et plans carrés [19]. Les lacunes anioniques sont ordonnées suivant la direction [110] du réseau cubique de type perovskite.

. Pour  $\text{La}_n\text{Ni}_n\text{O}_{3n-1}$  avec  $n > 2$  (Fig. 7), lorsque le nickel III apparaît, il se place dans les sites octaédriques.

. Enfin pour la phase  $\text{LaNiO}_2$ , les lacunes d'oxygène se placeraient, selon Crespin et al., le long de l'axe z (Fig. 9) d'une perovskite cubique. Le nickel ( $d^9$ ) monovalent serait alors localisé dans un site plan carré.

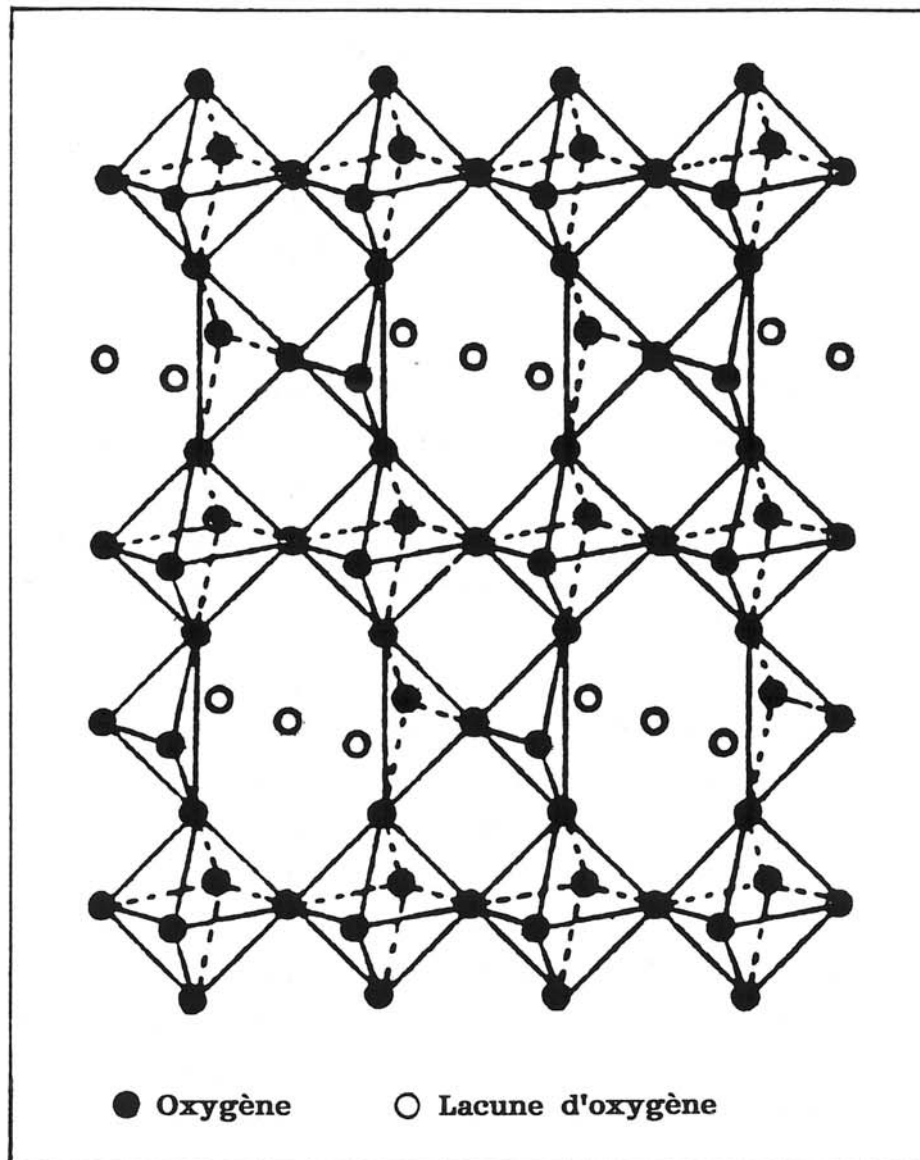


Fig. 6 : Schéma de la structure brownmillérite (type  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ).



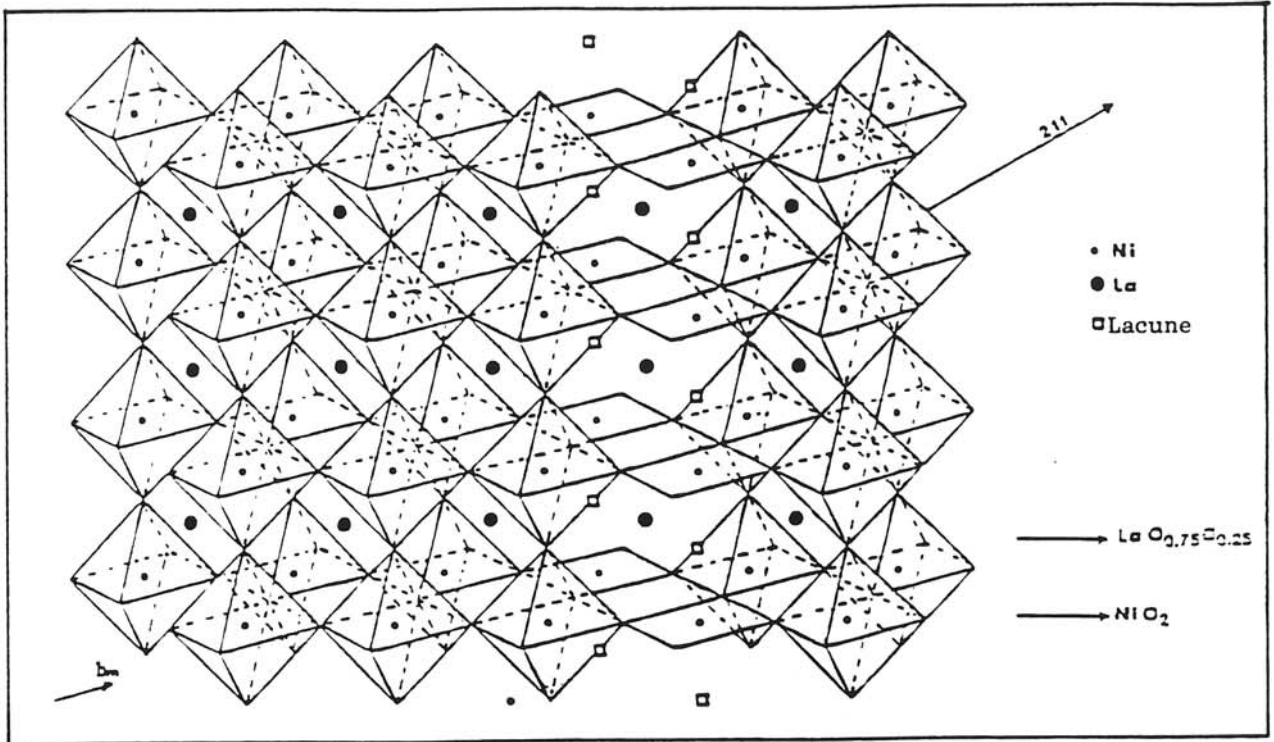


Fig. 7 : Schéma de la structure de  $\text{La}_4\text{Ni}_4\text{O}_{11}$  selon Gonzalez-Calbet et al [19].

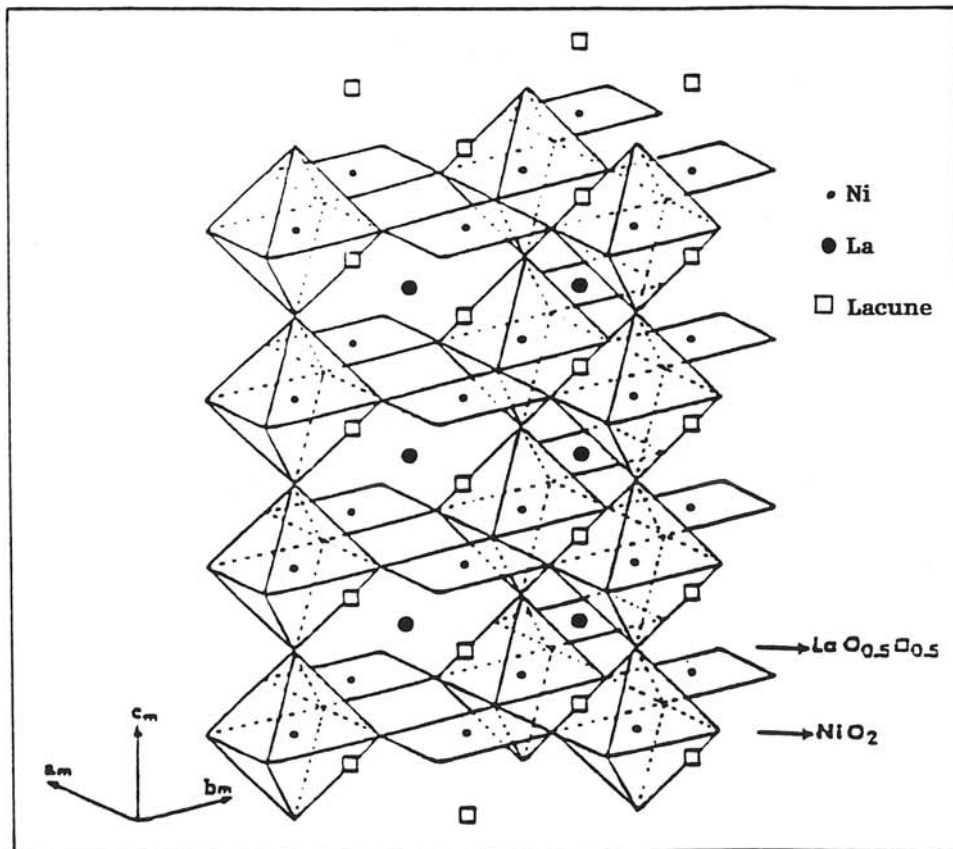


Fig. 8 : Schéma de la structure de  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$  selon Gonzalez-Calbet et al [19].

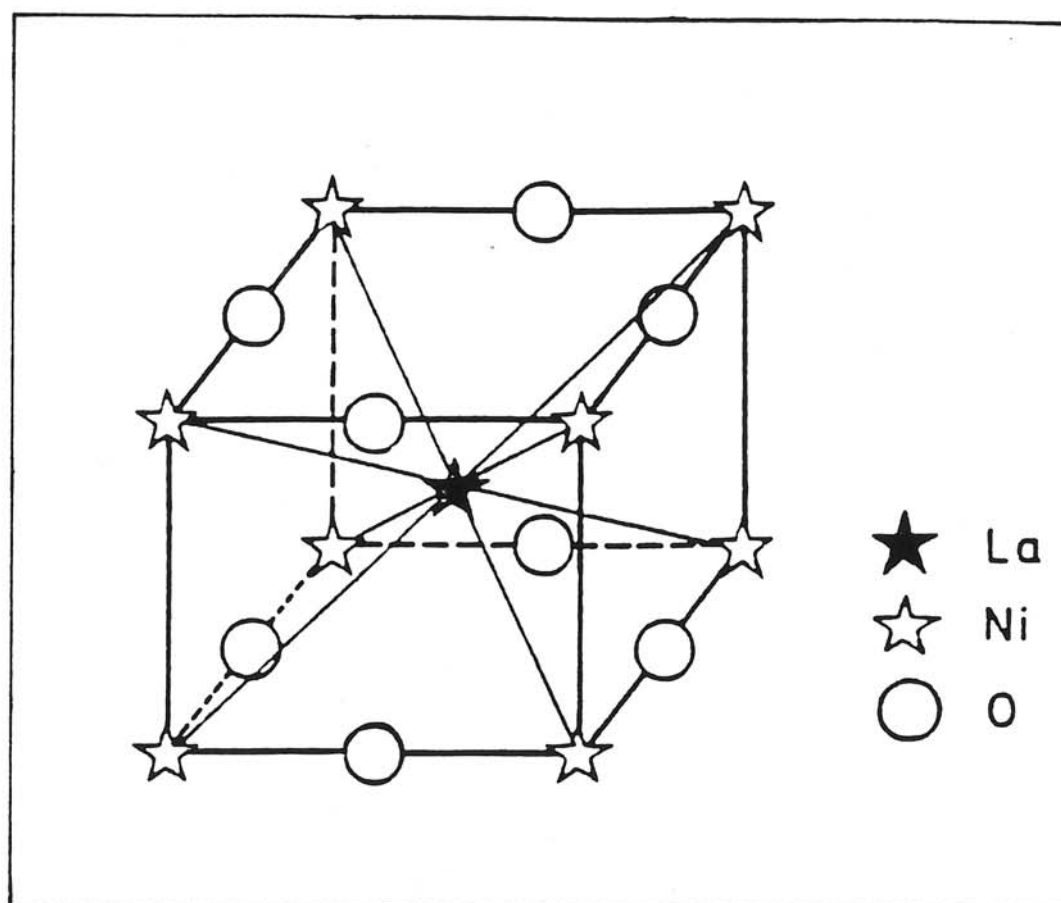


Fig. 9 : Schéma de la structure de  $\text{LaNiO}_2$  selon Crespín et al [15].

Les figures 2, 7, 8 montrent la succession des structures observées dans le cas du nickel lorsque le taux de lacunes augmente au sein d'un réseau dérivé de la structure perovskite.

→ Le composé  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ , permet dans des conditions d'oxydation différentes de faire varier la valence du cuivre jusqu'au composé stoechiométrique  $\text{LaCuO}_3$  de structure perovskite, décrit précédemment. Dans le cas de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  suivant le taux de lacunes d'oxygène (Voir Tableau III), plusieurs types structuraux sont observés (ceux-ci seront détaillés dans le chapitre II de ce mémoire).

#### I.2.2.1.b. Oxydes de type $\text{SrMO}_{3-\delta}$

Les phases dérivées de  $\text{SrMO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,50$ ) où le cation A est le strontium, permettent, par création de lacunes anioniques, de stabiliser la valence mixte III/IV. L'élément de transition peut être le cobalt ou le fer. Pour la phase la plus lacunaire,  $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_5$ , on observe une structure orthorhombique de type brownmillérite, où les lacunes d'oxygène sont ordonnées suivant une direction particulière de la structure perovskite dont elle dérive. Les cations M trivalents occupent en nombre égal dans des couches alternées, les sites octaédriques et tétraédriques.

Le système  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  ( $0 < \delta < 0,50$ ) présente différentes structures selon la valeur de  $\delta$ . La structure orthorhombique de type brownmillérite (Fig. 6) est observée pour  $\delta = 0,50$ , en revanche, celle de type perovskite cubique (Fig. 1) correspond à  $0,30 \leq \delta \leq 0$  [30-32]. Afin de faire varier le taux de lacunes d'oxygène, la pression d'oxygène peut être utilisée (Tableau IV).

**Tableau III**  
**Symétries rencontrées en fonction du taux de lacunes**  
**pour les oxydes  $\text{LaMO}_{3-\delta}$  avec  $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ .**

$\text{LaNiO}_{3-\delta}$			$\text{LaCoO}_{3-\delta}$			$\text{LaCuO}_{3-\delta}$		
$\delta$	Symétrie	Valence	$\delta$	Symétrie	Valence	$\delta$	Symétrie	Valence
0	rhomboédrique $R\bar{3}c$	+III	0	rhomboédrique $R\bar{3}c$	+III	0	rhomboédrique	+III
$0 \leq \delta \leq 0,3$ [17,9]	triclinique (perovskite)	+II/+III	0,2	cubique (I) (perovskite)	+II/+III	$0 \leq \delta \leq 0,2$	quadratique	+II/+III
$0,50$ [18,19]	monoclinique quadratique	+II	0,5 [20]	orthorhombique avec structure brownmillerite	+II	$0,2 \leq \delta \leq 0,4$	monoclinique	+II/+III
1 [15-18]	Quadratique $P4/\text{mm}$	+II	0,9 [16,17]	Cubique (II) + orthorhombique	+II/+I	$0,40 \leq \delta \leq 0,50$	orthorhombique	+II/+III

**Tableau IV**  
**Variation du taux de lacunes d'oxygène  $\delta$  du composé  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$**   
**en fonction de la pression**

Formule	P (MPa) Pression d'oxygène	T (°C) Température de synthèse
$\text{SrCoO}_{2,76}$ [30]	200	400
$\text{SrCoO}_{3-\delta}$ $0,26 > \delta > 0,05$ [31]	$5 < P < 200$	$250 < T < 400$
$\text{SrCoO}_{2,96}$ [32]	130	300
$\text{SrCoO}_3$ [32]	160	400

Le système  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  a été beaucoup étudié, la spectrométrie Mössbauer du fer constituant une technique de caractérisation appropriée.

Dans les années soixante, Gallagher, Mac Chesney et al. [25,26] avaient préparé sous pressions d'oxygène, les phases du système  $\text{SrFeO}_{2,7}$ - $\text{SrFeO}_3$ . Différentes compositions  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ont été ensuite étudiées. Récemment, les travaux de Y. Takeda et al. ont permis de caractériser  $\text{SrFeO}_{2,97}$  cubique,  $\text{SrFeO}_{2,86}$  quadratique et  $\text{SrFeO}_{2,73}$  orthorhombique. Ces matériaux ont été élaborés sous pressions d'oxygène (de  $1,013 \cdot 10^2$  MPa à 50 MPa [27]). D'autres travaux, concernant aussi ce système, ont été également menés au laboratoire [24,34].

Les résultats [24-27] sont résumés dans le Tableau V.

**Tableau V**  
**Symétrie du composé  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  en fonction**  
**du taux de lacunes d'oxygène  $\delta$**

$\delta$	P	Symétrie
$0 \leq \delta \leq 0,10$ [24-27]	$0,20 \leq P \leq 6$ (GPa)	cubique
$0,14 \leq \delta \leq 0,22$ [24-27]	$10^5$ Pa	quadratique
0,25 [24-27]	$10^5$ Pa	orthorhombique
$0,30 < \delta < 0,40$ [24-27]	$10^5$ Pa	quadratique et orthorhombique
0,50 [24]	sous $\text{H}_2$ dilué	orthorhombique (12mb)

### I.2.2.2. Stabilisation d'une valence mixte par substitution cationique au sein d'une matrice $\text{LnMO}_3$

L'élément alcalino-terreux le plus souvent choisi est le strontium du fait de sa taille moyenne peu éloignée de celle du lanthane (ce qui favorise une répartition statistique des cations A). En outre, sa plus grande basicité par rapport à celle du calcium est susceptible de faciliter l'oxydation du cation M en coordinence 6 au travers du concept de liaisons concurrentielles, comme certains travaux l'ont montré [24].

Dans le système  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , avec  $\delta$  très peu différent de zéro ou égal à 0 ( $x = 0,10 \rightarrow \delta = 0,03$  ;  $0,20 \leq x \leq 0,40 \rightarrow \delta = 0,05$  [35]), la structure de ces oxydes, dérivée de celle de la perovskite, présente une diminution de la distorsion structurale selon la valeur de x [36].

Le système  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  a été étudié par Shimoney et al. [37], Gallagher et al. [38], et plus récemment par Takano et al. ( $0,45 \leq x \leq 0,90$ ) [39]. La préparation de ces matériaux a nécessité également l'utilisation de la pression d'oxygène. Comme pour le système  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ , la distorsion rhomboédrique existant pour  $x = 0$  disparaît pour une composition correspondant à  $x = 0,60-0,70$  afin de laisser la place à une structure cubique.

La substitution du strontium au lanthane légèrement plus gros, couplée avec la stabilisation de  $M^{4+}$  peut entraîner, selon la stabilité de  $M^{4+}$  une non-stoechiométrie anionique  $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$ . Les lacunes d'oxygène peuvent jouer un rôle prédominant au niveau des propriétés physico-chimiques de ces oxydes. C'est pourquoi différentes méthodes de synthèse, permettant de faire varier le taux de lacunes d'oxygène, ont été largement mises en oeuvre. Dans le cas des ferrites  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ , étudiés au laboratoire pour leurs propriétés électrocatalytiques, une méthode contrôlée de recuit a permis une amélioration de la stoechiométrie et la stabilisation des différentes symétries [24,34,40,41].

Pour les éléments de transition, tel que le cuivre et le nickel, où la stabilisation de  $M^{4+}$  est très difficile du fait de la valeur élevée des potentiels d'ionisation correspondant, la préparation de tels oxydes à pression atmosphérique entraîne généralement la formation de lacunes. Zuolong Yu et al. [42] ont étudié, pour ses propriétés catalytiques, le système  $La_{1-x}Sr_xNiO_{3-\delta}$  avec  $x \leq 0,30$  et  $0,08 \leq \delta \leq 0,25$ . La structure observée est de type perovskite avec une distorsion rhomboédrique.

Des travaux sur le système  $La_{1-x}Sr_xCuO_{3-\delta}$  ont été menés par Khan ( $0,05 < x < 0,30$  [43]), ensuite par Murayama et al. et ER. Rakho et al. ( $0,20 \leq x \leq 0,25$ ;  $\delta \approx 0,48$  [44,46]). La première étude a annoncé pour les oxydes correspondants une distorsion orthorhombique, en revanche, les suivantes concluent à une distorsion quadratique.

## I.3. UTILISATION DE LA PRESSION D'OXYGENE

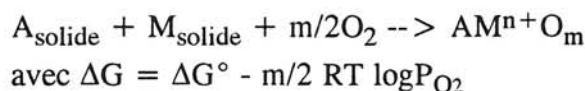
### I.3.1. Son rôle

Les paragraphes précédents ont souligné le fait que la stabilisation d'un degré d'oxydation unique et la variation de valence mixte nécessitent souvent l'emploi de pressions d'oxygène (Tableau VI).

**Tableau VI**  
**Exemples de conditions de pressions d'oxygène**  
**pour la stabilisation de quelques oxydes renfermant**  
**un élément de transition à degré d'oxydation inusuel**

Composés	Pression
LaMO <sub>3</sub> (M(III) = Co, Ni, Cu)	6,5 GPa
SrFeO <sub>3</sub>	6 GPa
SrCoO <sub>3</sub>	160 MPa
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> FeO <sub>3</sub> 0,40 ≤ x ≤ 0,90	100-150 MPa

En effet, la réaction globale d'oxydation peut être représentée par l'équation :



Cette relation souligne la dépendance de la stoechiométrie vis-à-vis de la pression d'oxygène. En effet, une augmentation de la pression d'oxygène entraîne une diminution de  $\Delta G$ , ce qui favorise la stabilisation de l'oxyde renfermant le degré d'oxydation inusuel.

La pression réactive d'oxygène a donc permis, depuis ces vingt dernières années, la stabilisation de degrés d'oxydation inusuels comme le cobalt III [7,8], le cobalt IV [31,33], le fer IV [25], le fer V [47], le nickel III [7,9] ou le cuivre III [7,11], l'iridium V [48] et plus récemment l'iridium VI [49]. Mais la pression, en tant que telle, peut également jouer le rôle de paramètre thermodynamique.

En effet, elle peut favoriser des transformations structurales, soit par minimisation des forces d'interactions électrostatiques conduisant alors à une reconstruction du réseau (passage de la structure 2H à 3C dans le cas des perovskites hexagonales ABX<sub>3</sub> (t > 1), soit par accroissement de la coordinence cationique [Cu II en plan carré → Cu II en site octaédrique dans Nd<sub>x</sub>La<sub>2-x</sub>CuO<sub>4</sub> [50], ou bien ce qui est plus connu : la synthèse de matériaux ultra-durs comme le diamant et le BN-cubique (CN.3 → CN.4) à partir des formes graphitiques [51]].



### **I.3.2. Les différents types d'équipements mis en oeuvre pour générer de hautes pressions d'oxygène**

Nous décrivons brièvement les différents appareils mis au point au laboratoire (leurs caractéristiques techniques étant données plus largement à l'annexe A).

Le laboratoire possède un large éventail d'équipements générateurs de hautes pressions. La gamme de pressions varie de quelques dizaines de MPa à plusieurs GPa.

#### **I.3.2.1. Réalisation de pressions d'oxygène par compression de gaz**

L'équipement basé sur la compression d'oxygène, est utilisé pour les pressions les plus modérées. L'échantillon est placé dans une enceinte réactionnelle (voir Annexe A) dans laquelle on confine à froid une certaine pression d'oxygène. Celle-ci étant ensuite portée à température, une augmentation de pression est ainsi induite. Les limites d'application sont celles résultant des limites des caractéristiques mécaniques des alliages de l'enceinte en fonction de la température (Annexe A). Le domaine d'application s'étend de 500 MPa à température ambiante à 50 MPa pour une température voisine de 900°C.

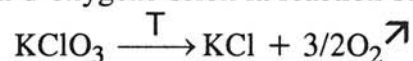
L'échantillon est confiné dans un tube d'or de diamètre 6 mm, à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle, ceci pour éviter toute pollution provenant de l'oxydation des parois internes. La quantité de produit traité varie de 80 mg à 300 mg, selon la densité moyenne du matériau.

#### **I.3.2.2. Le dispositif générateur de pressions en phase solide de type "belt"**

La pression générée au sein d'un tel dispositif est en phase solide. Elle est de nature uniaxiale du fait de la structure de l'équipement (Annexe A). La cellule en pyrophyllite, matériau transmetteur de pression, est installée au centre de l'enceinte. A l'intérieur de cette cellule est disposé un micro-four de graphite ainsi qu'un tube d'or ou platine (suivant la température de synthèse) contenant le mélange réactionnel. Les dimensions du tube d'or (ou de platine) sont généralement les suivantes :

$$\phi = 3 \text{ mm} , l = 10\text{-}12 \text{ mm} ; m_{\text{échantillon}} \approx 100\text{-}150 \text{ mg}$$

Le domaine de pression couvert par un tel appareillage est compris entre 1,5 GPa et 8 GPa, la température allant jusqu'à 2000°C. L'apport d'oxygène se fait par la décomposition thermique du chlorate de potassium mélangé initialement au précurseur suivant un taux massique de 20 à 30 %. La décomposition de  $\text{KClO}_3$  induit "in situ" une pression d'oxygène selon la réaction suivante :



L'élimination du chlorure de potassium résultant s'obtient par lavage rapide à l'eau distillée.

Ce type de synthèse sous pression ne permet pas, du fait de la structure de l'équipement mis en oeuvre, de traiter une quantité très importante de poudre (100 à 150 mg), ce qui pose des problèmes au niveau des caractérisations physico-chimiques des phases obtenues.

Il faut souligner qu'il existe une autre méthode d'oxydation plus récente : l'oxydation électrochimique qui est une voie douce. Cependant, elle nécessite comme précurseur une phase largement déficitaire en oxygène. De récents travaux effectués au laboratoire ont permis de préparer, à partir de  $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_5$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ), les composés  $\text{SrFeO}_3$  et  $\text{SrCoO}_3$  [52,53], jusque là obtenus seulement sous hautes pressions d'oxygène [25,31].

#### I.4. CONCLUSION

La stabilisation de degrés d'oxydation inusuels des éléments de transition a été étudiée depuis plusieurs décennies, et nécessite la plupart du temps l'utilisation d'une méthode d'oxydation comme la pression d'oxygène. Ceci est valable, surtout pour les oxydes de cuivre dont les récents travaux menés par Bringley et al. relancent l'intérêt. La maîtrise de la technologie des hautes pressions d'oxygène nous a permis de poursuivre l'étude de ces composés du cuivre qui se révèlent être un exemple typique de la famille des perovskites.

**CHAPITRE II**

**LaCuO<sub>3-δ</sub>**  
**UN OXYDE "REVISITE" !**

LaCuO<sub>3</sub> est en fait un oxyde qui a été "redécouvert" en 1989. Il se révèle être un support intéressant pour l'étude des propriétés physico-chimiques et structurales du cuivre présentant une valence mixte +II/+III dans un réseau oxygéné tridimensionnel. Ce composé a conduit, en outre, à la mise en oeuvre d'un vaste éventail de pressions d'oxygène, afin de faire varier la valence mixte du cuivre au travers du taux de lacunes anioniques.

## II.1. HISTORIQUE

Il y a déjà plus d'une vingtaine d'années que LaCuO<sub>3</sub> avec  $\delta = 0$  a été synthétisé pour la première fois sous très hautes pressions (6,5 GPa, 900°C) par Demazeau et al. [7,10,11] L'appareillage utilisé était de type "belt" (Annexe A), l'apport d'oxygène étant réalisé par l'addition initiale de KClO<sub>3</sub> aux réactifs. Les précurseurs choisis étaient alors La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> + CuO.

L'oxyde LaCuO<sub>3</sub> présentait une structure perovskite avec une légère distorsion rhomboédrique (Fig. 2). Il était caractérisé par un caractère métallique avec un comportement de type paramagnétique de Pauli [7,10, 11].

L'obtention de LaCuO<sub>3</sub> étant, du fait des conditions expérimentales de synthèse, difficile, il tomba dans un certain oubli.

Les récents travaux relatifs à la supraconductivité au sein d'oxydes de cuivre de structure bidimensionnelle et de type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> comme La<sub>2</sub>CuO<sub>4+ $\delta$</sub>  et La<sub>2-x</sub>A'<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> (Fig. 10) relancèrent l'intérêt pour le matériau tridimensionnel LaCuO<sub>3</sub>.

Webb et al. en 1989 [54-56] ont réussi à préparer de nouveau la perovskite LaCuO<sub>3</sub> rhomboédrique à l'aide d'une presse tétraédrique en partant directement des oxydes La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO, ce qui demande des conditions expérimentales plus sévères (T = 1500°C, P = 6,5 GPa). En outre, ces auteurs ont réalisé des substitutions cationiques au sein du réseau de LaCuO<sub>3</sub> afin d'observer les comportements magnétiques résultants, avec pour objectif d'y déceler d'éventuelles transitions supraconductrices [54,56-58].

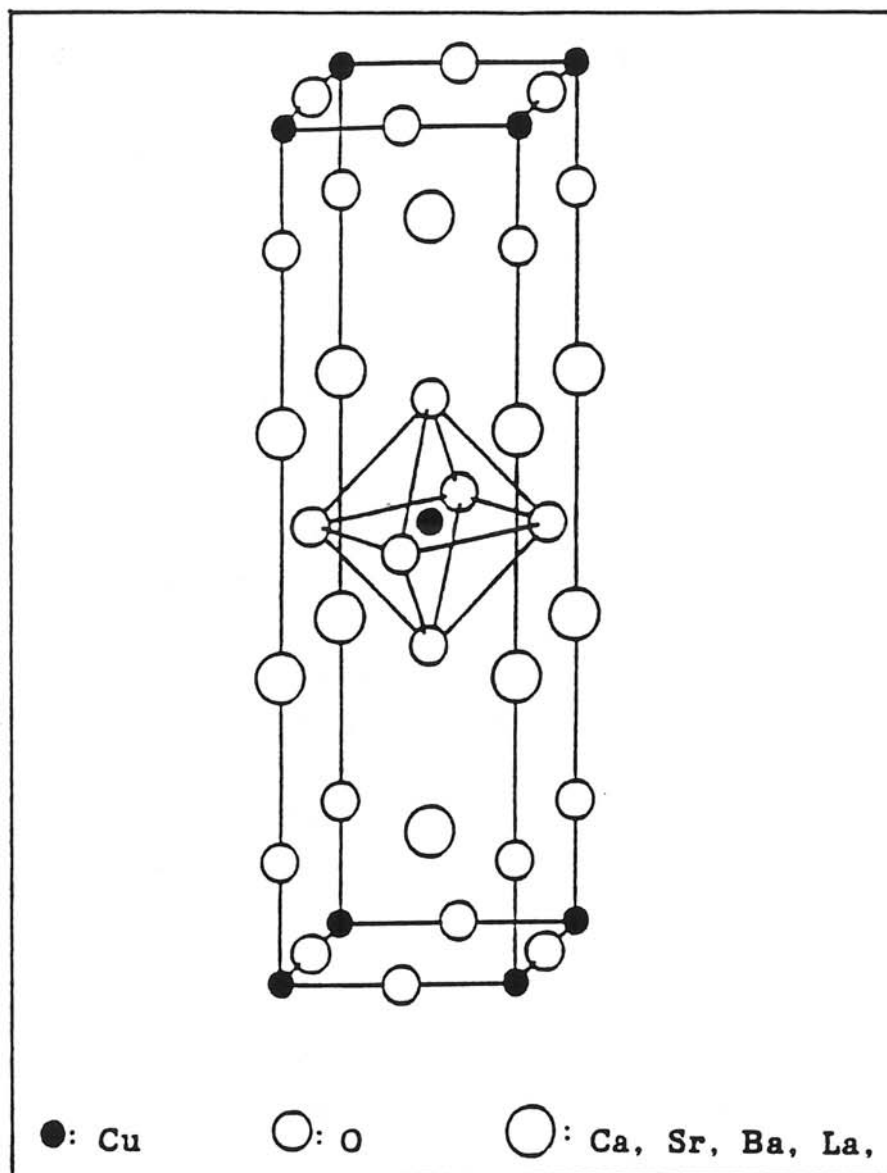


Fig. 10 : Schéma de la structure de type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>.

Plus récemment Currie et Weller [59] ont redéfini avec précision la structure de  $\text{LaCuO}_3$  par diffraction neutronique. Les résultats trouvés diffèrent peu de ceux obtenus initialement par Demazeau et al. par diffraction des rayons X sur poudre. Les différentes données expérimentales sont regroupées au Tableau VII.

**Tableau VII**  
**Conditions expérimentales de synthèse et paramètres de maille**  
**pour  $\text{LaCuO}_3$  de symétrie rhomboédrique**

Référence	P(GPa) ; T(°C)	a $\pm 0,002$ (Å)	$\alpha \pm 0,01$ (°)	Réaction
Demazeau et al. [7,10,11]	6,5 ; 900	5,431	60,85	$\text{La}_2\text{CuO}_4 + \text{CuO}$ + $\text{KClO}_3$
Webb et al. [54,56]	6,5 ; 1500	5,426	60,89	$3\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{CuO}$ + $\text{KClO}_3$
Currie et al. [59]	6,5 ; 1500	5,429	60,88	$3\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{CuO}$ + $\text{KClO}_3$

Parallèlement à ces travaux, Bringley et al. ont montré l'existence de toute une famille d'oxydes de formule générale  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  avec  $0 \leq \delta \leq 0,5$  [21-23] où différentes phases dérivées de la perovskite peuvent être stabilisées selon le taux de non-stoechiométrie en oxygène. Ces phases, comme  $\text{LaCuO}_3$  rhomboédrique, sont impossibles à préparer à pression atmosphérique, ce qui explique leur découverte récente. Khan [43] a cependant mentionné en 1987 un composé  $\text{LaCuO}_3$  isolant (sans doute très déficient en oxygène), mais sans aucune autre précision d'ordre physico-chimique.

Selon Bringley et al., trois nouvelles phases apparaissent dans le système  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,5$ ) à valeur croissante de  $\delta$  :

- une phase quadratique,
- une phase monoclinique,
- une phase orthorhombique.

Les conditions de synthèse et d'existence en fonction de  $\delta$  sont rassemblées à la figure 11 et dans le Tableau VIII.

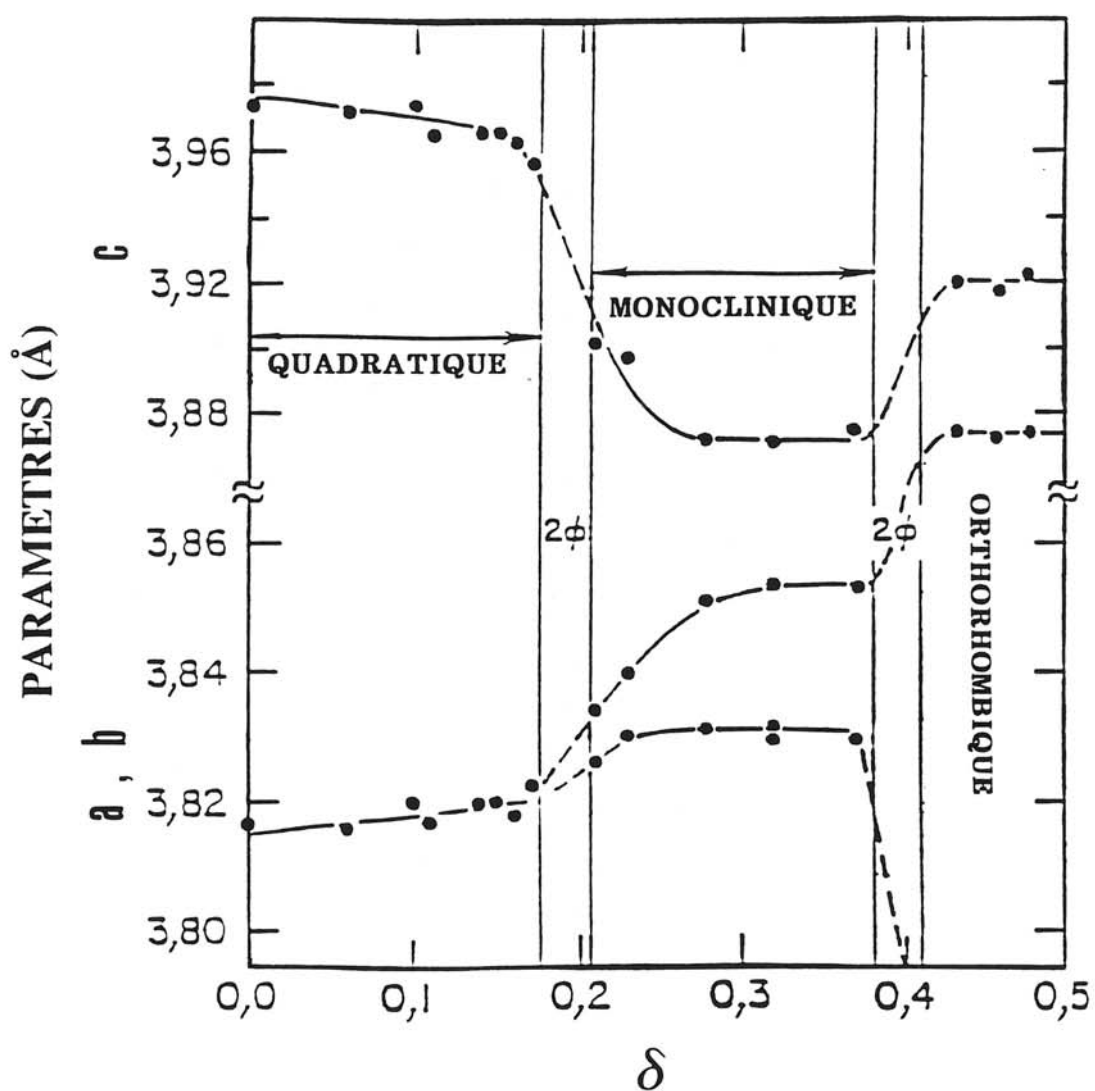


Fig. 11 : Variation des paramètres de maille des différentes symétries de la perovskite  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  en fonction du taux de lacunes d'oxygène  $\delta$ , selon Bringley et al [22].

(le paramètre  $a$  de la phase de symétrie orthorhombique est égal à 3,70Å)

**Tableau VIII**  
**Conditions de synthèse et d'existence en fonction de  $\delta$**   
**des phases de type  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$**

$T = 900^\circ\text{C}$			
$\delta$	Pression de synthèse	Symétrie observée	Propriété électrique
0	6,5 GPa	Rhomboédrique	Métallique
$0 \leq \delta \leq 0,20$ $\delta \approx 0$	40-100 MPa $\geq 50$ MPa	Quadratique	Métallique
$0,20 \leq \delta \leq 0,40$	20-40 MPa	Monoclinique	Métallique
$0,43 \leq \delta \leq 0,50$	700-800°C $10^{-5}$ Pa $\text{N}_2$	Orthorhombique	Isolant

Détaillons maintenant les différentes symétries observées pour les phases  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,5$ ).

## II.2. LA PHASE $\text{LaCuO}_3$ DE SYMETRIE RHOMBOEDRIQUE

Phase stoechiométrique de type perovskite synthétisée à hautes pressions (Tab. VIII), elle est isotype de  $\text{LaNiO}_3$  et d'un certain nombre d'oxydes  $\text{LnMO}_3$  où les deux cations sont trivalents. Elle a été présentée précédemment (Fig. 2). La distorsion rhomboédrique est très faible (Tableau VII) ( $\alpha = 60,85^\circ$  ;  $\alpha = 60^\circ$  correspondant à un arrangement atomique proche d'une perovskite cubique). Cette distorsion est induite par une légère élongation selon la direction [111] de la maille cubique.

Les octaèdres ( $\text{CuO}_6$ ) sont très peu distordus (6 liaisons Cu-O de 1,9511(4) Å), seul l'environnement du lanthane subit une déformation entraînant l'apparition de trois liaisons La-O courtes (2,483 Å), six moyennes (2,728 Å) et trois longues (3,099 Å) [59].

Le groupe d'espace correspondant est  $R_{\bar{3}c}$  où le lanthane, le cuivre et l'oxygène occupent respectivement les sites 6a, 6b et 18c (avec  $x = 0,464$  [7]).



Le rayon du cuivre III trouvé par diffraction de neutrons est de 0,55 Å [59] proche de celui annoncé par Demazeau et al. (0,54 Å) à partir d'une étude radiocristallographique sur spectre de poudre [7,10,11].

### II.3. LA PHASE $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ DE SYMETRIE QUADRATIQUE

Première phase de type  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  pouvant exister dans un domaine  $0 \leq \delta \leq 0,2$ . Celle-ci, comme les deux suivantes (monoclinique et orthorhombique), présente une valence mixte du cuivre (+II/+III) au sein d'un réseau oxygéné tridimensionnel de type perovskite. D'après Bringley et al., cette phase existerait aussi pour  $\delta = 0$ .

Cette distorsion quadratique apparait comme induite par une élongation le long de l'axe c des octaèdres ( $\text{CuO}_6$ ) (Fig. 12). Celle-ci, d'après Bringley et al. [21-23], serait due à une localisation électronique initiant une distorsion de type Jahn-Teller. Le rapport c/a pour  $\delta = 0,05$  est égal à 1,04 ce qui est peu différent de 1 ( $a = 3,819 \text{ \AA}$  ;  $c = 3,973 \text{ \AA}$  [21]).

Du fait de cette élongation, l'octaèdre régulier ( $\text{CuO}_6$ ) observé dans  $\text{LaCuO}_3$  rhomboédrique avec une distance de liaison Cu-O  $\approx 1,95 \text{ \AA}$  [59] se transforme en un octaèdre comportant quatre liaisons courtes (Cu-O  $\approx 1,909 \text{ \AA}$ ) dans le plan xOy et deux liaisons plus longues (Cu-O  $\approx 1,986 \text{ \AA}$ ) le long de Oz [21-23]. Le lanthane en coordination 12 (4+8) conduit à 2 types de liaison La-O, 4 de l'ordre de 2,70 Å et 8 voisines de 2,75 Å.

Le groupe d'espace attribué à cette phase est P4/m avec les positions atomiques (1a) pour le cuivre, (1d) pour le lanthane et (1b) et (2e) pour les oxygènes. Mais les vibrations plus importantes des atomes d'oxygène a entraîné Bringley et al. [23] à affiner la structure (pour  $\delta = 0,05$ ) avec les paramètres donnés dans le Tableau IX.

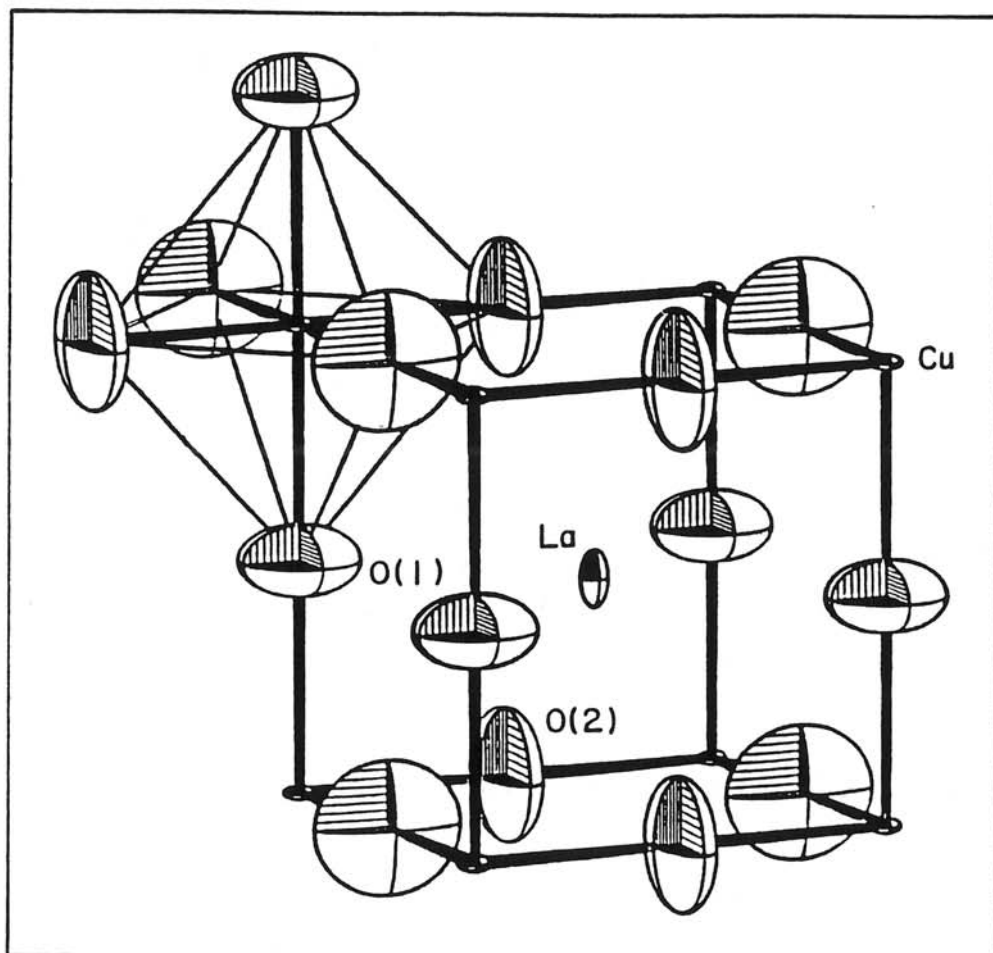


Fig. 12 : Schéma de la perovskite  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique pour  $\delta \neq 0$ .

**Tableau IX**  
**Coordonnées réduites des ions au sein de la maille quadratique**  
**LaCuO<sub>3-δ</sub> (δ = 0,05)**

Atome	Position	x	y	z	B(Å)
Cu	1a	0	0	0	0,63
La	1d	1/2	1/2	1/2	0,75
O(1)	8l	0,500	0,085	0,06	1,79
O(2)	4k	0,093	0	0,5	2,35

Bringley et al. ont, en outre, remarqué que le volume par maille de la phase quadratique ( $\delta = 0$ ) est légèrement plus grand que celui de la phase rhomboédrique ( $57,93 \text{ \AA}^3$  pour  $57,72 \text{ \AA}^3$ ) pouvant suggérer que cette dernière serait la forme haute pression de LaCuO<sub>3</sub> ( $\delta = 0$ ).

#### II.4. LA PHASE LaCuO<sub>3-δ</sub> DE SYMETRIE MONOCLINIQUE

Elle peut être obtenue soit par diminution de la pression d'oxygène lors de la synthèse, soit par réduction sous air ou azote de la phase quadratique décrite précédemment.

Les lacunes d'oxygène s'ordonnent suivant l'axe pseudo-cubique [021] donnant comme paramètre de maille  $a \times \sqrt{5}a_p \times \sqrt{5}a_p$  (Fig. 13).

Pour exemple, les paramètres pour un taux de lacunes  $\delta = 0,33$  ont pour valeurs :

$$a = 8,6288 \text{ \AA},$$

$$b = 3,8307 \text{ \AA},$$

$$c = 8,6515 \text{ \AA},$$

$$\beta = 90,21^\circ.$$

Le groupe d'espace attribué à une telle phase est P2/m. La structure monoclinique (Fig. 13) est proche de celle de BaLa<sub>4</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>13+x</sub> [60], malgré le fait que celle-ci soit quadratique (P4/m). Elle est formée de chaînes isolées d'octaèdres

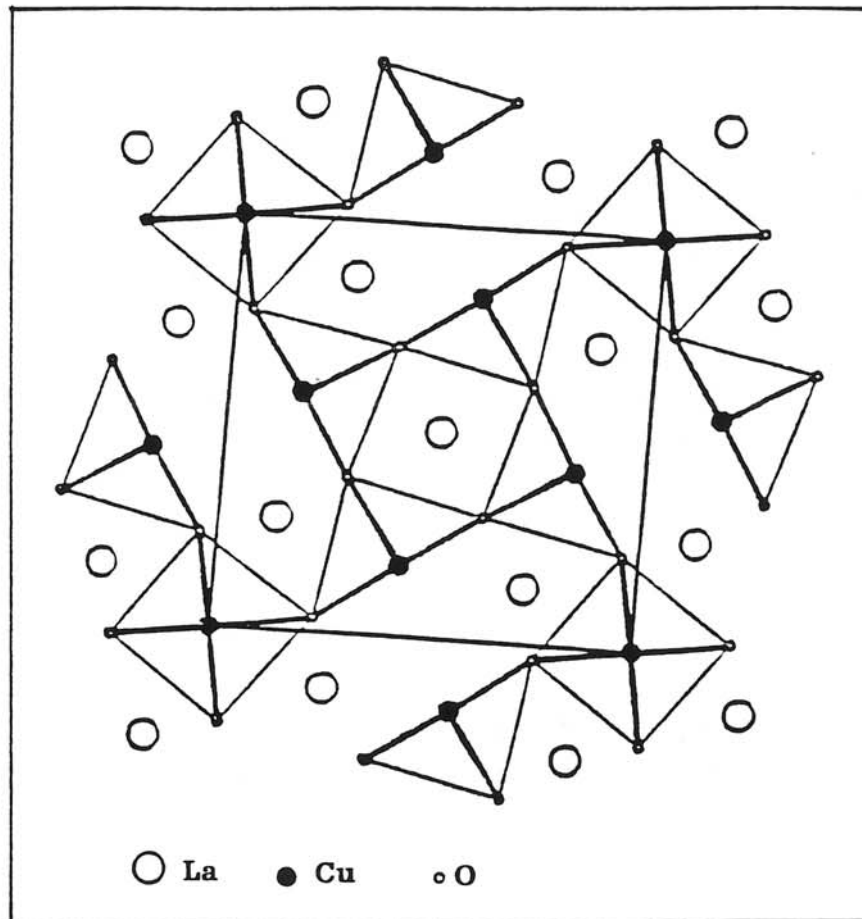


Fig. 13 : Projection dans le plan (1 0 0) de la structure de la perovskite  $\text{La}_5\text{Cu}_5\text{O}_{13+y}$ . (la maille est indiquée en traits forts).

(CuO<sub>6</sub>) le long de l'axe b (Fig. 13). Chaque octaèdre est lié par ses sommets à quatre pyramides à base carrée (CuO<sub>5</sub>), qui elles-mêmes sont liées à quatre autres pyramides, mais orientées perpendiculairement à la base des premières.

## II.5. LA PHASE LaCuO<sub>3-δ</sub> DE SYMETRIE ORTHORHOMBIQUE

Elle peut être obtenue par réduction de la phase quadratique sous azote. Les lacunes s'ordonnent dans le plan [010]. La phase correspondant à  $\delta = 0,5$  (Fig. 14) a une structure isotype de celle de CaMnO<sub>2,5</sub> (Pbam) [61] (Fig. 15) formée de pyramides (MnO<sub>5</sub>), lié par les sommets. Selon la figure 14, on remarque que deux groupements (CuO<sub>5</sub>) forment une paire lorsqu'ils partagent la même lacune.

Les paramètres de maille peuvent être reliés à la structure pseudo-cubique par les relations suivantes :

$$a \approx 2\sqrt{2}a_p,$$

$$b \approx a_p,$$

$$c \approx \sqrt{2}a_p.$$

## II.6. SUR UNE AUTRE PHASE LACUNAIRE EN OXYGENE DE SYMETRIE QUADRATIQUE MISE EN EVIDENCE PAR WEBB et al.

Webb et al. [54-56] ont annoncé une phase quadratique (I4/mcm) obtenue par un traitement thermique ( $T = 400^\circ\text{C}$ ) de la phase LaCuO<sub>3</sub> rhomboédrique. Ils constatent qu'une non-stoechiométrie en oxygène doit exister dans ce composé, mais aucun dosage n'est mentionné. Les paramètres annoncés sont  $a = 5,417 \text{ \AA}$  et  $c = 7,817 \text{ \AA}$ . Aucune similitude n'a pu être mise en évidence avec les phases de Bringley et al. [21-23].

Les différents spectres de diffraction X obtenus pour ces phases sont donnés aux figures 16 et 17.

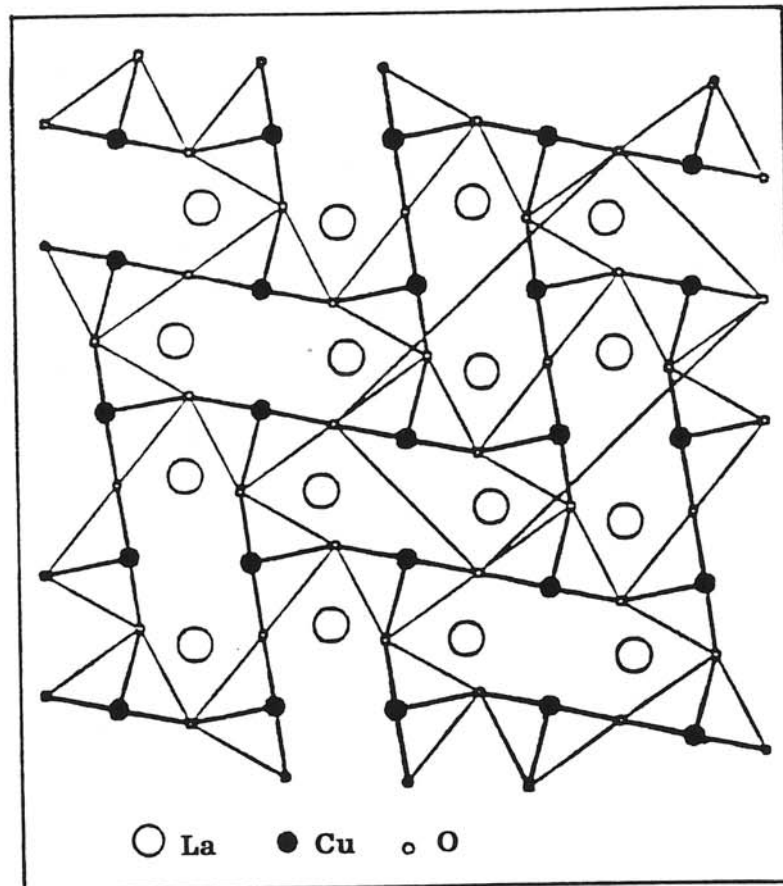


Fig. 14 : Projection dans le plan (0 1 0) de la structure de la perovskite  $\text{LaCuO}_{2,5}$ .

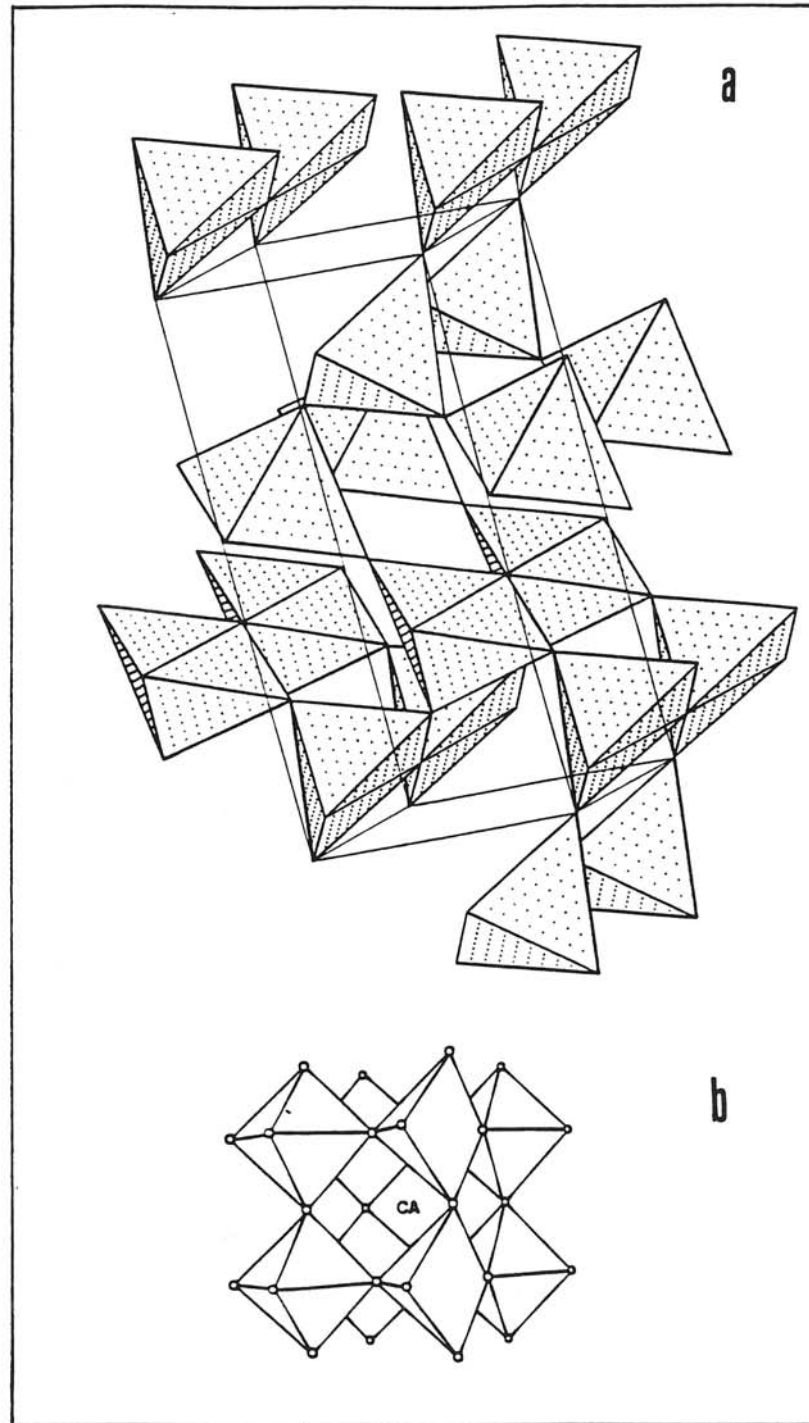


Fig. 15 : Schéma de la structure de type  $\text{CaMnO}_{2,5}$  (a) et des polyèdres rencontrés au sein de celle-ci (b).

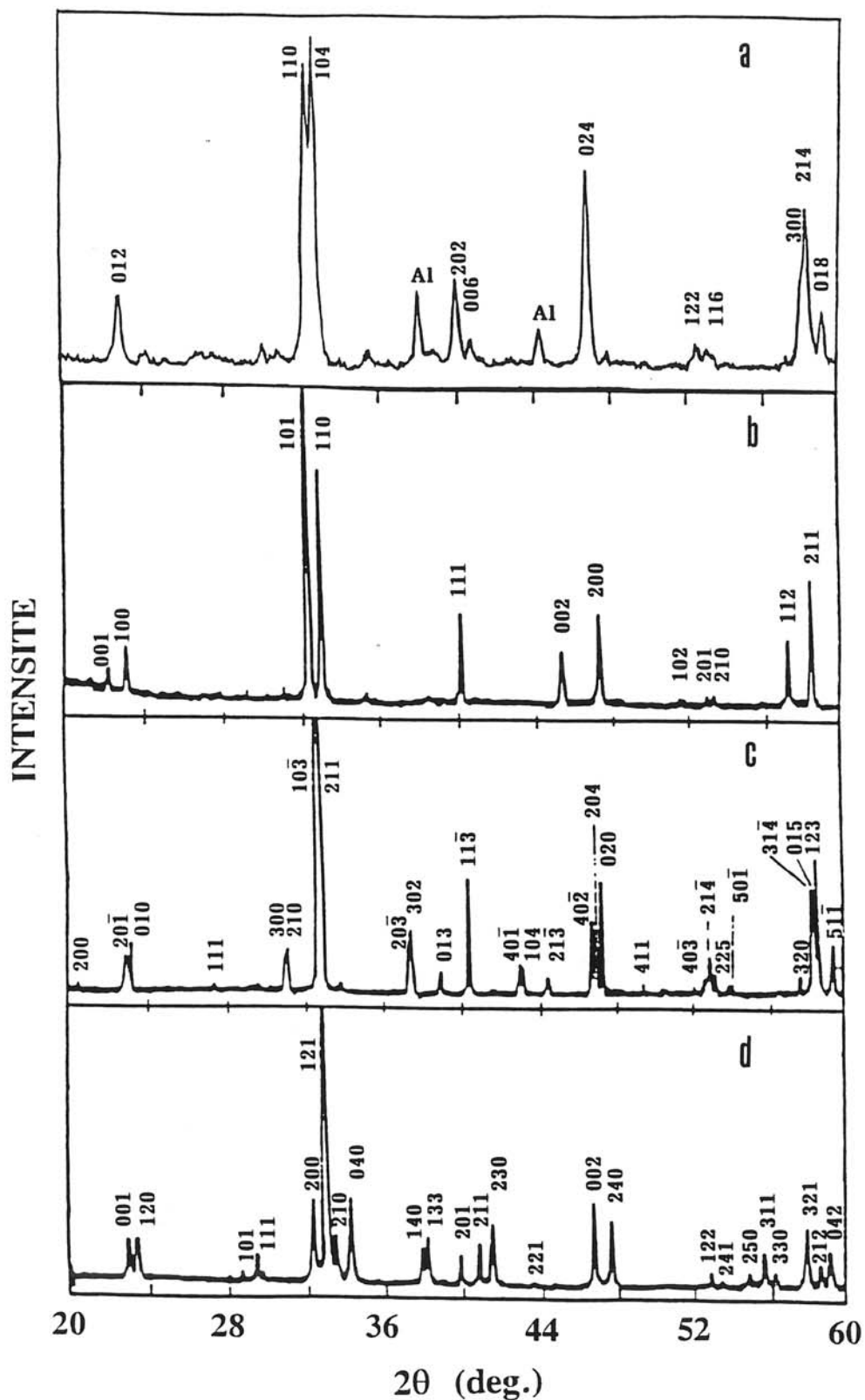
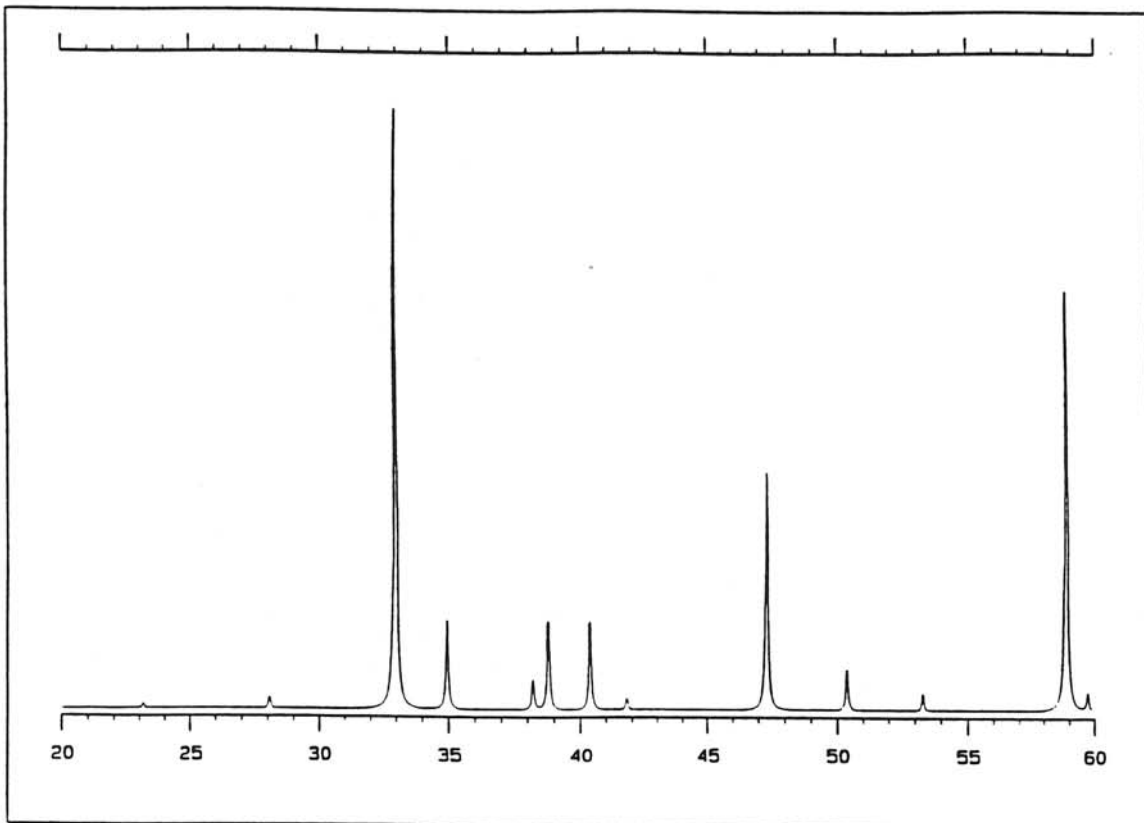


Fig. 16 : Diffractogrammes des rayons X de l'oxyde  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  en fonction de sa symétrie :

- a) symétrie rhomboédrique,
- b) symétrie quadratique,
- c) symétrie monoclinique,
- d) symétrie orthorhombique.





**Fig. 17 :** Diffractogramme des rayons X de la phase  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  mise en évidence par Webb et al [54,55].

**CHAPITRE III****LE COMPOSE  $\text{LaCuO}_3$  :  
PHASE QUADRATIQUE OU RHOMBOEDRIQUE ?**

Les travaux récents relatifs à la stabilisation de nouvelles phases  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,50$ ) menés par Bringley et al. [21-23] soulevèrent certaines questions.

En effet, Bringley et al. ont préparé une phase  $\text{LaCuO}_3$  de symétrie quadratique pour laquelle le taux de lacunes anioniques  $\delta$  serait égal à 0. Or, il y a déjà une vingtaine d'années, la phase  $\text{LaCuO}_3$  stoechiométrique, avec une symétrie rhomboédrique, avait été synthétisée par Demazeau et al. [7,10,11]. Alors que la synthèse de la phase quadratique nécessite uniquement des pressions modérées (100 MPa), celle de la phase rhomboédrique requiert de très hautes pressions (6,5 GPa).

Sur la base d'une comparaison des volumes formulaires de chacune de ces deux phases (Tableau X), il apparaissait alors que celui de la phase quadratique est de l'ordre de 0,5 % plus grand que celui de la forme rhomboédrique. Cette observation suggérait donc que la phase de symétrie quadratique pouvait être la forme basse pression de  $\text{LaCuO}_3$  et celle de symétrie rhomboédrique la forme haute pression.

Une autre explication à l'existence d'une symétrie quadratique pouvait être l'existence de lacunes d'oxygène, en très petite quantité, caractérisées par une valeur de  $\delta$  difficile à évaluer.

**Tableau X**  
**Comparaison des paramètres de maille et de V/Z**  
**pour les deux phases  $\text{LaCuO}_3$**

Symétrie	Paramètres (Å)	V/Z (Å <sup>3</sup> )
Rhomboédrique	a = 5,431 ± 0,002 α = 60,85° ± 0,02°	57,72
Quadratique	a = 3,81875(15) c = 3,97270(7)	57,93

Il nous a donc paru nécessaire d'effectuer une étude complémentaire de celle de Bringley afin de répondre aux questions soulevées.

Pour cela, nous avons axé nos recherches sur deux points principaux [62] :

- la définition du domaine de stabilité de  $\text{LaCuO}_3$  quadratique sous pressions d'oxygène,

- le comportement de la forme quadratique sous l'action du seul paramètre pression.

Parallèlement à ces travaux, une comparaison des propriétés physico-chimiques de ces deux phases, par des méthodes expérimentales et théoriques a été entreprise [63].

### III.1. METHODES D'ELABORATION DE NOS MATERIAUX

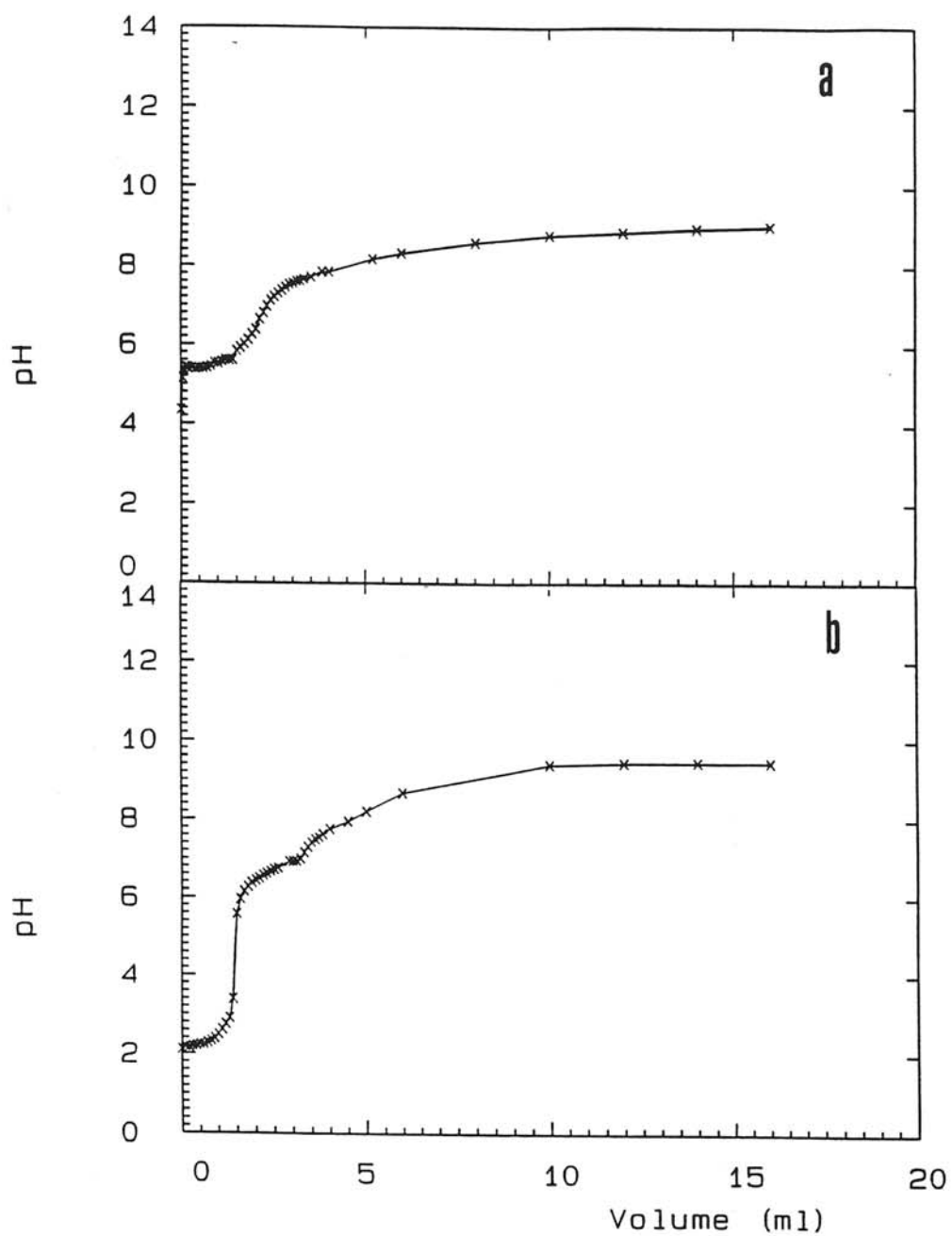
#### III.1.1. Choix et préparation des précurseurs

Les précurseurs mis en oeuvre dans le passé pour synthétiser  $\text{LaCuO}_3$  ont été soit  $\text{La}_2\text{CuO}_4 + \text{CuO}$  (Demazeau et al.), soit directement un mélange des oxydes de lanthane et de cuivre (Webb et al.). Cette dernière méthode entraînait, pour des raisons de réactivité, un traitement thermique à  $1500^\circ\text{C}$  (Cf. Chap. II).

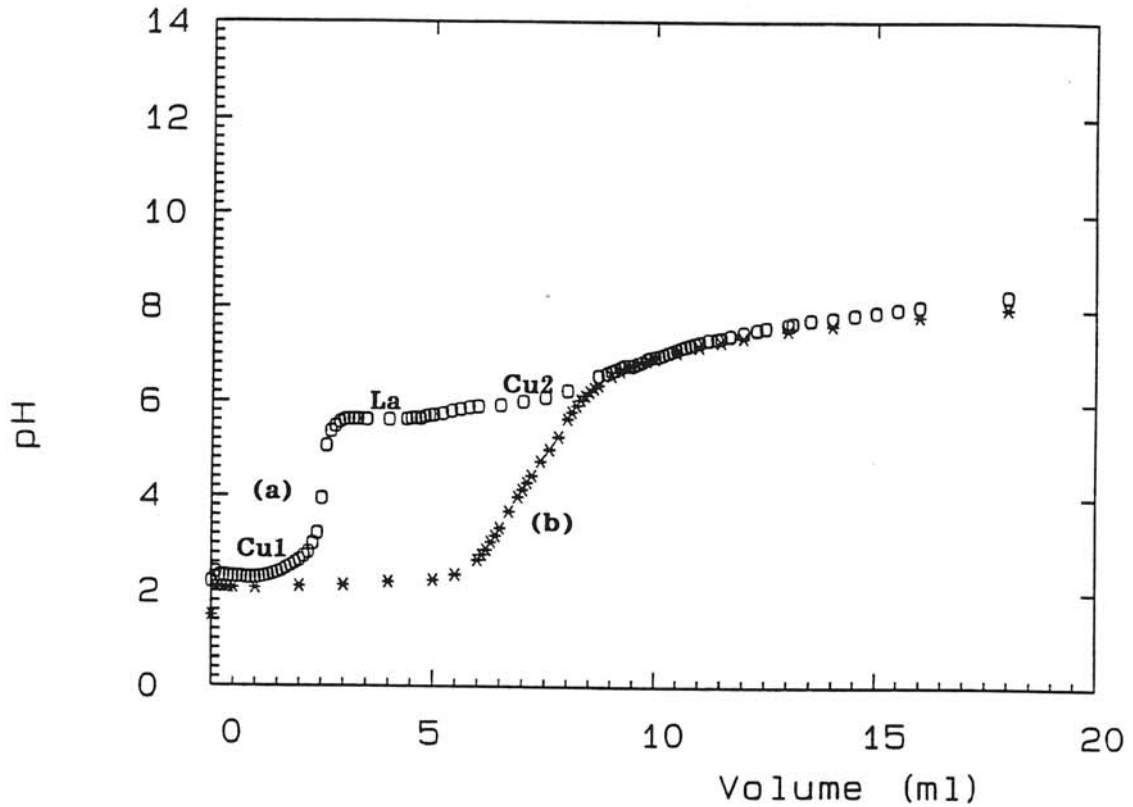
D'autres voies plus réactives peuvent être utilisées comme l'utilisation des nitrates correspondants ou la coprécipitation d'hydroxydes développée par Bringley et al. (méthode permettant d'obtenir une poudre finement divisée et amorphe).

Nous avons, quant à nous, choisi d'utiliser un gel obtenu à partir de complexes mettant en oeuvre des citrates, selon la méthode décrite par Chung-Tse et Dunn [64].

Des sels métalliques, en l'occurrence des nitrates de cuivre et de lanthane, sont mis en solution aqueuse puis mélangés. Des anions complexants sont apportés par l'ajout d'acide citrique dans le mélange. Lorsque, après évaporation sur une plaque chauffante ( $T \approx 80^\circ\text{C}$ ), cette solution devient plus concentrée, de l'ammoniaque est ajouté afin de déplacer son pH vers une valeur de l'ordre de 6. La couleur vire alors du bleu clair à un bleu foncé. Comme il est montré sur les figures 18 et 19, représentant les courbes de titrage des sels métalliques par l'ammoniaque, le lanthane et le cuivre s'hydrolysent de manière indépendante. L'acide citrique permet d'associer les métaux lanthane et cuivre dans des complexes, ce qui conduit à une meilleure homogénéisation du mélange réactionnel (Fig. 19). En évaporant cette solution, un processus de gélification conduit à un composé amorphe [64,65]. Les spectres de diffraction des rayons X ne permettent de déceler que des traces de nitrate d'ammonium attribuées à une mauvaise homogénéisation de la température au sein du mélange lors du séchage.



**Fig. 18 : Courbes de titrage par l'ammoniaque ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ):**  
**a) du nitrate de lanthane en solution aqueuse,**  
**b) du nitrate de cuivre en solution aqueuse.**



**Fig. 19 :** Courbes de titrage par l'ammoniaque ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ) du mélange des nitrates de lanthane et de cuivre en solution aqueuse sans complexation par l'acide citrique (a), après complexation par l'acide citrique (b). (la nature de l'élément hydrolysé ou complexé est indiqué sur la courbe (a) par comparaison avec les courbes de la figure 18).

Le solide amorphe doit être ensuite calciné afin d'éliminer ce type d'impuretés. Cette calcination (ou plutôt précalcination) doit être faite avec précaution à température peu élevée ( $T \approx 200^\circ\text{C}$ ) du fait de la grande réactivité de celui-ci, réactivité qui se traduit par une autocombustion vive et brutale induisant une forte augmentation de volume de la poudre.

Le matériau résultant de cette "précalcination" doit ensuite subir un traitement thermique approprié selon le type de synthèse sous pression qui sera ensuite mis en oeuvre.

1) Pour la synthèse sous pressions d'oxygène gaz : une température de l'ordre de  $600^\circ\text{C}$  suffit à éliminer d'éventuelles impuretés provenant de l'étape de gélification. Les spectres de diffraction des rayons X montrent alors un début de cristallisation (Fig. 20).

2) Pour une synthèse sous hyperpressions d'oxygène au sein d'un équipement de type "belt", la cristallisation peut entraîner une diminution de volume. Du fait de la technique, la quantité de poudre est limitée ; il est donc préférable de partir d'un précurseur déjà bien cristallisé. C'est pourquoi le traitement thermique est porté à près de  $800^\circ\text{C}$ . Un mélange de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  et de  $\text{CuO}$  est alors obtenu (Fig. 20), ce qui, en fait, rejoint la méthode utilisée par Demazeau et al. [7,10,11], mais avec probablement, dans notre cas, un mélange plus homogène et une granulométrie plus faible des oxydes correspondants.

Les précurseurs sélectionnés seront les matériaux issus des traitements thermiques à  $600^\circ\text{C}$  ou  $800^\circ\text{C}$  du gel.

### III.1.2. Traitement du précurseur sous pression gazeuse

Notre objectif était la synthèse et la caractérisation de la phase quadratique, voire stoechiométrique, et non pas les phases lacunaires de symétries monoclinique ou orthorhombique étudiées par Bringley et al. [21,23].

Le domaine de pressions utilisé est compris entre 30 MPa et 50 MPa. La température de synthèse est de l'ordre de  $900^\circ\text{C}$  pour une durée minimale de 48 heures. Ces limites P et T sont, en fait, imposées par l'équipement mis en oeuvre (Cf. Chapitre I et Annexe A).

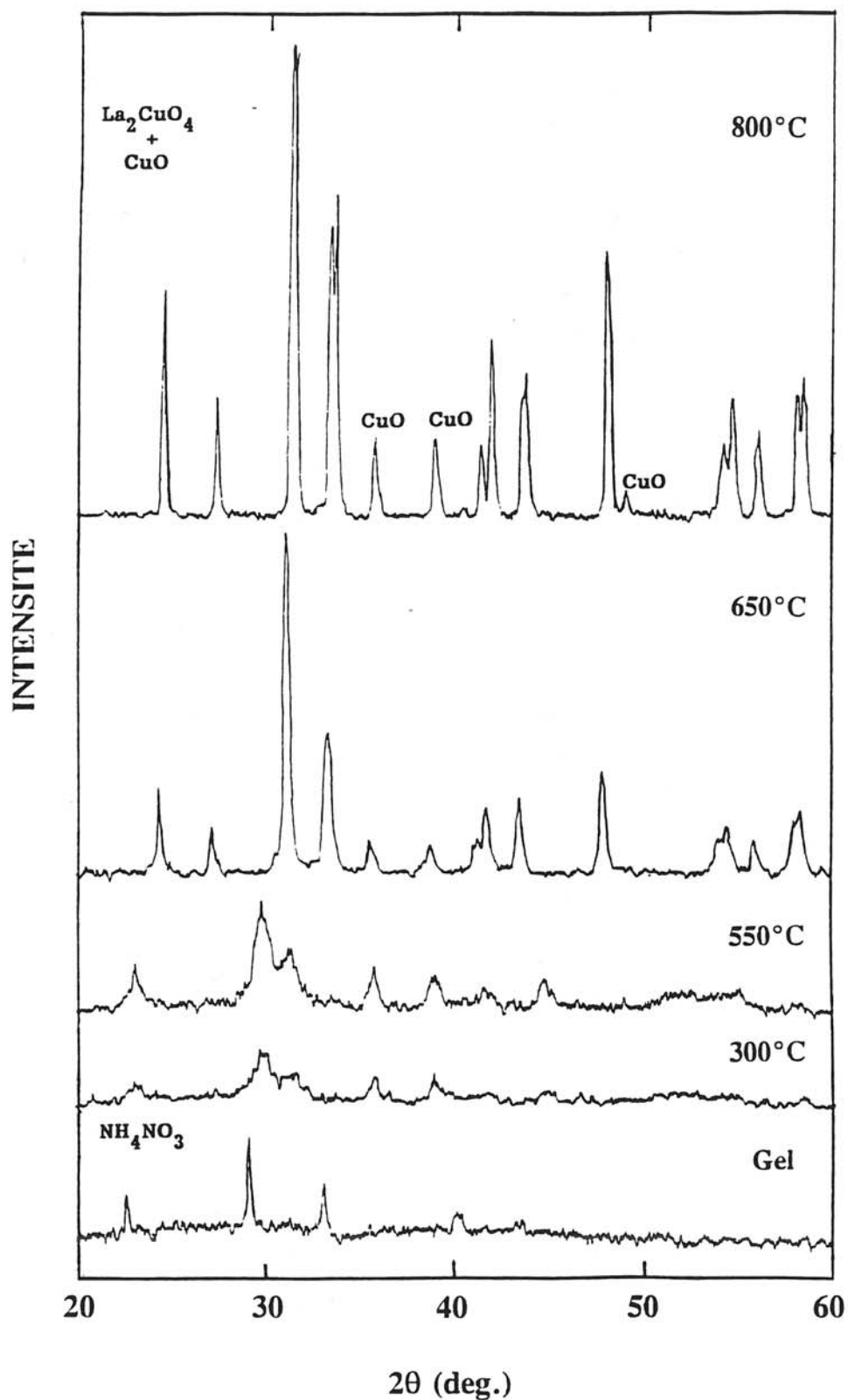


Fig. 20 : Evolution du diffractogramme des rayons X du produit résultant du traitement du gel à différentes températures.



### **III.1.3. Traitement sous pressions d'oxygène du précurseur au sein d'un appareillage de type "belt"**

La possibilité de générer de très hautes pressions avec ce dispositif, va nous permettre d'effectuer une étude complémentaire de  $\text{LaCuO}_3$  de symétrie quadratique dans le domaine de 2 GPa à 8 GPa (Cf. Chap. I et Annexe A).

La température optimisée après plusieurs essais préliminaires, est voisine de  $1100^\circ\text{C}$ . La pression d'oxygène est réalisée par la décomposition "in situ" de  $\text{KClO}_3$  mélangé aux précurseurs (1/3 en masse). Ces conditions ont été maintenues constantes pour toutes les synthèses. Le  $\text{KCl}$  résultant est éliminé par lavage rapide à l'eau distillée.

Les différentes voies de synthèses sont résumées à la figure 21.

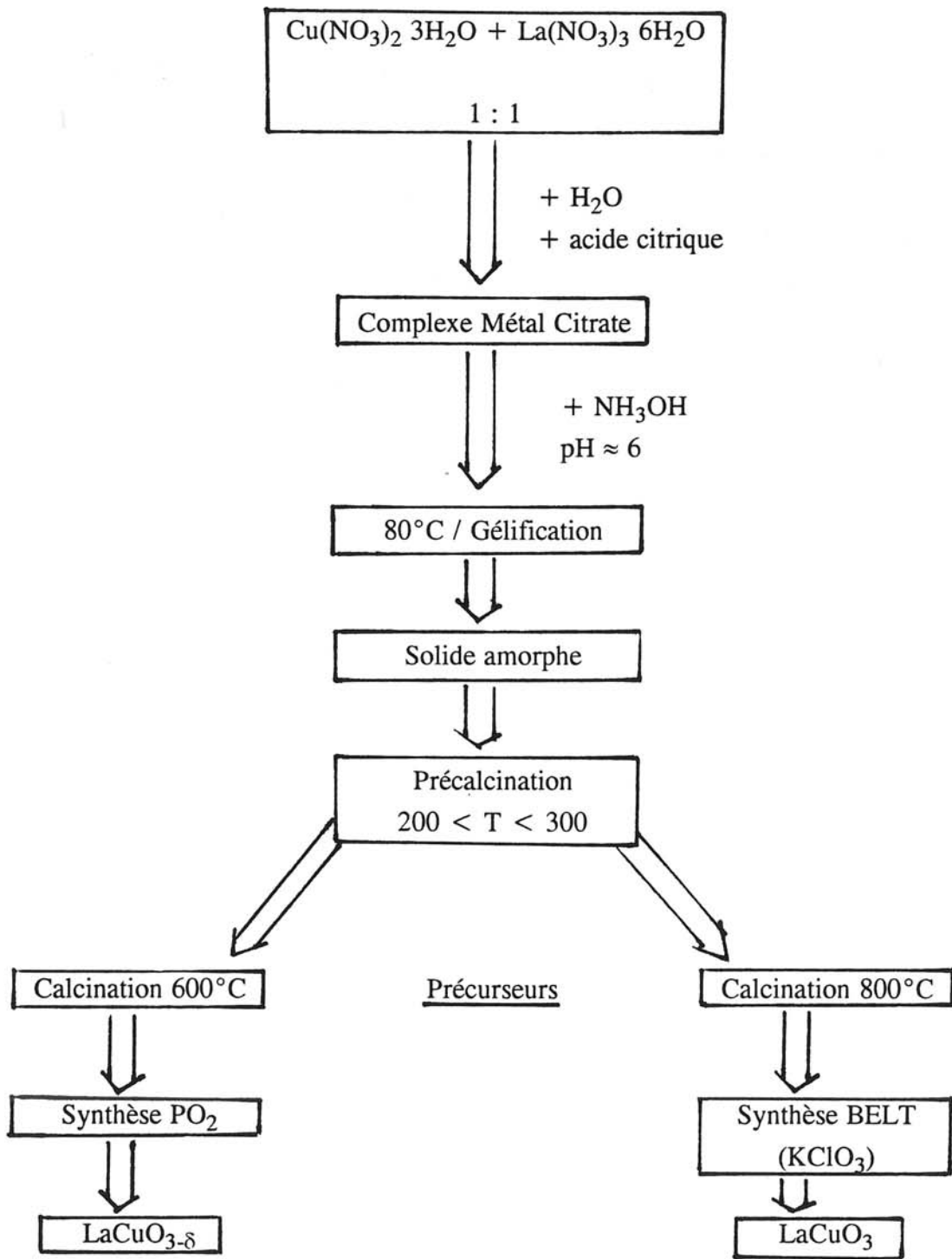


Figure 21 : Organigramme résumant la méthode d'élaboration des matériaux

## III.2. DOMAINE D'EXISTENCE DES PHASES QUADRATIQUES

### III.2.1. Domaine d'existence des phases quadratiques non-stoechiométriques en oxygène $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ( $0 < \delta \leq 0,20$ )

En accord avec les travaux de Bringley et al. [21-23], la forme quadratique lacunaire est observée pour des pressions de 40 MPa à 50 MPa. Nous avons pu même stabiliser cette forme sous une pression de 30 MPa pour  $\delta = 0,25$ , taux de lacunes un peu plus élevé que celui trouvé par Bringley et al. (0,2), mais la méthode de préparation jouant un rôle prépondérant sur le taux  $\delta$ , ce léger écart n'est pas surprenant. Ces auteurs ont d'ailleurs mentionné une telle possibilité.

Ne pouvant atteindre de plus hautes valeurs de la pression d'oxygène en phase gazeuse, nous avons ensuite étudié le domaine des très hautes pressions d'oxygène afin d'induire la stoechiométrie anionique.

### III.2.2. Domaine d'existence des phases quadratiques stoechiométriques

Nous avons atteint de plus hautes pressions par l'intermédiaire d'un équipement de type "belt".

#### III.2.2.1. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau XI. La forme quadratique est observée jusqu'à une pression de 5 GPa environ, pression à partir de laquelle la symétrie rhomboédrique est favorisée. Les paramètres calculés sont quasiment identiques dans tout le domaine de pression considéré et sont en accord avec ceux trouvés par Bringley et al. pour  $\delta = 0$  (Tableau X). De plus, ils diffèrent sensiblement de ceux que nous avons trouvés pour une phase  $\text{LaCuO}_{2,80}$  lacunaire ( $P = 48$  MPa,  $T = 900^\circ\text{C}$ ,  $t = 70$  h), où  $a = 3,834 \pm 0,002$  Å et  $c = 3,935 \pm 0,002$  Å.

**Tableau XI**  
**Structures et paramètres cristallins des phases  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$**   
**en fonction de la valeur de la pression**

P (GPa)	Phase quadratique a ; c $\pm 0,002$ (Å)	Phase rhomboédrique a $\pm 0,002$ (Å) ; $\alpha \pm 0,02$ (°)
2	3,816 ; 3,978	
3	3,815 ; 3,976	
4	3,817 ; 3,974	
5	3,821 ; 3,981	
5,5		5,429 ; 60,87
6		5,433 ; 60,87

### III.2.2.2. Caractérisation chimique

Afin de s'assurer de la stoechiométrie de ces oxydes, nous avons effectué un dosage chimique d'oxydo-réduction (Annexe B) de la phase  $\text{LaCuO}_3$  quadratique obtenue à 2 GPa. Le résultat trouvé conduit à la formule générale  $\text{LaCuO}_{2,99 \pm 0,03}$ . Etant donné l'incertitude liée à de tels dosages, on peut considérer que  $\delta$  est égal à 0. Un autre type de dosage a été mis en oeuvre pour ce même échantillon. Il s'agit d'une analyse thermogravimétrique sous hydrogène dilué dans de l'azote (10 %  $\text{H}_2$  - 90 %  $\text{N}_2$ ), afin de réduire le cuivre et en déduire ainsi la perte d'oxygène. Ce dosage confirme également que  $\delta$  est proche de zéro, la composition résultante étant  $\text{LaCuO}_{3,01 \pm 0,04}$ .

En conclusion, l'ensemble de ces caractérisations physico-chimiques (paramètres cristallins, dosages) confirme l'existence de deux formes structurales pour  $\text{LaCuO}_3$  stoechiométrique.

Ces travaux étaient relatifs aux domaines d'existence des deux formes de  $\text{LaCuO}_3$  lors de sa synthèse sous des pressions d'oxygène croissantes. Il restait à étudier la transformation structurale de  $\text{LaCuO}_3$  quadratique  $\rightarrow$  rhomboédrique sous l'action du seul paramètre pression.

### **III.3. EFFET DE LA PRESSION SUR L'OXYDE STOECHIOMETRIQUE $\text{LaCuO}_3$**

#### **III.3.1. De la symétrie quadratique à la symétrie rhomboédrique**

##### **III.3.1.1. Caractérisation par diffraction des rayons X**

Des essais de transformation structurale sous pression ont été réalisés à partir d'une phase quadratique obtenue à 2 GPa-1100°C. Ils ont été menés sans apport d'oxygène ( $\text{KClO}_3$ ) afin d'étudier l'influence du seul paramètre pression sur une éventuelle transition structurale de la forme quadratique à celle rhomboédrique.

Une première tentative réalisée à 7 GPa-900°C, pendant dix minutes, a montré que la forme quadratique restait stable après ce traitement. Au bout d'un temps plus long (vingt minutes), dans les mêmes conditions expérimentales, un début de transformation est observée.

Enfin, dans des conditions plus sévères (1100°C, 7 GPa), on constate également sur le spectre de diffraction des rayons X, le début de la transformation structurale quadratique  $\rightarrow$  rhomboédrique (Fig. 22), mais celle-ci n'est jamais complète.

##### **III.3.1.2. Discussion des résultats**

Cette transformation incomplète peut être due à plusieurs facteurs.

Tout d'abord, elle peut être attribuable à une perte d'oxygène pendant le traitement thermique. Le tube de platine sous l'effet de la pression peut ne pas être totalement hermétique, ce qui permettrait, à une telle température, le départ

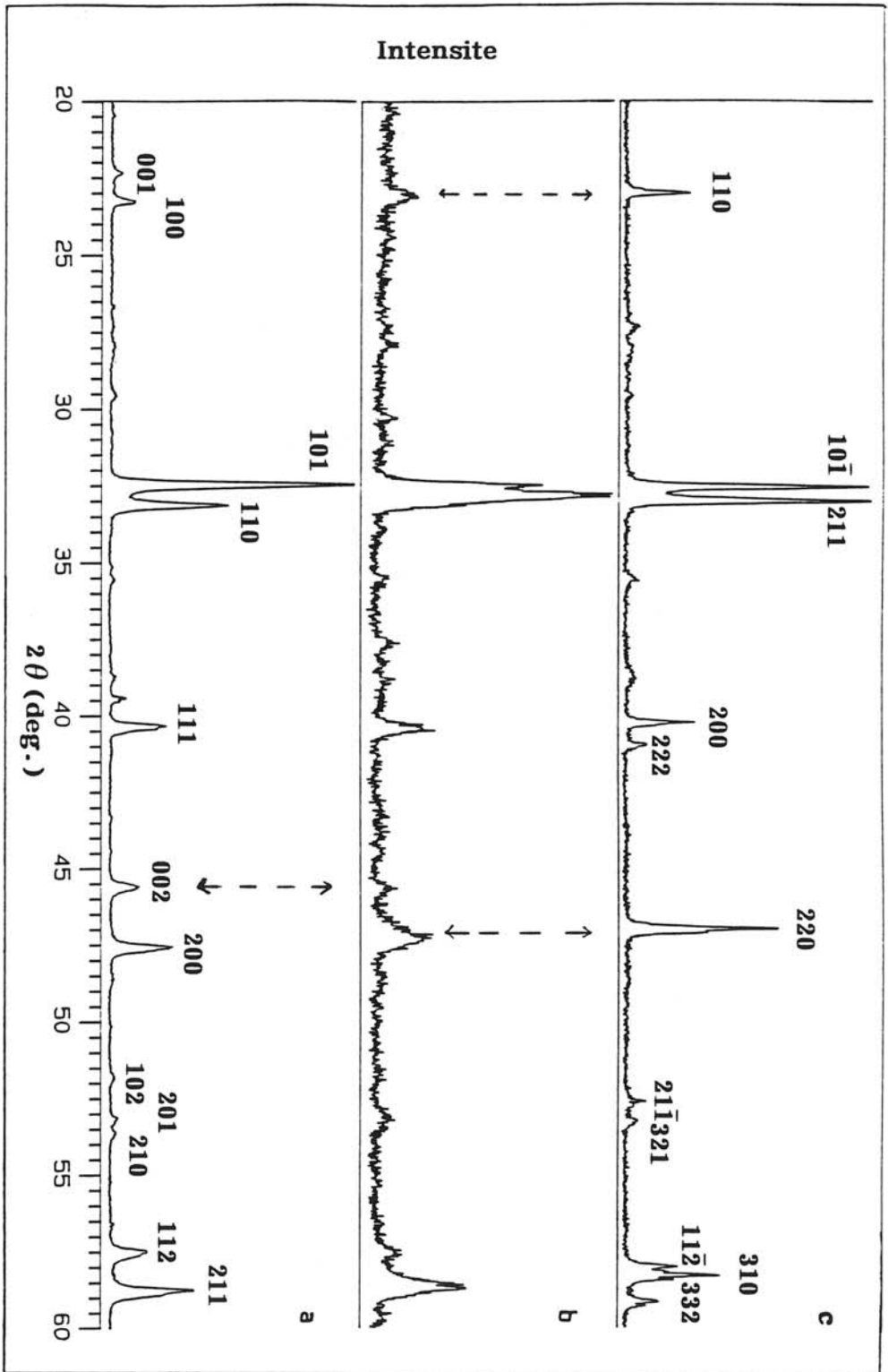


Fig. 22 : Spectres de diffractions des rayons X de  $\text{LaCuO}_3$  :

- a) phase quadratique préparée directement à 2 GPa (avec  $\text{KClO}_3$ ),
- b) produit obtenu lors du traitement de la phase quadratique à 7 GPa, 1100°C, 20min.
- c) phase rhomboédrique préparée directement à 7 GPa (avec  $\text{KClO}_3$ ).

d'oxygène. A titre d'exemple, un essai sous une pression de 7 GPa à 1200°C a donné comme résultat une phase monoclinique, caractérisée par une non-stoechiométrie importante, le tube étant fissuré.

Ceci montre bien la difficulté de telles manipulations. Afin d'éviter cette éventuelle perte d'oxygène, nous avons ajouté autour du tube de platine (Fig. 23) du  $\text{KClO}_3$  afin de provoquer une pression d'oxygène autour du tube. Pour les mêmes conditions expérimentales (7 GPa, 1100°C), nous avons observé une transformation partielle du même ordre que le résultat donné à la figure 22.

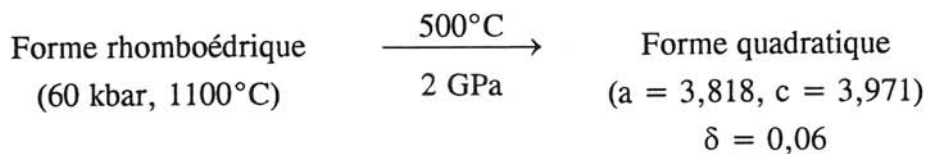
Ce phénomène pourrait également s'expliquer par un effet de cinétique. La cinétique de synthèse serait rapide, alors que celle de la transformation de la phase quadratique à celle rhomboédrique serait lente.

### III.3.2. De la forme rhomboédrique à la forme quadratique

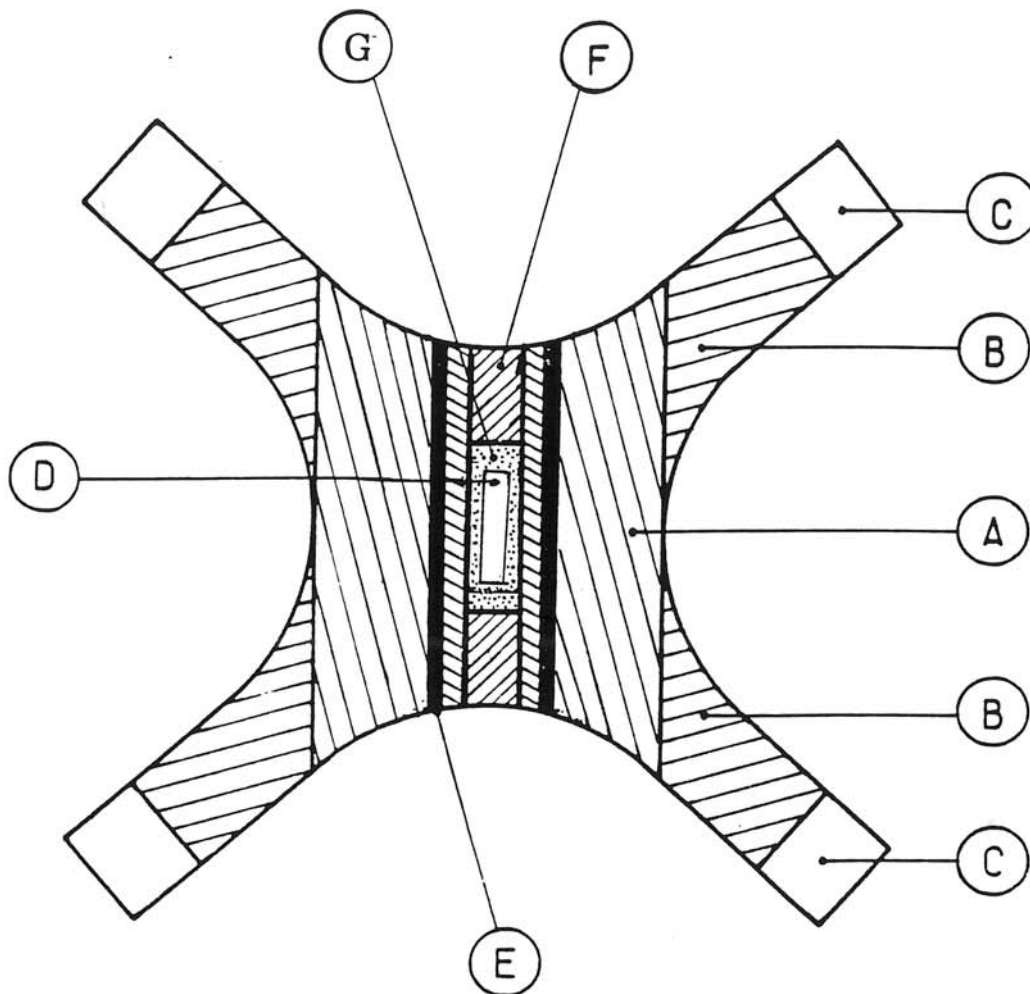
Du fait de l'existence de la symétrie quadratique dans un domaine stoechiométrique et non-stoechiométrique ( $0 \leq \delta \leq 0,2$ ), la transformation rhomboédrique  $\rightarrow$  quadratique peut se révéler facilitée par une éventuelle perte d'oxygène.

Un traitement thermique de l'ordre de 300°C à l'air aboutit à la réduction de la phase rhomboédrique en une phase quadratique de type Bringley, avec  $\delta \approx 0,25$ . La phase quadratique annoncée par Webb et al. [54-57] n'a pas été observée lors des diverses réductions thermiques.

Une transformation forme rhomboédrique  $\rightarrow$  forme quadratique sous pression (sans apport d' $\text{O}_2$  par l'intermédiaire de  $\text{KClO}_3$ ) a pu être observée :



Les conditions expérimentales (notamment la pression) étant peu élevées (2 GPa, 500°C), on peut admettre être en milieu hermétique. En effet, les paramètres trouvés pour la forme quadratique sont ceux d'une phase correspondant à  $\delta = 0$ . Le dosage de ce matériau par le sel de Mohr conduit à  $\delta \approx 0,06 \pm 0,05$ . Etant donné l'imprécision d'un tel dosage (notamment liée à la faible quantité d'oxyde,  $m \approx 15$  mg), nous pouvons donc admettre être en présence de la phase stoechiométrique.



- Ⓐ Corps cylindrique en pyrophyllite
- Ⓑ Joints en pyrophyllite
- Ⓒ Joints de téflon
- Ⓓ Capsule de platine
- Ⓔ Microfour
- Ⓕ Couches protectrices d'oxyde de lanthane
- Ⓖ Chlorate de potassium

Fig. 23: Schéma de la cellule de réaction.



### III.3.3. Conclusion

On peut admettre qu'il existe deux formes structurales pour la perovskite  $\text{LaCuO}_3$  stoechiométrique ( $\delta = 0$ ). Une forme basse pression de symétrie quadratique stable jusqu'à environ 5 GPa ; une forme haute pression de symétrie rhomboédrique pour  $P > 5$  GPa.

La transformation directe de la forme quadratique à celle rhomboédrique n'a pu être totale en raison soit de la diffusion d'oxygène au sein ou hors de la cellule réactionnelle conduisant à la création de lacunes d'oxygène, soit de la cinétique trop lente dans les conditions expérimentales utilisées.

## III.4. CARACTERISATIONS DES PROPRIETES PHYSIQUES DES PHASES $\text{LaCuO}_3$ ( $\delta = 0$ )

### III.4.1. Calcul des structures de bandes par la méthode A.S.W.

Une approche simple du calcul de la structure de bande a été réalisée en collaboration avec Samir Matar, en utilisant la méthode A.S.W. (Augmented Spherical Wave) [66]. L'objectif principal était d'évaluer la modification de cette structure électronique en fonction de la distorsion structurale (quadratique ou rhomboédrique).

#### III.4.1.1. La méthode A.S.W.

Cette méthode est basée sur deux approximations principales.

- Celle de la fonctionnelle de la densité électronique (toutes les propriétés de l'état fondamental sont connues si la densité électronique est connue) et où les effets d'échanges et de corrélations sont décrits par l'approximation de la densité électronique locale [67,68].

- Celle de la sphère atomique A.S.A. : au sein de la maille élémentaire, les atomes La, Cu, O (placés à leurs positions d'équilibre correspondant à la structure de  $\text{LaCuO}_3$ ) sont considérés comme des sphères qui se recouvrent afin que leur volume total soit égal au volume de la maille :

$$\sum_i V_i (\text{sphères}) \leftrightarrow \sum_i (4/3)\pi r^3 = V_{\text{maille}}$$

L'introduction de sphères vides (E.S.) ( $Z = 0$ ) est quelquefois nécessaire pour assurer la compacité. Dans notre cas, aucune sphère vide n'a été introduite du fait de la taille importante de la sphère atomique de La. Enfin notons que le choix du rayon d'une sphère atomique n'étant pas unique, il faut être prudent quant au sens physique des transferts de charges.

La méthode A.S.W. est une méthode autocohérente. Le nombre de points  $k$  nécessaire à la convergence doit être augmenté jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement observé dans les transferts de charges et dans l'énergie totale. Dans ce travail, une version relativiste du programme ASW a été utilisée du fait de la présence du lanthane. Les calculs exécutés pour  $\text{LaCuO}_3$  l'ont été pour des spins non polarisés.

#### III.4.1.1.a. Calcul de la structure de bandes de la phase cubique : paramètres de calcul

La déformation rhomboédrique de  $\text{LaCuO}_3$  correspondant à une faible distorsion du réseau de la maille cubique d'une part, et les octaèdres ( $\text{CuO}_6$ ) étant réguliers [11,59] d'autre part, nous avons utilisé dans le calcul, en première approximation, les paramètres de la phase cubique et les coordonnées atomiques dans le groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  (Tableau XII). Le paramètre  $a$  choisi a été calculé à partir du volume de la maille donné dans la littérature,  $a = \sqrt[3]{V}$  (3,869 Å).

**Tableau XII**  
**Coordonnées réduites des atomes dans la phase  $\text{LaCuO}_3$  cubique**  
**Groupe  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  ( $\text{O}_h^1$ )**

Atomes	Positions atomiques	X	Y	Z
La	1a	0	0	0
Cu	1b	1/2	1/2	1/2
O	3c	1/2	1/2	0
		0	1/2	1/2
		1/2	0	1/2

Des travaux récents ont été réalisés avec des méthodes différentes, soit pour la forme rhomboédrique [69-70], soit par approximation pour celle cubique [71-72].

III.4.1.1.b. Calcul de la structure de bandes de la phase quadratique :  
paramètres de calcul

Cette structure est induite, en particulier, par une légère élongation de l'octaèdre ( $\text{CuO}_6$ ) suivant l'axe c. Le rapport c/a représentant la distorsion de ( $\text{CuO}_6$ ) a été pris égal à 1,0403, valeur donnée par Bringley et al. [22]

Les paramètres cristallographiques sont consignés dans le Tableau XIII.

**Tableau XIII**  
**Coordonnées réduites des atomes pour la phase  $\text{LaCuO}_3$  quadratique**  
**Groupe  $P4/m (C_{4h}^1)$**

Atomes	Positions atomiques	X	Y	Z
Cu	1a	0	0	0
La	1d	1/2	1/2	1/2
O(1)	1b	0	0	1/2
O(2)	2c	1/2 0	0 1/2	0 0

**III.4.1.2. Distribution de charges et densité d'états**

Les charges locales partielles sont données dans le tableau XIV. Pour chaque atome,  $Q_{\text{tot}}$  et  $\Delta Q$  représentant respectivement la charge finale de l'atome et sa différence par rapport à la charge initiale théorique sont donnés.

Les densités d'états (D.O.S.) sont schématisées à la figure 24 pour les divers atomes présents dans le réseau de  $\text{LaCuO}_3$  (La, Cu et O).

III.4.1.2.a. Résultats obtenus pour la phase cubique

Ces résultats (Tableau XIV) nous permettent d'observer des différences de charges  $\Delta Q$  importantes pour le cuivre et l'oxygène. Ce phénomène suggère un fort

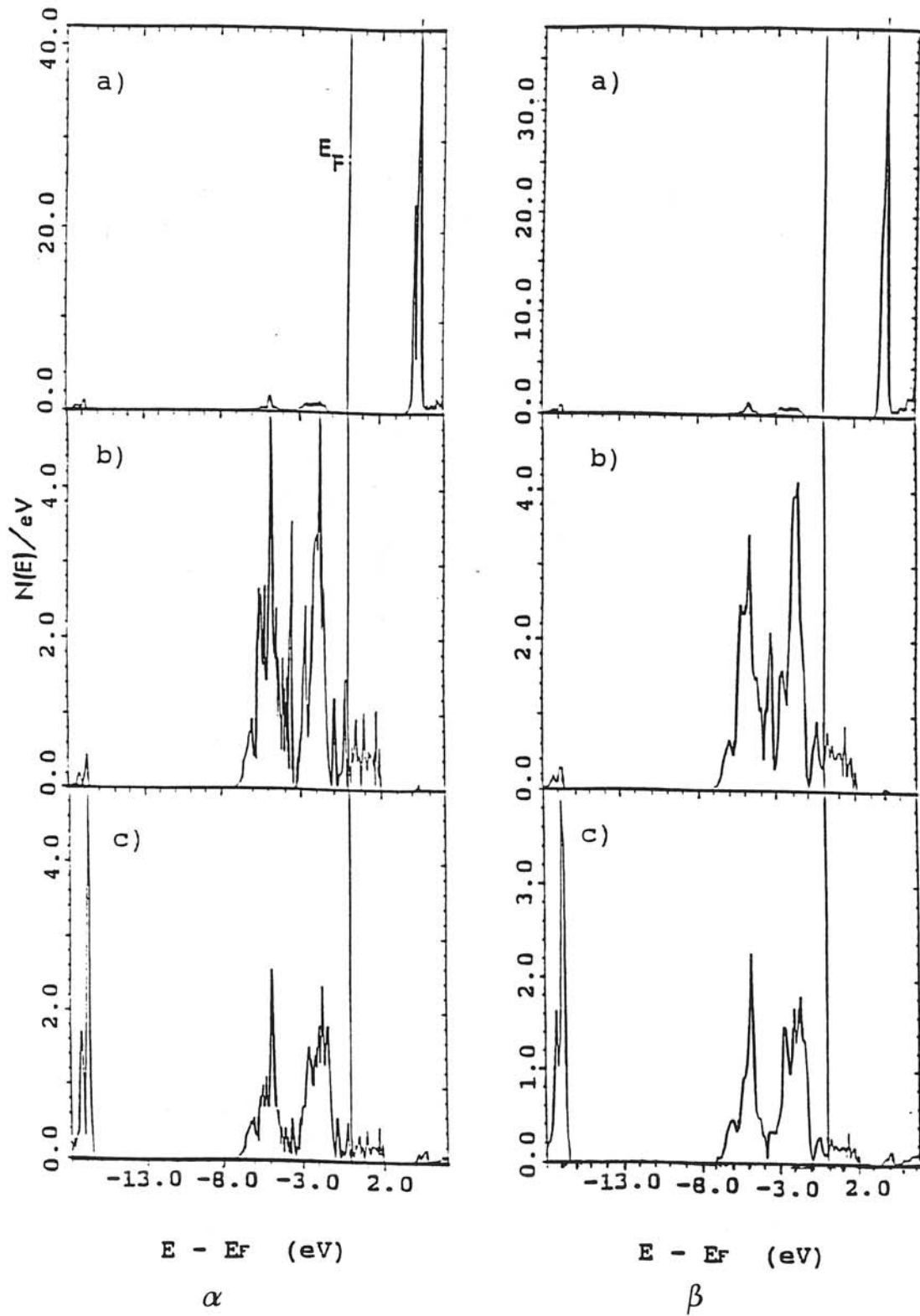


Fig. 24 : Densités d'états de chaque atome La (a), Cu (b) et O (c) pour la perovskite  $\text{LaCuO}_3$  dans le cas d'une symétrie cubique ( $\alpha$ ) et quadratique ( $\beta$ ).

transfert de charges. En effet,  $\Delta Q(\text{Cu})$  est pratiquement trois fois plus importante que  $\Delta Q(\text{O})$ . La charge résultante sur le cuivre est légèrement plus grande que 1,5, ce qui conférerait à cet atome un caractère divalent.

Si nous analysons les densités d'états sur la figure 24 pour le lanthane, nous remarquons qu'elles sont pratiquement nulles au niveau de Fermi. Seuls les sites du cuivre et de l'oxygène présentent au niveau de Fermi des valeurs de D.O.S. (15,5 états/eV). (L'énergie de Fermi se trouve à 7,189 eV).

**Tableau XIV**  
**Charges locales partielles pour  $\text{LaCuO}_3$**

**XIVa -  $\text{LaCuO}_3$  de symétrie cubique**

	$n_s$	$n_p$	$n_d$	$n_f$	$n_g$	$Q_{\text{tot.}}$	$\Delta Q$
La	0,285	0,594	1,161	0,539	0,252	2,831	-0,119
Cu	0,283	0,319	8,781	0,038	-	9,421	-1,579
O	1,833	4,658	0,076	-	-	6,567	+0,567

$$Q_{\text{valence}} = 31,953 / 32,000$$

$$E_F = 0,528 \text{ Ryd.} = 7,189 \text{ eV} ; E_{\text{var.}} = -20725,27236 \text{ Ryd.}$$

**XIVb -  $\text{LaCuO}_3$  de symétrie quadratique**

	$n_s$	$n_p$	$n_d$	$n_f$	$n_g$	$Q_{\text{tot.}}$	$\Delta Q$
La	0,278	0,556	1,125	0,540	0,217	2,716	-0,284
Cu	0,279	0,304	8,823	0,034	-	9,440	-1,559
O	1,852	4,695	0,068	-	-	6,615	+0,615

$$Q_{\text{valence}} = 32,001 / 32,000$$

$$E_F = 0,533 \text{ Ryd.} = 7,243 \text{ eV} ; E_{\text{var.}} = -20725,45710 \text{ Ryd.}$$

### III.4.1.2.b. Résultats obtenus pour la phase quadratique

Des conclusions analogues à celles trouvées pour la phase cubique peuvent être tirées. Les transferts de charges ont également lieu principalement entre le cuivre et l'oxygène, le cuivre présentant aussi dans ce cas là, un caractère divalent.

Les valeurs des densités d'états (D.O.S.) (Fig. 24) non nulles au niveau de Fermi, ne sont observables que pour le cuivre et l'oxygène (16,8 états/eV) (L'énergie de Fermi se trouve à 7,243 eV).

Afin de mieux appréhender la nature des états électroniques traversés par le niveau de Fermi, une analyse plus fine au travers du calcul de structure de bandes d'énergie était nécessaire.

### **III.4.1.3. Calcul de la structure de bande de $\text{LaCuO}_3$**

#### III.4.1.3.a. Cas de la phase cubique

Les bandes d'énergie dans les zones de Brillouin sont représentées à la figure 25. Elles sont en accord comme les D.O.S. avec celles très récemment trouvées par Takegahara [71], en utilisant la méthode A.P.W..

Les bandes d'énergie concernant le lanthane sont situées bien au-dessus de l'énergie de Fermi ( $E_F$ ).

En ce qui concerne les bandes au voisinage de  $E_F$ , si nous partons du point  $\Gamma$  où se trouve le maximum de symétrie (où les bandes sont toutes dégénérées) vers le point M (Direction  $\Sigma$ ), on compte quatorze bandes. Elles peuvent se décomposer en 3, 5, 3 et 3 composantes. C'est-à-dire que 5 proviennent des états du cuivre (bandes issues des orbitales d) et que les 3x3 autres proviennent des états de l'oxygène (états 2p).

On peut de plus, constater un mélange de certains états du cuivre et de l'oxygène en dessous de  $E_F$  et le long des directions  $\Gamma...M$  et  $\Gamma...R$  (des directions  $\Sigma$  et  $\Lambda$ ). Notons que seules deux bandes du groupe des trois premières provenant des orbitales de l'oxygène traversent le niveau de Fermi. Aucun état du cuivre ne le traverse. Les autres états de l'oxygène sont plus bas en énergie et semblent contribuer peu aux liaisons avec le cuivre.

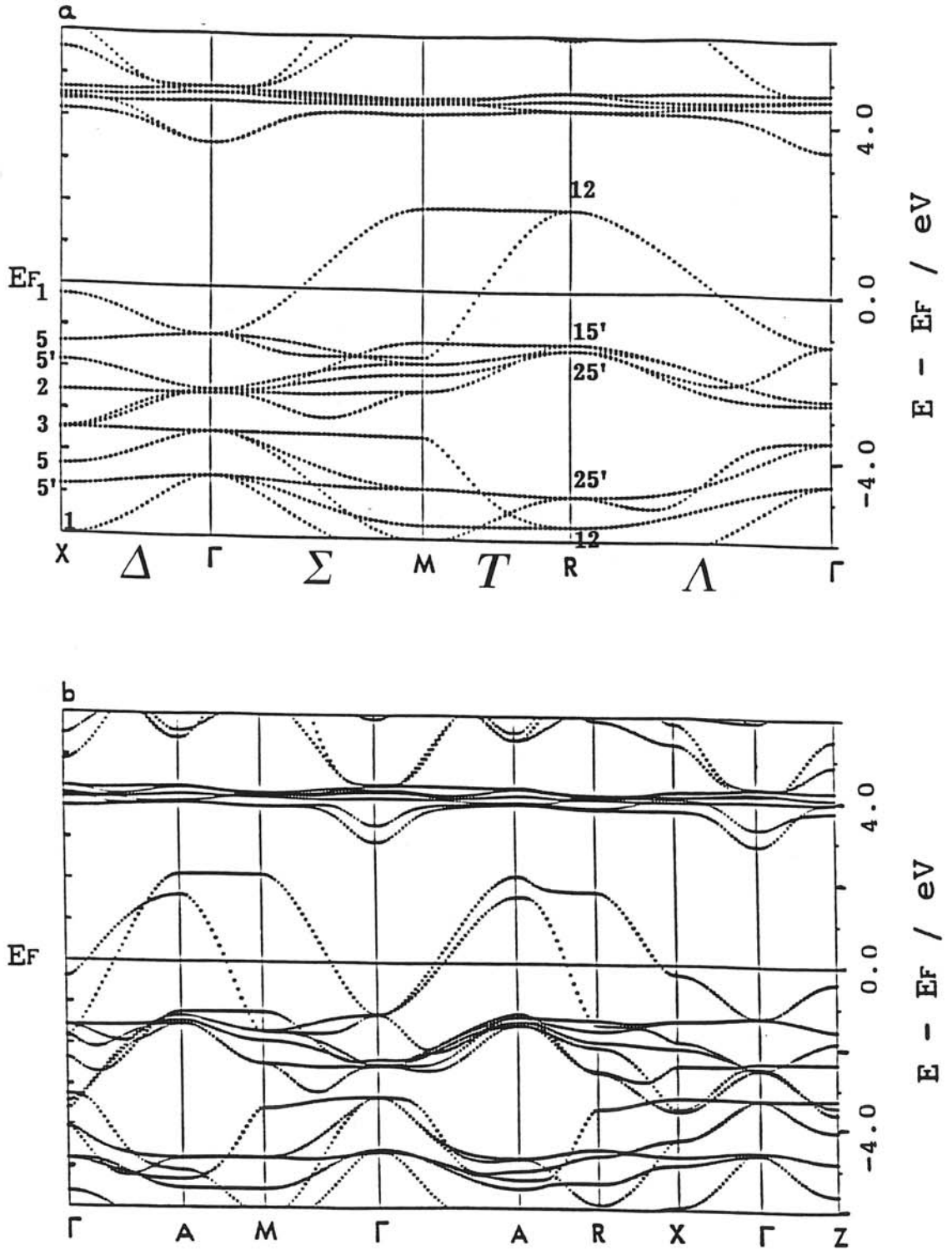


Fig. 25 : Diagramme de bandes de  $\text{LaCuO}_3$  dans la première zone de Brillouin pour une symétrie cubique (a) et une symétrie quadratique (b).

### III.4.1.3.b. Cas de la phase quadratique

Les bandes d'énergie dans les zones de Brillouin sont représentées à la figure 25.

Les bandes d'énergie du lanthane sont situées bien au-dessus du niveau de Fermi ( $E_F$ ).

La structure de bande de la forme quadratique dans ce cas est plus compliquée que celle de la forme cubique, surtout au niveau de Fermi, la zone de Brillouin du quadratique simple étant plus compliquée que celle du cubique simple.  $E_F$  est traversé, en effet, par un nombre plus important de bandes. Ceci est à rapprocher de la valeur de D.O.S. plus importante trouvée pour  $\text{LaCuO}_3$  quadratique (16,8 états/eV) que cubique (15,5 états/eV).

Les mélanges de bandes de cuivre et de l'oxygène que l'on voit par exemple le long des directions  $\Gamma \dots A$  et  $A \dots R$  sont aussi plus complexes. Mais le même nombre de bandes issues de  $\Gamma$  est observé ( $14 = 3+5+3+3$ ), comme dans le cas de la phase cubique.

### **III.4.1.4. Discussion**

Cette première approche nous permet de constater que, pour les deux symétries, les transferts de charges se font en majorité entre les états du cuivre et ceux de l'oxygène. Il y a très peu de mélange entre les états du lanthane et les autres. Ce fait est renforcé par les résultats des D.O.S.. Le lanthane ne joue aucun rôle au niveau de la structure électronique du matériau, sauf bien sûr une influence d'ordre stérique au niveau de la structure.

Le rôle de l'oxygène est mis en évidence au travers des structures de bandes où nous observons que seuls certains états de l'oxygène traversent le niveau de Fermi.

Les résultats des calculs pour  $\text{LaCuO}_3$  suggèrent pour le cuivre un caractère divalent à l'opposé du caractère trivalent auquel on s'attend. Des travaux récents par X.A.N.E.S. ont également mentionné un caractère divalent au sein de la phase  $\text{LaCuO}_3$  rhomboédrique [73]. Ce phénomène impliquerait des trous électroniques sur l'oxygène. Un tel phénomène est tout à fait explicable sur le plan de la liaison chimique, si l'on considère que la position du cuivre dans la première série



des éléments de transition et son degré d'oxydation élevé (+III) induit une covalence très importante de la liaison Cu(III)-O. Dans le cas de la forme quadratique, du fait de la distorsion locale de l'octaèdre ( $\text{CuO}_6$ ), le transfert électronique de l'oxygène vers le cuivre devrait être amplifié dans le plan  $xOy$  et réduit selon l'axe  $Oz$ .

Il faut souligner que cette étude n'est qu'une simple approche. Une analyse plus complète nécessiterait un traitement plus complexe et surtout un calcul de la surface de Fermi.

### III.4.2. Etude de la conductivité électrique

Pour les échantillons préparés sous très hautes pressions d'oxygène au sein d'un équipement de type "belt", les mesures sont faites sur des poudres compactées à froid (140 MPa), un frittage à haute température en l'absence de pression d'oxygène entraînant alors une sous-stoechiométrie anionique. Le frittage à haute température avec pression d'oxygène issu de la décomposition de  $\text{KClO}_3$  conduirait à la présence de  $\text{KCl}$ . Les échantillons issus de la pression gazeuse peuvent, en revanche, être frittés dans les mêmes conditions de synthèse que la poudre.

#### III.4.2.1. $\text{LaCuO}_3$ de structure quadratique

Les résultats présentés à la figure 26 montrent le comportement électrique de 300 K à 5 K d'une phase quadratique stoechiométrique préparée à 4 GPa, (compactée à froid) d'une part, et d'autre part d'une phase quadratique non-stoechiométrique élaborée sous 48 MPa et frittée.

Le comportement électrique global des deux phases est identique et reflète un comportement proche d'un semi-conducteur.

La résistivité à température ambiante est beaucoup plus importante pour la phase stoechiométrique que pour celle où  $\delta$  est différent de 0 (Tableau XV).

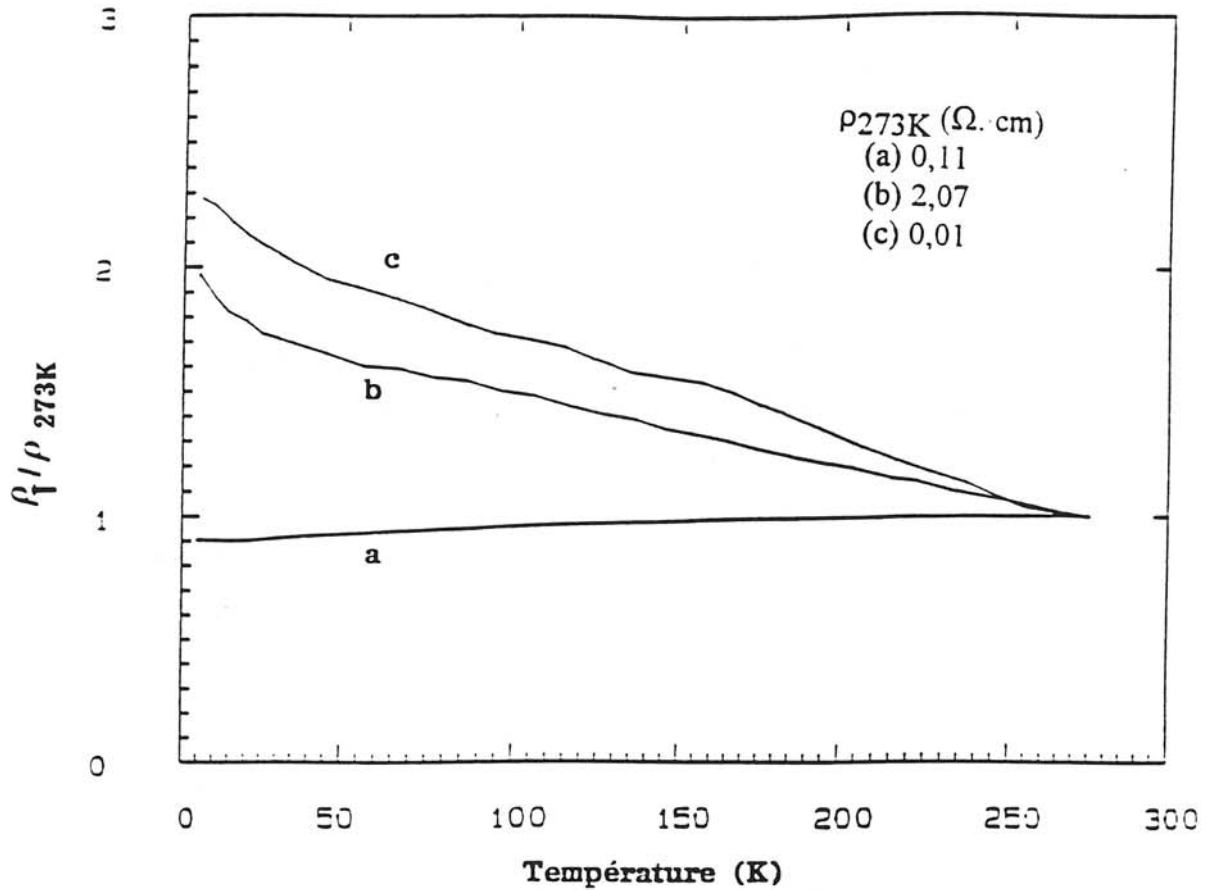


Fig. 26 : Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 273K pour  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  de symétrie rhomboédrique (7GPa,  $\delta = 0$ ) (a), quadratique (4GPa,  $\delta = 0$ ) (b), quadratique non stoechiométrique (48 MPa,  $\delta \neq 0$ ) (c).

**Tableau XV**  
**Valeurs des résistivités  $\rho$  en fonction du taux de lacunes anioniques.**

Pression	$\delta$	$\rho_{290K}$ ( $\Omega.cm$ )	$\rho = f(T)$
30 MPa	0,25	0,012	Métallique avec comportement légèrement S.C
4 GPa	$\approx 0$	2,1	Métallique avec comportement légèrement S.C.
Bringley	0,14	0,001	Métallique

#### III.4.2.2. $LaCuO_3$ de symétrie rhomboédrique

La diminution de la valeur de la résistivité lorsque la température diminue (Fig. 26), est caractéristique d'un comportement métallique.

#### III.4.2.3. Comparaison du comportement électrique des deux phases $LaCuO_3$

La différence de comportement électrique observée peut être attribuée notamment à la structure locale.

Dans le cas de  $LaCuO_3$  quadratique, la légère élongation de l'octaèdre ( $CuO_6$ ) reflète une certaine localisation électronique qui serait en accord avec le comportement semi-conducteur observé. Bringley et al. [21-23] avait mentionné pour  $LaCuO_{3-\delta}$  quadratique, mais non-stoechiométrique, un caractère métallique. Un essai de frittage au sein d'un équipement de type "belt" sans apport d'oxygène ( $T \approx 700^\circ C$ ) d'une pastille constituée initialement de la phase stoechiométrique  $LaCuO_{3,0}$  a conduit à un comportement métallique. Ce résultat souligne d'une part la faible stabilité thermique de  $LaCuO_{3,0}$  quadratique, et d'autre part l'importance des joints de grains sur la conductivité si l'on compare le comportement de  $LaCuO_{3-\delta}$  fritté à très hautes pression et température, et celui de  $LaCuO_{3-\delta}$  préparé à 48 MPa.

Le caractère métallique de  $LaCuO_{3,0}$  rhomboédrique, déjà observé par Demazeau et al. en 1972 [7,10,11], confirme l'environnement structural isotrope du

cuivre au sein du réseau et la forte covalence de la liaison Cu(III)-O ( $\overline{[\text{Cu} - \text{O}]}$  (phase rhomboédrique) = 1,951 Å [59] ;  $\overline{\text{Cu} - \text{O}}$  (phase quadratique) = 1,935 [21]).

### III.4.3. Etude magnétique de LaCuO<sub>3</sub>

Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été réalisées de 4,2 à 300 K. Les valeurs expérimentales ont été corrigées de la contribution magnétique du creuset, ainsi que du diamagnétisme des ions présents dans le réseau.

#### III.4.3.1. La phase LaCuO<sub>3</sub> de symétrie rhomboédrique

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire est donnée à la figure 27. Elle est caractéristique d'un comportement de type paramagnétisme de Pauli. Ce résultat est en accord avec le comportement métallique observé lors de l'étude des propriétés électriques.

Goodenough, Mott et al. [10] ont déjà étudié le comportement magnétique de cette phase jusqu'à 77 K et ont proposé pour modèle une délocalisation des électrons  $e_g$  dans une bande à demi remplie  $\sigma^*$ .

#### III.4.3.2. La phase LaCuO<sub>3</sub> de symétrie quadratique

##### III.4.3.2.a. La phase quadratique stoechiométrique

Le comportement de l'inverse de la susceptibilité de la phase préparée à 4 GPa est voisin de celui de la phase rhomboédrique. En outre, aucune composante ferromagnétique n'a été détectée (Fig. 27).

A température ambiante, pour LaCuO<sub>3,0</sub> ( $\delta = 0$ ), la valeur de la susceptibilité magnétique est plus importante pour la phase quadratique que pour la phase rhomboédrique. Ce comportement est en accord avec la localisation électronique liée à la faible élongation de l'octaèdre (CuO<sub>6</sub>)

##### III.4.3.2.b. La phase quadratique non-stoechiométrique

La courbe donnant l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température (Fig. 27), révèle l'influence d'une très faible composante

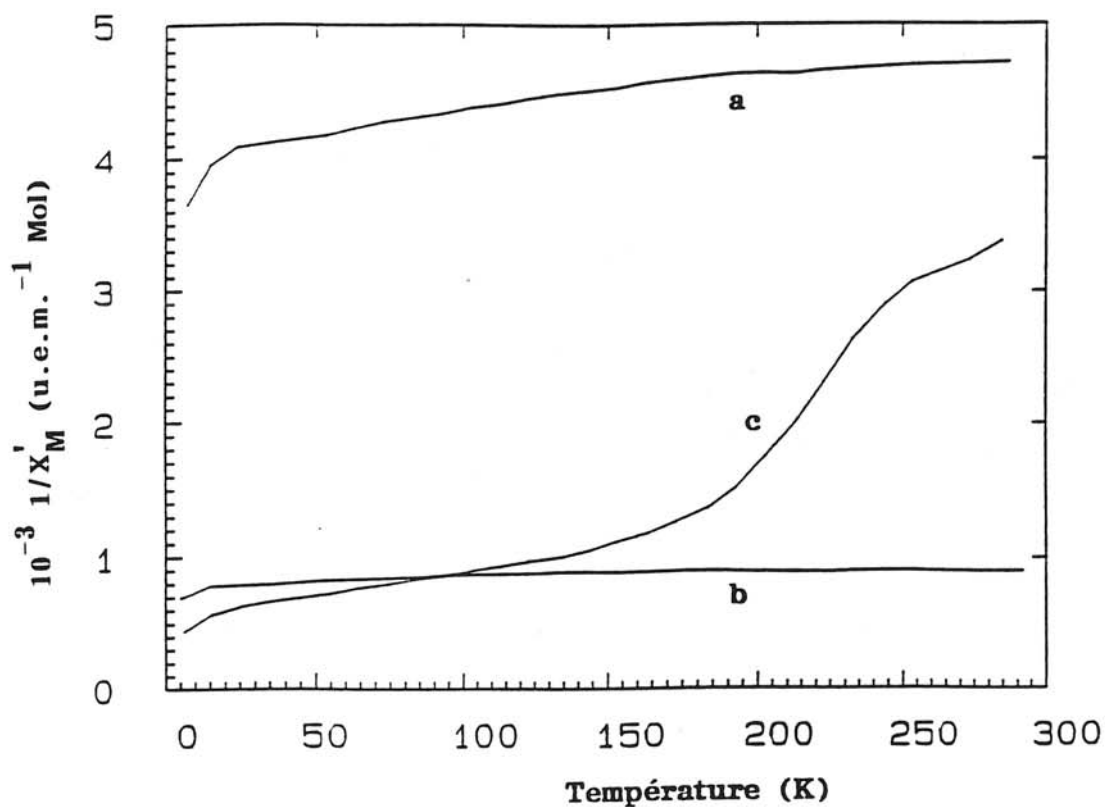


Fig. 27 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  de symétrie rhomboédrique (7 GPa,  $\delta = 0$ ) (a) ; quadratique (4 GPa,  $\delta = 0$ ) (b) et quadratique (48 MPa,  $\delta \neq 0$ ) (c).

ferromagnétique au sein de ce matériau. Ce ferromagnétisme a déjà été observé par Bringley et al. pour des composés quadratiques non-stoechiométriques. Lorsque  $\delta$  augmentait la valeur de la composante ferromagnétique diminuait pour devenir nulle lorsque la structure devenait monoclinique.

Ces auteurs expliquaient ce comportement par la grande dilution du cuivre +II dans la matrice, lorsque  $\delta \geq 0$ , pouvant induire des couplages ferromagnétiques. Lorsque le taux de cuivre II augmente, les couplages antiferromagnétiques du cuivre II redeviennent prépondérants.

### III.4.4. Mesures par R.P.E. des phases $\text{LaCuO}_3$

#### III.4.4.1. Etude de la phase $\text{LaCuO}_3$ rhomboédrique

La R.P.E. est une technique concernant les électrons libres (à spins non appariés). Lorsqu'un matériau tel que  $\text{LaCuO}_3$  rhomboédrique présente un comportement métallique dû à une forte délocalisation électronique ( $\text{Cu(III)} : t_{2g}^6 \sigma^{*2}$ ), aucun signal R.P.E. ne peut être observé.

#### III.4.4.2. Etudes des phases $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ quadratiques

Mehran et al. ont étudiés les phases  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique par R.P.E. pour des taux de non-stoechiométrie en oxygène  $\delta$  différents [74,75]. Le signal R.P.E. observé aux températures les plus élevées, a été attribué au cuivre (II), au sein d'un site octaédrique distordu (allongé suivant la direction Oz).

Les valeurs de  $g$  (mesurées à la moitié de la distance pic à pic du signal) issues des spectres R.P.E. sont regroupées à la figure 28. La variation thermique de  $g$  est importante ( $g$  diminue lorsque la température augmente). De plus, à température peu élevée, les signaux sont caractérisés par une largeur de raie excessive [74,75].

Pour différentes valeurs de  $\delta$ , l'évolution de  $g$  en fonction de la température demeure identique, mais décalée en température. En effet, ces auteurs ont observés que :

- pour  $\delta < 0,03$ , les courbes d'évolution thermique de  $g$  sont déplacées vers de plus basses températures (Fig. 28).

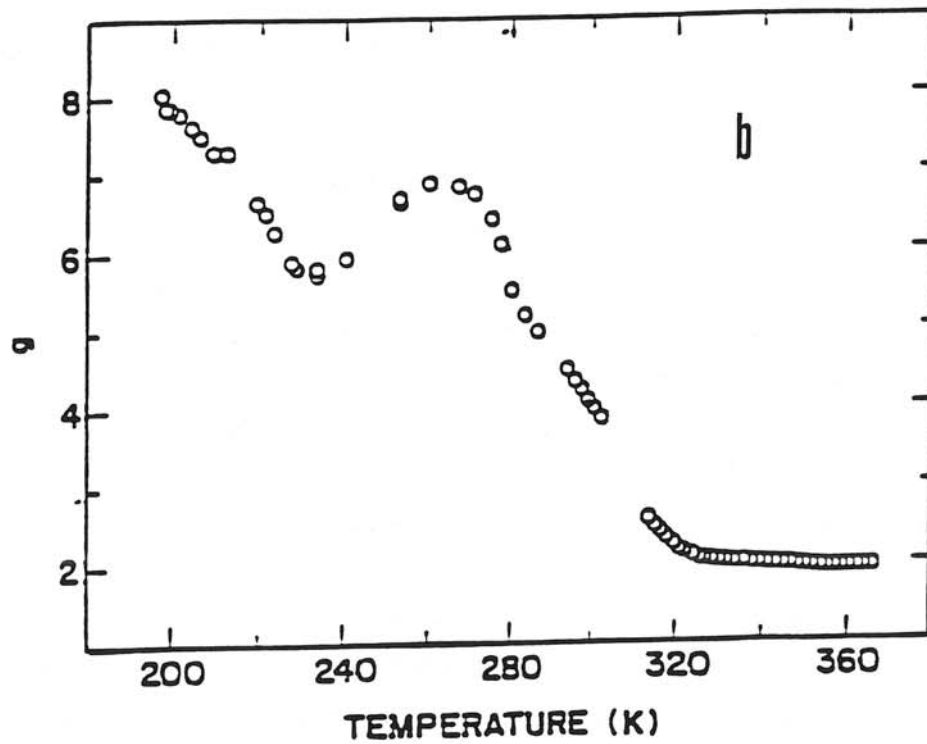
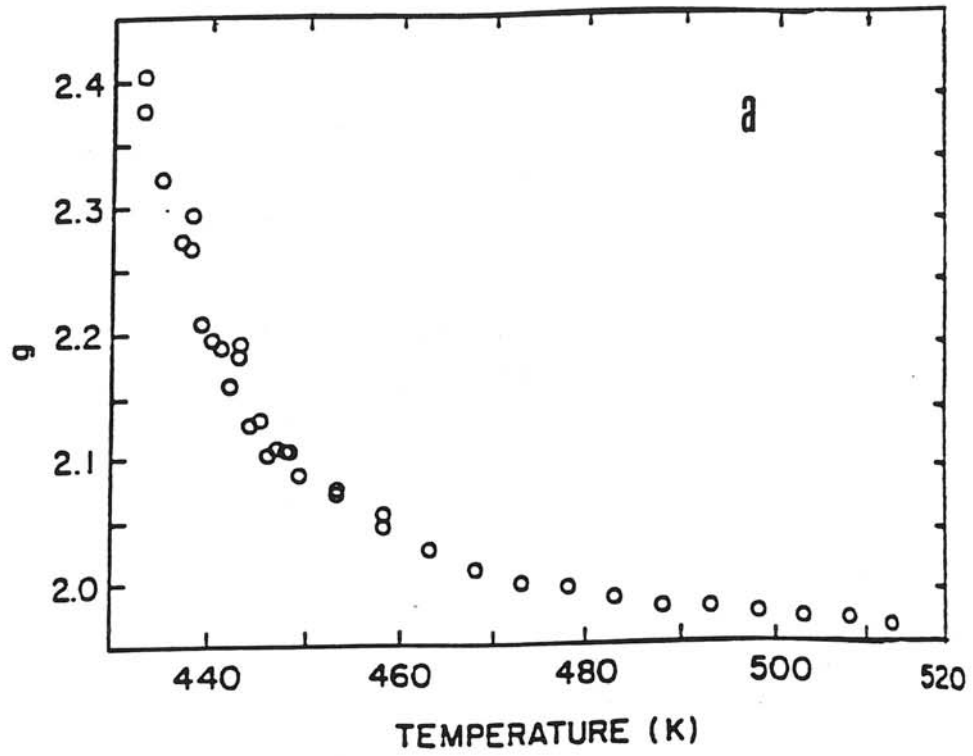


Fig. 28 : Evolution thermique de la valeur du paramètre  $g$  du cuivre II dans  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  pour  $\delta = 0,03$  (a) et  $\delta = 0,001$  (b) selon Mehran et al [74,75].

- pour  $\delta > 0,03$ , elles sont transposées vers de plus hautes températures [74].

Afin de vérifier cette évolution de  $g$  et la stoechiométrie de nos échantillons, nous avons entrepris une analyse par R.P.E. de :

- 1)  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $\delta \approx 0,20$ ) quadratique (48 MPa, 900°C),
- 2)  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $\delta \approx 0$ ) quadratique (2 GPa < P < 5 GPa, 1100°C).

1) Pour notre produit non-stoechiométrique, le signal à température ambiante est caractéristique d'un signal du cuivre (II) dans un site octaédrique allongé (Fig. 29). Les valeurs de  $g$  sont les suivantes :  $g_{\parallel} \approx 2,62$ ,  $g_{\perp} \approx 1,91$  avec

$$\bar{g} \approx 1/3g_{\parallel} + 2/3g_{\perp} \approx 2,15.$$

2) Deux types de signal R.P.E. ont été observés pour les échantillons stoechiométriques

- pour l'échantillon synthétisé à 2 GPa, le signal est très faible, excluant pratiquement la présence de cuivre (II),

- pour les échantillons synthétisés pour  $3 \text{ GPa} \leq P \leq 5 \text{ GPa}$ , un signal analogue dans les trois cas a été obtenu (Fig. 29). Ce signal asymétrique est caractérisé par un  $g \approx 2,3$ .

Les  $g_{\parallel}$  et  $g_{\perp}$  mesurés pour notre échantillon  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $\delta \approx 0,20$ ) sont en accord avec les valeurs trouvées par Mehran et al., mais ceci dès la température ambiante. Cela peut indiquer que nous sommes en présence des mêmes espèces [Cu(II)], mais avec une concentration différente dans l'échantillon. En effet, le taux de cuivre II est de 40 % dans notre cas, au lieu de 6 % et 0,2 % pour les travaux de Mehran et al. [74,75]. Mais, d'après ces auteurs, la température de résonance devrait être supérieure à 513 K. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par la localisation électronique induite par les lacunes d'oxygène. Mehran et al. ont étudié de faibles valeurs de  $\delta$  ( $\delta \leq 0,03$ ).

Dans le cas des échantillons synthétisés sous de très hautes pressions, la valeur de  $g$  est aussi trouvée pour une température plus basse que prévu par Mehran et al. [74,75] (Fig. 28). Par analogie, nos composés devraient alors avoir un taux de lacune  $\delta$  voisin de 0,001, ce qui est équivalent à un composé stoechiométrique.



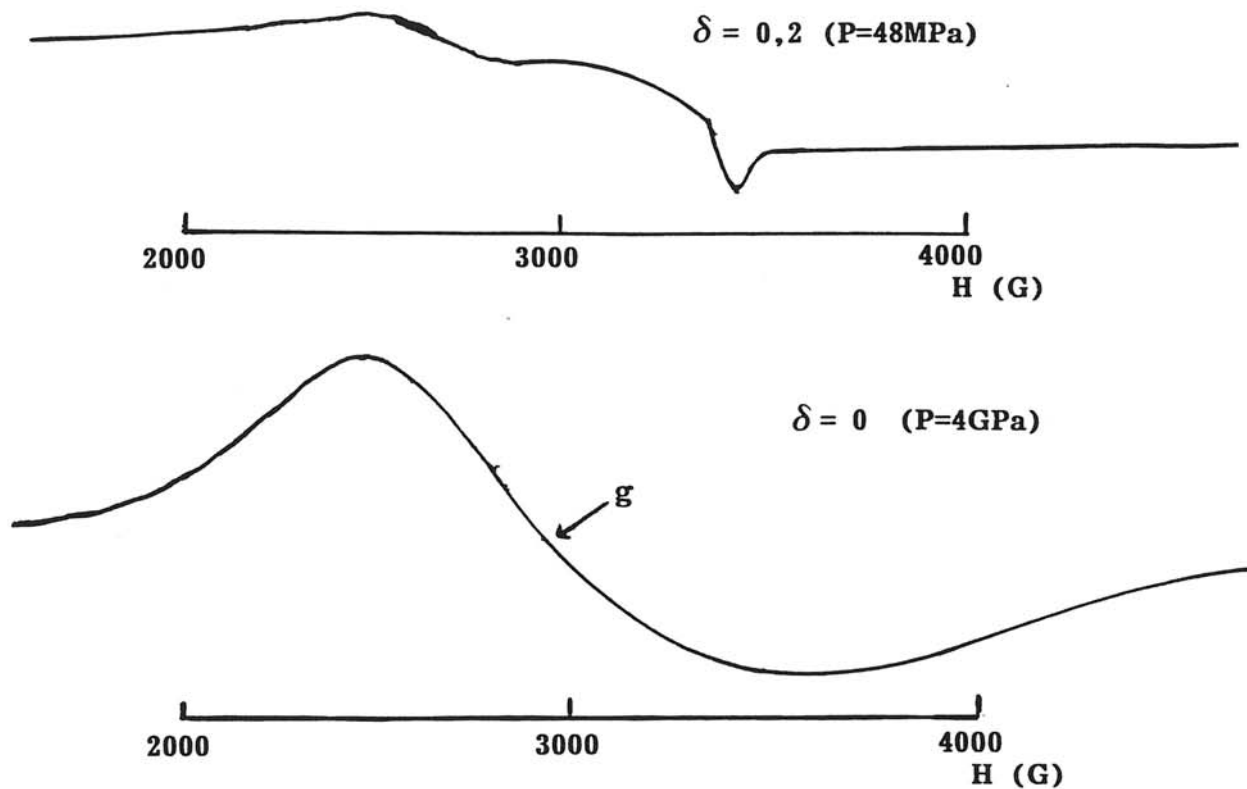


Fig. 29 : Evolution des spectres RPE à température ambiante pour  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  quadratique en fonction de  $\delta$ .

### III.5. CONCLUSION

L'étude, complémentaire à celle de Bringley et al., effectuée sur le composé  $\text{LaCuO}_3$ , nous a permis de définir avec plus de précision le domaine de stabilité de la phase quadratique (jusqu'à 5 GPa), ainsi que de vérifier l'hypothèse de l'existence d'une forme basse pression (symétrie quadratique) et d'une forme haute pression (symétrie rhomboédrique) de la perovskite  $\text{LaCuO}_3$  stoechiométrique. La transformation structurale directe de la symétrie quadratique à la symétrie rhomboédrique semble nécessiter, du fait de problèmes cinétiques, des conditions expérimentales plus élevées.

Les caractérisations physiques montrent que  $\text{LaCuO}_3$  sous ces deux formes adopte un comportement de type paramagnétisme de Pauli. Cependant, les mesures électriques rendent compte d'une variation de la localisation électrique due à une faible élévation des octaèdres dans  $\text{LaCuO}_3$  de symétrie quadratique. En effet, un comportement légèrement semi-conducteur est constaté alors que  $\text{LaCuO}_3$  rhomboédrique est conducteur métallique.

Les résultats R.P.E. soulèvent un certain nombre de questions, seule une étude étendue à des composés présentant un plus grand nombre de taux de lacunes anioniques  $\delta$  permettrait d'y répondre.

**CHAPITRE IV****STABILISATION DES VALENCES MIXTES  
Cu(II)/Cu(III) ET Cu(III)/Cu(IV)  
AU SEIN DU RESEAU PEROVSKITE  
DE  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$**

LaCuO<sub>3</sub> peut donc, selon les conditions de pression, présenter deux types structuraux : quadratique (P < 5 GPa) et rhomboédrique (P > 5 GPa). Au sein d'une structure de type perovskite, la taille du cation en coordinence 12 joue un rôle essentiel sur la distorsion structurale du réseau. Le remplacement de La(III) par Sr(II) de taille plus importante ( $r_{\text{La(III)}} = 1,36 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sr(II)}} = 1,44 \text{ \AA}$ ) [12] pouvait donc présenter deux intérêts :

- l'influence du taux de substitution x du strontium sur les domaines de stabilité des différentes phases lacunaires en oxygène La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>3-δ</sub>,
- le rôle d'un élément alcalino-terreux sur la stabilisation formelle du cuivre (IV) dans le cas des composés stoechiométriques La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>3</sub>.

Une telle valence mixte Cu(IV)/Cu(III) a été récemment mise en évidence par Lobo et al. au sein d'un oxyde Sr<sub>2</sub>CuO<sub>4-δ</sub>, de structure dérivée du type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>, et obtenu par traitement sous une pression moyenne d'oxygène (16 MPa) de Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> [76,77].

#### **IV.1. ROLE DU STRONTIUM SUR LA STABILISATION DES PHASES NON-STOECHIOMETRIQUES EN OXYGENE DE FORMULE GENERALE La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>3-δ</sub>**

Comme il a été montré au Chapitre II, le réseau de LaCuO<sub>3</sub> est susceptible de présenter des lacunes d'oxygène. Ces phases, de formule LaCuO<sub>3-δ</sub>, ont été mises en évidence par Bringley et al. [21-23]. Leur structure varie de la symétrie quadratique à celle monoclinique, puis orthorhombique lorsque la valeur de δ croît.

Le remplacement partiel du lanthane par le strontium est susceptible de jouer deux rôles essentiels.

D'un point de vue stérique, l'accroissement de la taille moyenne du cation en coordinence 12 devrait conduire à une modification des domaines de stabilité des phases non-stoechiométriques en oxygène en fonction de δ.

Sur le plan chimique, l'insertion dans le réseau d'un élément alcalino-terreux plus basique, tel que le strontium, est susceptible de faciliter la stabilisation de la valeur mixte Cu(III)/Cu(IV) et, donc de réduire la non-stoechiométrie en oxygène.

### **IV.1.1. Influence des conditions de synthèse sur la structure des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$**

#### **IV.1.1.1. Elaboration des précurseurs**

La méthode développée pour la préparation de  $\text{LaCuO}_3$  a été mise en oeuvre (Cf. Chapitre III). L'introduction de nitrate de strontium lors de la préparation du gel initial ne perturbe pas l'élaboration du précurseur amorphe. Ce dernier est ensuite calciné à une température voisine de  $600^\circ\text{C}$ .

#### **IV.1.1.2. Influence de la valeur de la pression d'oxygène sur la structure de la phase obtenue**

Le produit initial utilisé est celui résultant de la calcination à  $600^\circ\text{C}$ .

- Son traitement à pression atmosphérique à une température de  $950^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, conduit à la formation d'une phase unique pour  $0,20 \leq x \leq 0,25$ . Celle-ci, de symétrie quadratique ( $P4/mbm$ ), est isotype de celle mentionnée par Murayama et al.[44-45] et caractérisée par diffraction de neutrons par ER-Rakho, Michel et Raveau [46] (Fig. 30).

Les paramètres de la maille cristalline comparés à ceux des phases décrites antérieurement sont donnés au Tableau XVI.

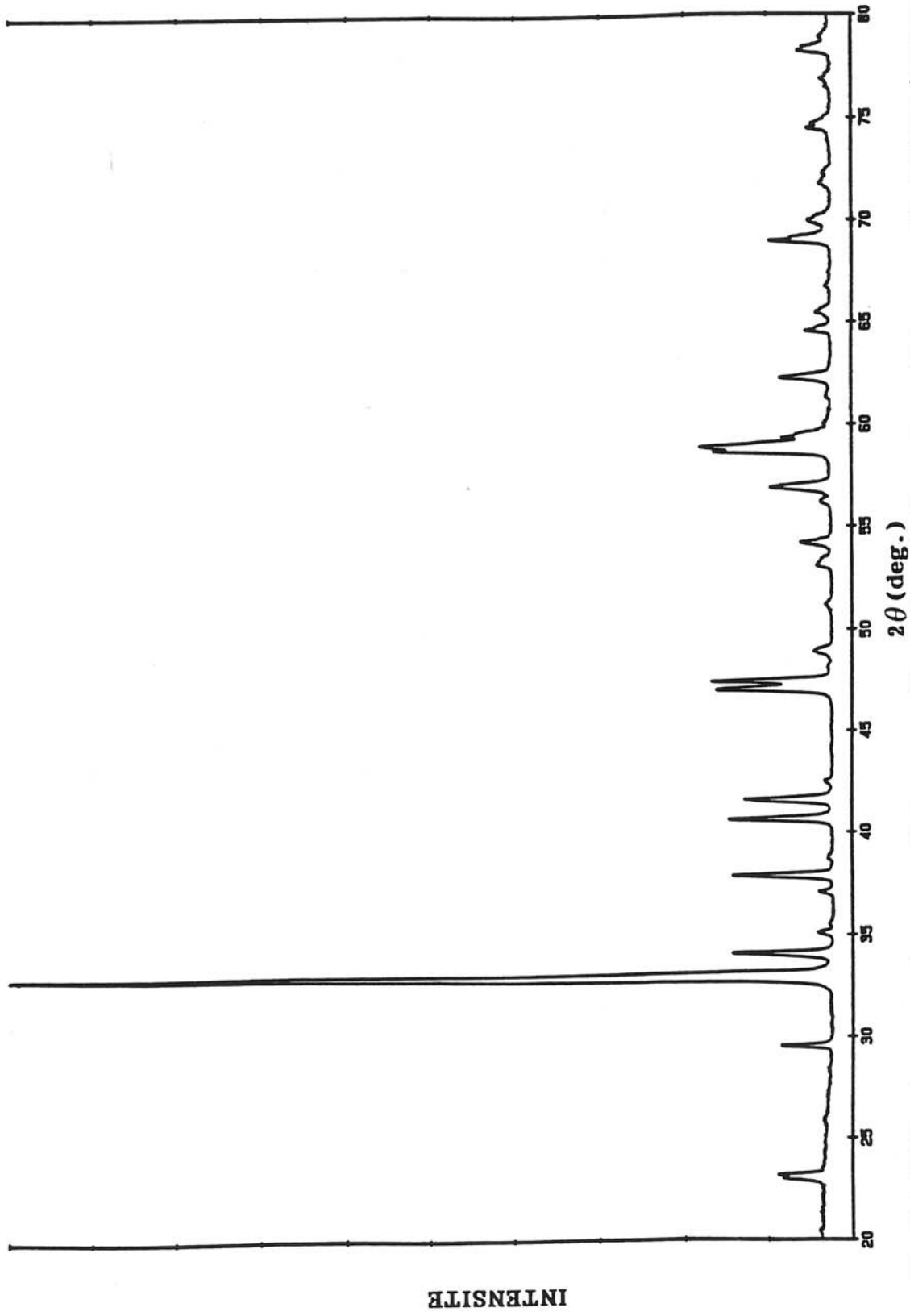


Fig. 30 : Diffractogramme des rayons X du composé  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_{2,53}$  de symétrie quadratique (phase isotype de celle citée par ER. Rakho [46]).

**Tableau XVI**  
**Paramètres de la maille cristalline selon les conditions de synthèse**  
**des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique**

Taux de strontium x	a (Å) ± 0,004	c (Å) ± 0,003	Taux de lacunes $\delta \pm 0,02$	% $\text{Cu}^{\text{III}}$ ± 4%	Conditions de synthèse T(°C) P
0,20 ER-Rakho et al.	10,846	3,863	0,52	16	1000 air
0,20 Murayama et al.	10,849	3,863	0,49	22	1000 air
0,20	10,845	3,856	0,48	24	950 air
0,24 ER-Rakho et al.	10,825	3,863	0,54	16	1000 air
0,25 Murayama et al.	10,830	3,862	0,48	29	1000 air
0,25	10,801	3,849	0,47	32	950 air
0,25	10,811	3,852	0,48	29	600; 250 MPa
0,25	10,814	3,851	0,47	32	900; 48 MPa

- Le même précurseur soumis à 900°C à une pression d'oxygène gaz comprise entre 40 et 50 MPa (400-500 bar) pendant 48 à 72 heures, conduit à la formation d'un matériau monophasé. Sa symétrie est monoclinique lorsque le taux de strontium varie de  $x = 0,05$  à  $x = 0,15$ . Cette phase monoclinique est isotype (Fig. 31) de celle décrite par Bringley et al. dans le cas de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  pour  $0,20 \leq \delta \leq 0,40$ . Pour un taux de strontium supérieur ( $0,20 \leq x \leq 0,25$ ), la symétrie quadratique citée ci-dessus, est de nouveau observée dans ce domaine de pressions sans diminution visible de la non-stoechiométrie (Tableau XVI).

Le Tableau XVII donne les paramètres de la maille cristalline de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  monoclinique pour diverses valeurs de x.

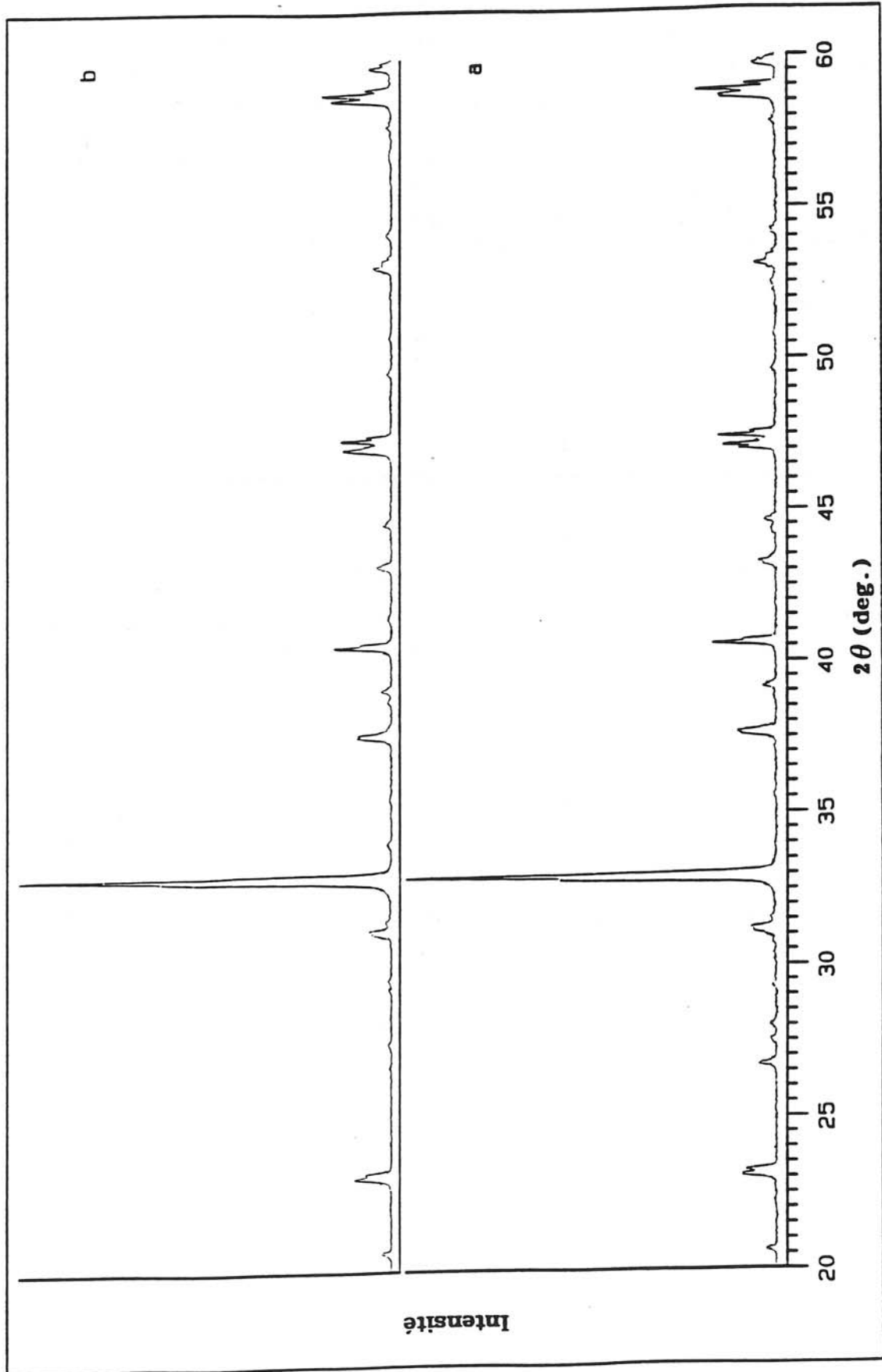


Fig. 31 : Diffractogrammes des rayons X des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  monocliniques pour les compositions  $x = 0,05$  (a) et  $x = 0,10$  (b).



Tableau XVII

Paramètres de maille cristalline et pourcentage de cuivre (III) présent pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie monoclinique obtenues pour les conditions expérimentales :  $P = 40 \text{ MPa}$  et  $T = 900^\circ\text{C}$

x	a (Å) $\pm 0,002$	b (Å) $\pm 0,001$	c (Å) $\pm 0,002$	$\beta$ ( $^\circ$ ) $\pm 0,02^\circ$	% Cu(III) $\pm 4 \%$	Ecart à la stoech. $\delta \pm 0,02$
0 selon Bringley [22]	8,629	3,831	8,651	90,21	34	0,33
0,05	8,628	3,827	8,649	90,16	33	0,36
0,10	8,620	3,834	8,635	90,06	38	0,31

- Afin d'étudier la possibilité de former des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  moins lacunaires en oxygène, le précurseur a été soumis à un traitement sous très hautes pressions d'oxygène ( $2 \leq P \leq 5 \text{ GPa}$ ) et à une température d'environ  $1100^\circ\text{C}$  au sein d'un dispositif de type "belt". L'oxygène provient - comme décrit au chapitre III - de la décomposition "in situ" du chlorate de potassium intimement mélangé aux réactifs initiaux.

Dans ces conditions expérimentales, l'analyse radiocristallographique du produit final, obtenu après trempe en température, montre l'existence d'une phase unique dans le domaine de composition  $0 \leq x \leq 0,15$  avec  $P = 3 \text{ GPa}$ .

Celle-ci est isotype de la phase quadratique trouvée par Bringley et al, dans le cas de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,20$ ). La figure 32 permet de mettre en évidence cette isotypie.

Les paramètres de la maille quadratique sont répertoriés au Tableau XVIII pour diverses compositions.

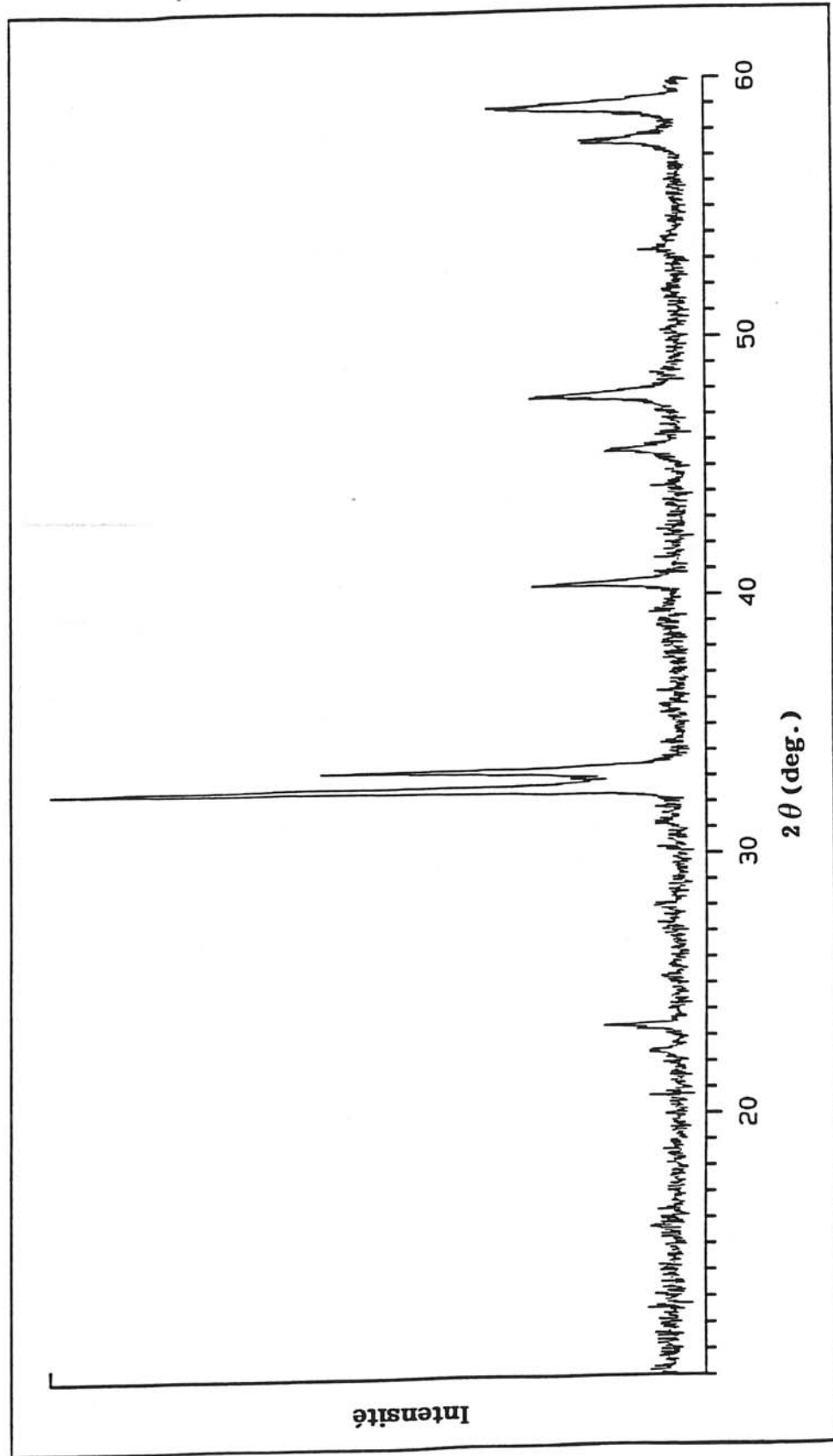


Fig. 32 : Diffractogramme des rayons X du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique (phase isotype de celle citée par Bringley et al. [22]).

**Tableau XVIII**  
**Paramètres cristallins et compositions chimiques des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique décrite par Bringley et al**

Pression (GPa)	Taux de strontium X	Paramètres de maille		Volume de la maille V/Z ( $\text{Å}^3$ )	Ecart à la stoech. $\delta$ $\pm 0,02$	% Cu(III) $\pm 4\%$
		a $\pm 0,002$ ( $\text{Å}$ )	c $\pm 0,002$ ( $\text{Å}$ )			
3	0	3,815	3,973	57,82	$\approx 0$	$\approx 100$
	0,05	3,815	3,956	57,58		
	0,10	3,805	3,966	57,42	0,08	94
	0,15	3,818	3,951	57,59		
3	0,10	3,805	3,966	57,42	0,08	94
4	0,10	3,813	3,976	57,80		

#### IV.1.2. Etude de l'évolution des propriétés physiques des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ en fonction de leur symétrie

##### IV.1.2.1. Etude du comportement magnétique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$

Les susceptibilités magnétiques, mesurées à l'aide d'un susceptomètre, ont été corrigées du diamagnétisme des ions présents dans le réseau.

→ La variation de  $\chi_M^{-1}$  pour la phase quadratique observée pour les plus fortes valeurs de x ( $x = 0,25$ ) et de  $\delta$  (0,48) est donnée à la figure 33. L'allure de la courbe, comparable à celle obtenue pour des phases non substituées au strontium, suggère un comportement paramagnétique de Pauli.

→ La figure 34 représente l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de deux oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de structure monoclinique ( $x_1 = 0,05$  ;  $\delta_1 = 0,36$  et  $x_2 = 0,10$  ;  $\delta_2 = 0,31$ ).

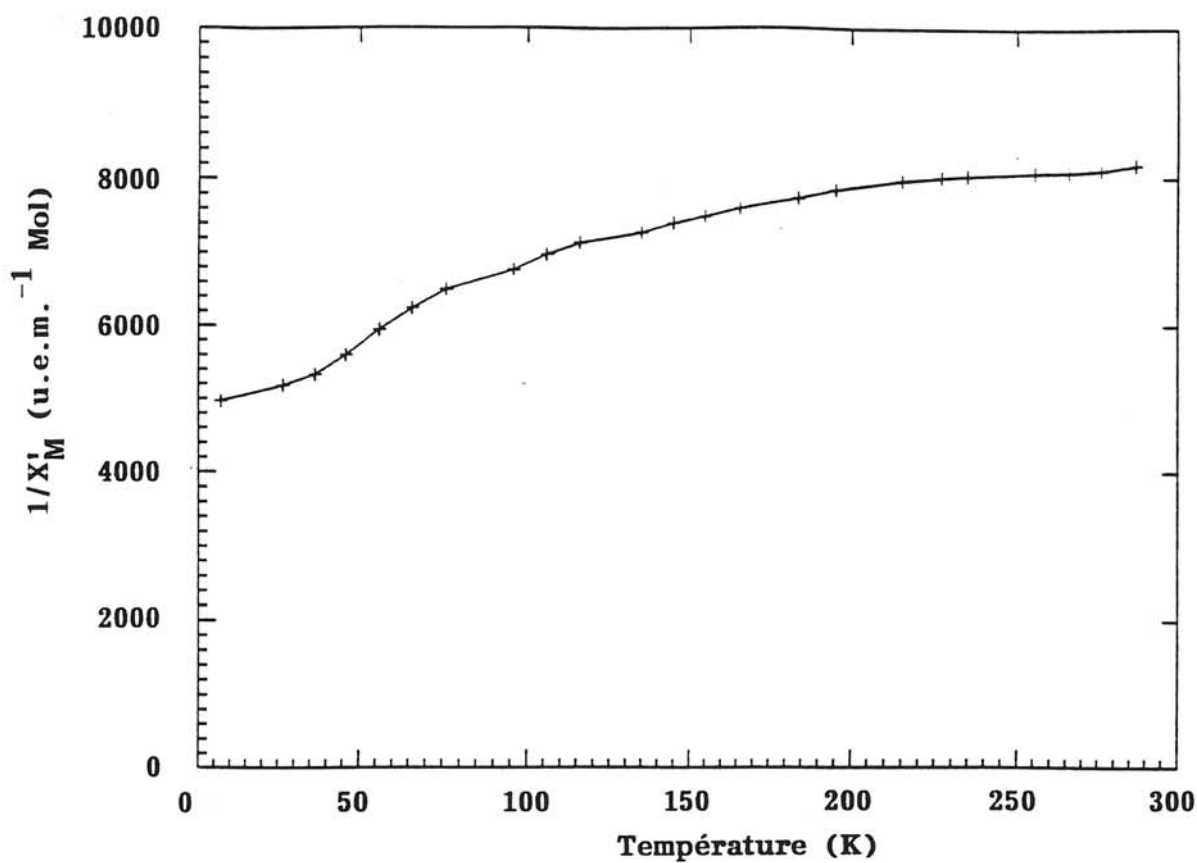


Fig. 33 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) du composé  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_{2,53}$  de symétrie quadratique (phase isotype de celle citée par ER. Rakho [46]).

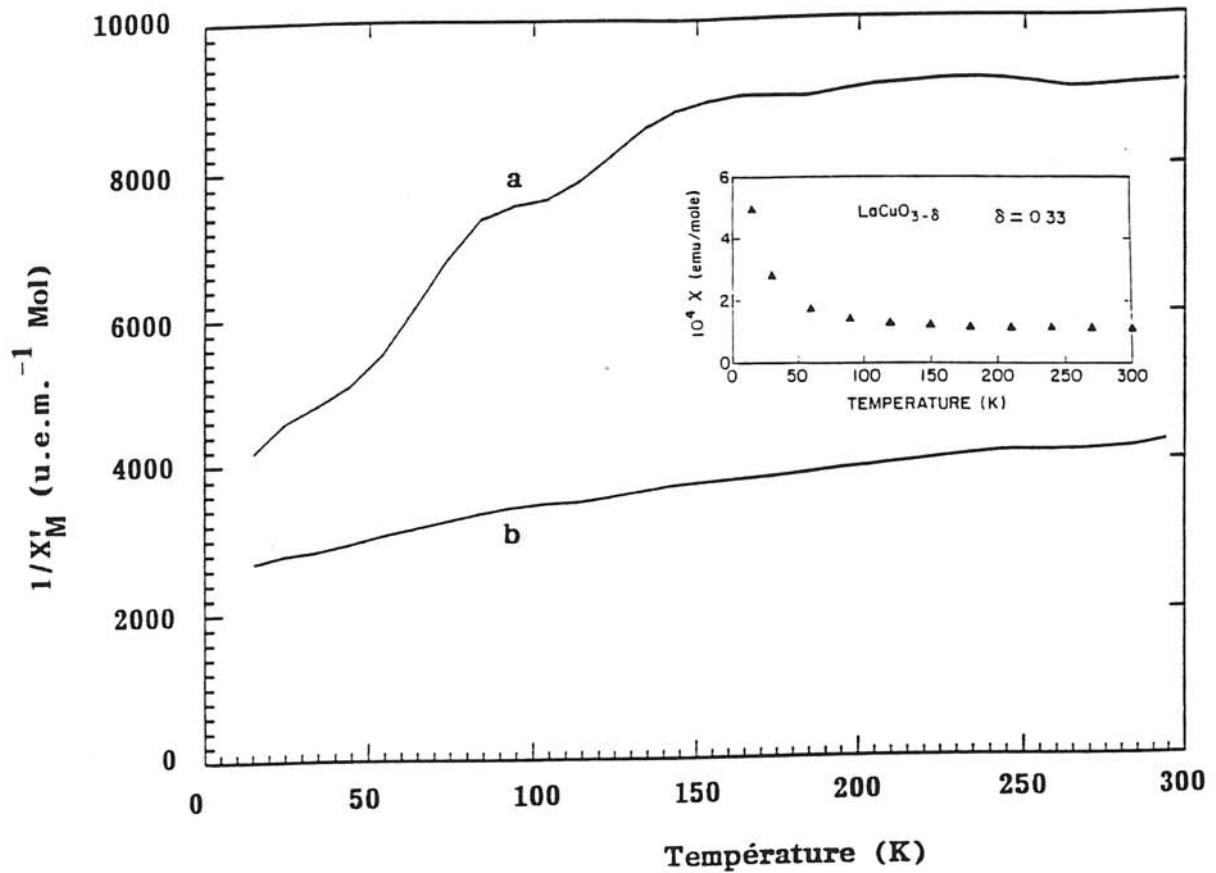


Fig. 34 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  monocliniques pour les compositions  $x = 0,05$  ( $\delta \approx 0,36$ ) (a) et  $x = 0,10$  ( $\delta \approx 0,31$ ) (b). En cartouche est représentée la susceptibilité molaire de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,33$ ) d'après Bringley et al [23].

La valeur de  $\chi'_M$  est faible ( $\chi'_M \approx 1,1 \cdot 10^{-4}$  uem/mole pour  $x = 0,05$  et  $\chi'_M \approx 2,4 \cdot 10^{-4}$  uem/mole pour  $x = 0,10$ ). On observe cependant un accroissement de  $\chi'_M$  lorsque la quantité de strontium augmente dans le réseau.

→ Dans le cas des phases de symétrie quadratique, les courbes  $\chi'^{-1}_M = f(T)$  sont consignées à la figure 35 pour différentes valeurs de  $x$  (0,05 ; 0,10 ; 0,15). Elles sont comparées aux courbes  $\chi'^{-1}_M = f(T)$  pour  $x = 0$  avec  $\delta \approx 0$  et  $\delta \approx 0,20$ .

L'insertion de strontium dans le réseau modifie l'allure de la courbe magnétique. A basse température ( $T < 70$  K), on observe un accroissement de  $\chi'_M$  alors qu'à plus haute température, sa variation thermique est faible. Elle semble d'ailleurs d'autant plus faible que  $x$  s'accroît et que  $\delta$  diminue, la variation de  $\chi'^{-1}_M = f(T)$  étant du même ordre pour  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $\delta \approx 0$ ) et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  ( $\delta \approx 0,20$ ). Aucune composante ferromagnétique n'est décelable à l'inverse de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ .

Ce comportement pourrait s'expliquer pour un taux de lacunes d'oxygène comparable, par un élargissement de la bande  $\sigma^*$  due à la diminution de la distorsion structurale du réseau avec  $x$ , ou par l'augmentation du taux de cuivre (III) présent dans le réseau pour  $\delta$  décroissant.

D'un point de vue général, le comportement magnétique des phases substituées au strontium est proche de celui des phases non substituées. Le rôle principal du strontium semble d'origine stérique (diminution de la distorsion structurale), bien que le caractère plus basique de cet élément comparé à celui du lanthane conduit à faciliter la stabilisation de Cu(III) et donc à réduire le taux de lacunes d'oxygène.

#### IV.1.2.2. Etude du comportement électrique des phases

##### $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$

Les mesures électriques ont été réalisées par la méthode des quatre points sur des pastilles compactées à froid (140 MPa), afin d'éviter la perte éventuelle d'oxygène pour les phases quadratiques. Seules les pastilles des échantillons de symétrie monoclinique ont pu être frittées dans les mêmes conditions expérimentales que lors de la synthèse du matériau.

Les figures 36, 37 et 38 représentent respectivement le comportement électrique en fonction de la température des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  avec respectivement la symétrie quadratique, monoclinique et quadratique (type Bringley).

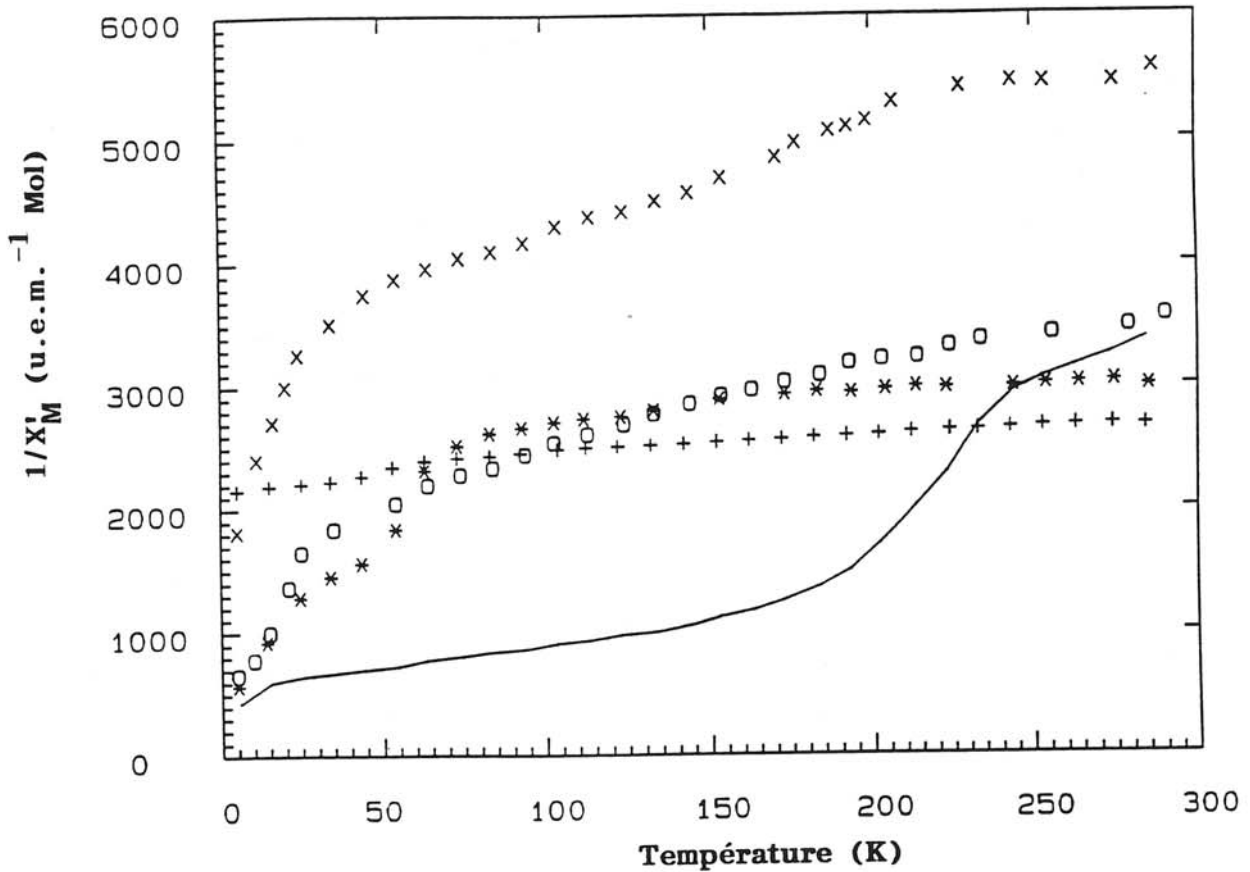


Fig. 35 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  quadratique (isotype à celle citée par Bringley et al. [22]) pour quatre compositions peu lacunaires en oxygène obtenues à 3 GPa et une très lacunaire en oxygène obtenue à 48 MPa ( $\delta \approx 0,20$ ):

P = 3 GPa :  $x = 0$  (+)                       $x = 0,10$  (O)

$x = 0,05$  (x) et  $x = 0,15$  (\*)

P = 48 MPa :  $x = 0$  (trait plein).

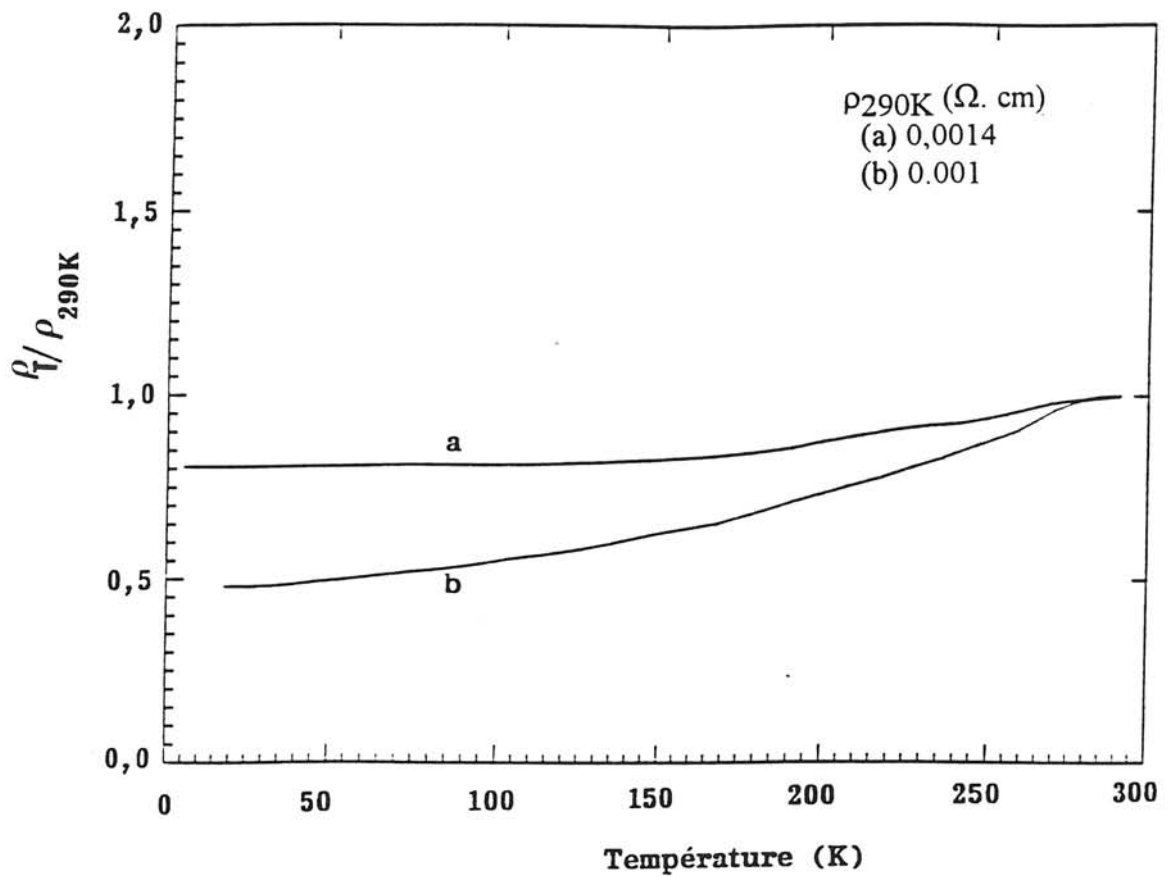


Fig. 36 : Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,47$ ) quadratique (isotype de celle citée par ER-Rakho [46]) pour deux compositions différentes  $x = 0,20$  (a) et  $x = 0,25$  (b).



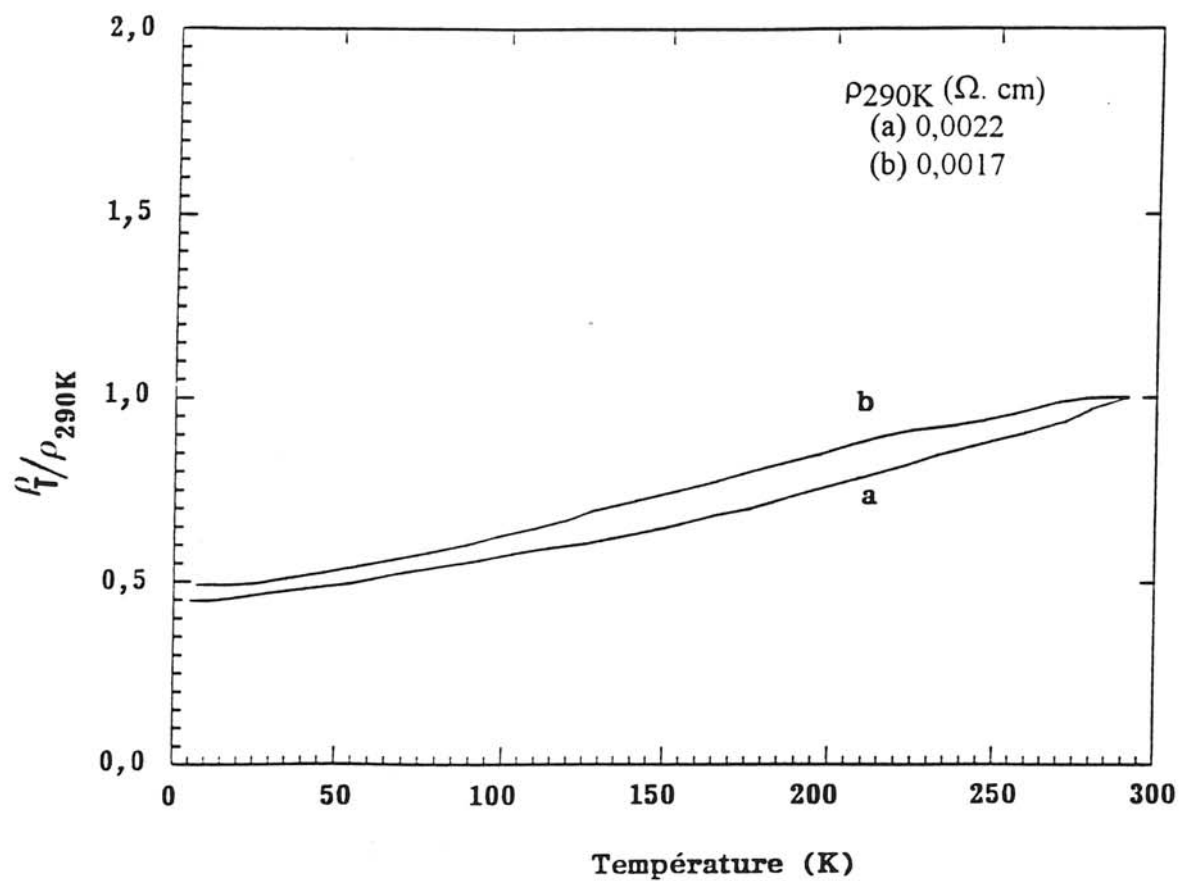


Fig. 37 : Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  monoclinique pour les compositions  $x = 0,05$  (a) et  $0,10$  (b).

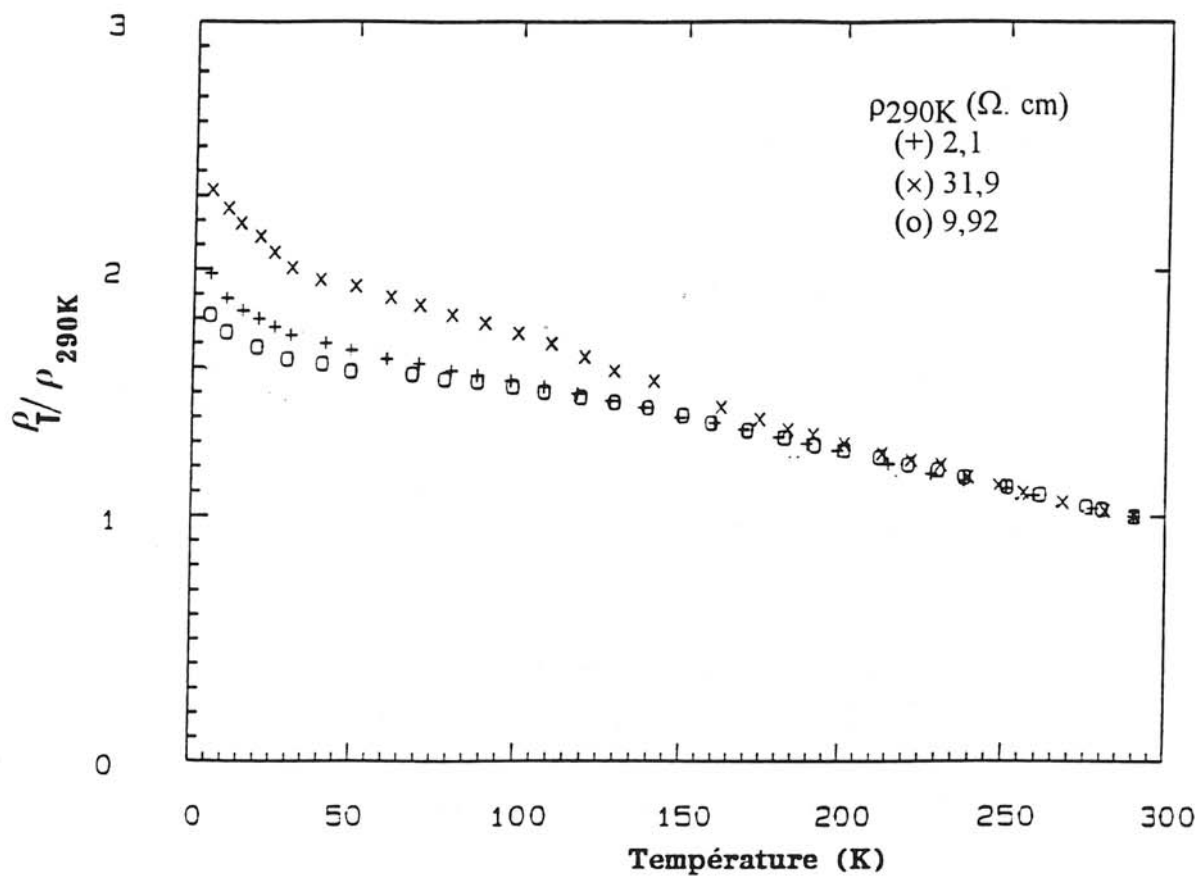


Fig. 38 : Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  quadratique pour les compositions  $x = 0$  (+) ; 0,05 (x) ; 0,10 (o) synthétisés à 3 GPa.

Les phases quadratiques observées pour les valeurs importantes du taux de substitution ( $x = 0,20$  et  $0,25$ ) (Fig. 36), ainsi que les phases monocliniques (Fig. 37) ( $x = 0,05$  et  $0,10$ ), isotypes de celles mentionnées par Bringley et al., montrent un comportement métallique. En revanche, celles de symétrie quadratique (isotypes de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  avec  $0 \leq \delta \leq 0,20$ ) (Fig. 38) présentent un comportement semi-conducteur. Le taux de lacunes d'oxygène dans le réseau, semble jouer un rôle important sur les propriétés électriques.

Cette évolution du comportement électrique est identique à celle observée pour  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  (monoclinique : conducteur ; quadratique : semi-conducteur [22,23]). La seule variante concerne le comportement électrique des phases les plus déficientes en oxygène. En effet, l'introduction d'un fort taux de strontium ( $x \geq 0,20$ ) stabilise une phase de symétrie quadratique (P4/mbm) au lieu d'orthorhombique, caractérisée par un comportement métallique (et non isolant). Ce phénomène (augmentation du comportement métallique) semble se vérifier aussi pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  ( $0 < x \leq 0,15$ ), avec une légère diminution du caractère semi-conducteur. Cette évolution est cependant contrebalancée par l'existence des lacunes d'oxygène qui entraîne une localisation électronique.

## IV.2. ETUDE DES PHASES $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ STOECHIOMETRIQUES EN OXYGENE

### IV.2.1. Synthèse des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$

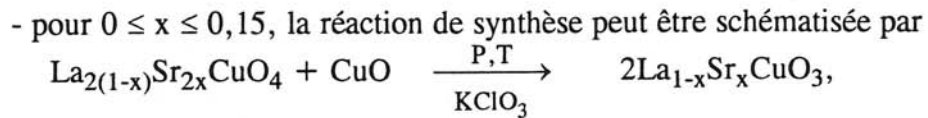
L'objectif étant la stabilisation de phases stoechiométriques en oxygène, les précurseurs ont été soumis à de plus hautes pressions d'oxygène ( $P \geq 5,5$  GPa). En effet, cette gamme de pressions avait permis antérieurement (Cf. chapitre III), l'élaboration de  $\text{LaCuO}_3$  stoechiométrique de symétrie rhomboédrique.

Deux voies de synthèses pouvaient être envisagées :

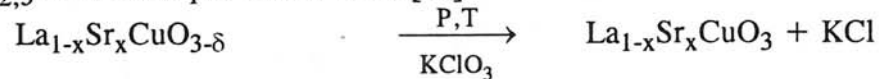
1) une oxydation sous hautes pressions (7 GPa,  $800^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$  selon la valeur de  $x$ ), des phases lacunaires en oxygènes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie monoclinique ou quadratique précédemment décrites. L'appareillage utilisé est de type "belt", l'oxygène provenant de la décomposition "in situ" de  $\text{KClO}_3$  (Cf. annexe et chapitre III) ;

2) une oxydation sous hautes pressions (7 GPa, 1000°C) des précurseurs issus de la calcination du gel à 800-900°C, en utilisant le même dispositif expérimental.

La calcination du gel conduisant, selon la valeur du taux de strontium introduit, à deux types de produits finaux (Cf. chap. IV.1.1.2), il en résulte que les réactions d'oxydation sous très hautes pressions peuvent être schématisées par les équations suivantes :



- pour  $0,15 \leq x \leq 0,25$ , il s'agit d'une oxydation de la phase lacunaire  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2,5}$  mentionné par Rakho et al. [46]



Les conditions expérimentales P,T,t différant peu selon x, nous avons préféré élaborer les oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  suivant la voie 2. En outre, dans ce cas, les produits initiaux ne nécessitent pas, pour leur propre synthèse, l'utilisation d'une pression d'oxygène gazeux, ce qui simplifie les manipulations.

#### IV.2.2. Caractérisations structurales et chimiques des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,25$ )

Après traitement sous hautes pressions, on observe un matériau monphasé, les spectres de diffraction des rayons X de ces oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  montrent une isotopie avec la forme rhomboédrique de  $\text{LaCuO}_3$  ( $a = 5,431 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 60,85^\circ$ ) [7,22]. La structure type est rappelée à la figure 39. Les paramètres cristallins des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  dans le domaine de composition étudié  $0 \leq x \leq 0,25$ , sont consignés au Tableau XIX. Leur variation en fonction du taux x de substitution est schématisée à la figure 40.

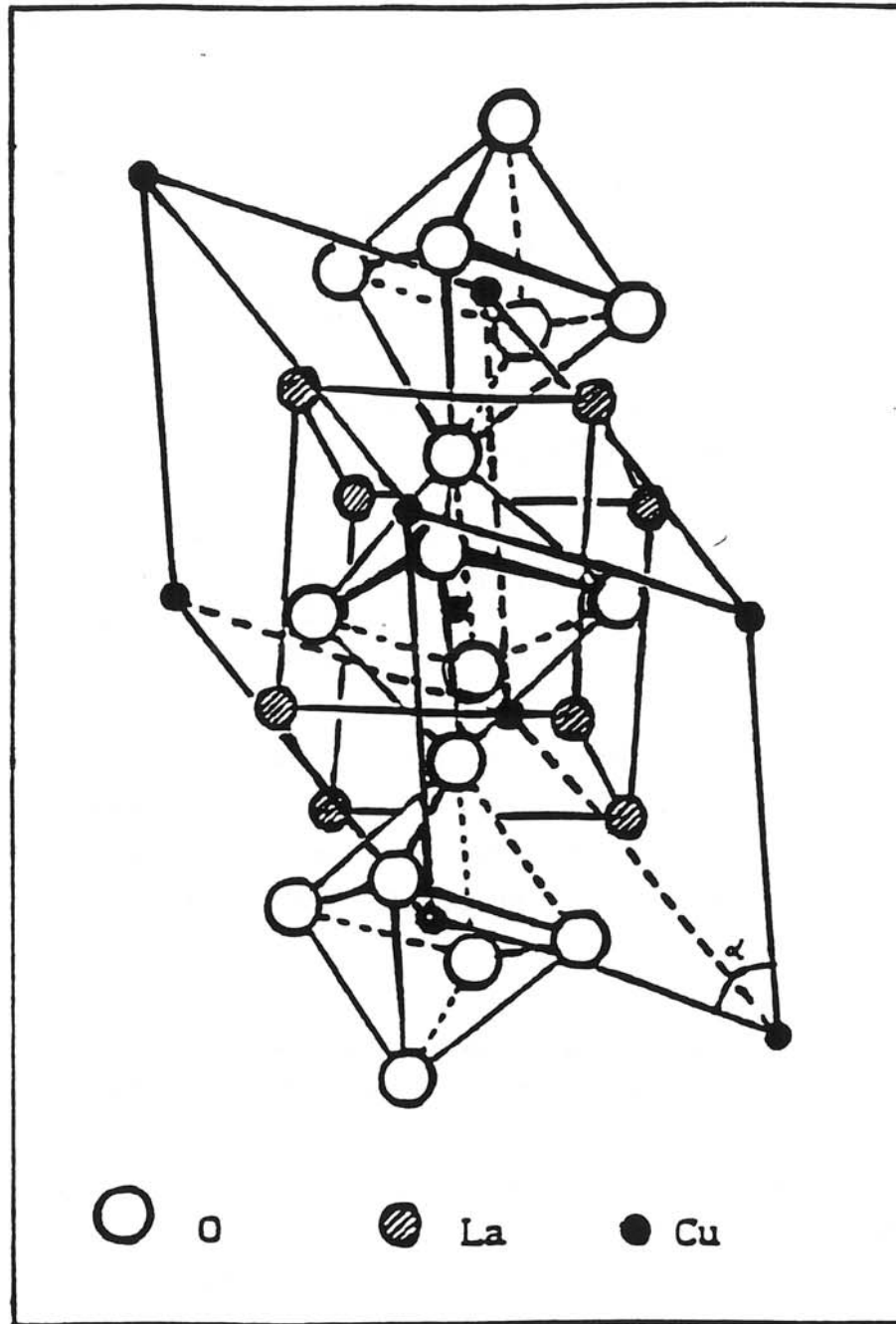


Fig. 39 : Schéma de la structure perovskite de distorsion rhomboédrique.

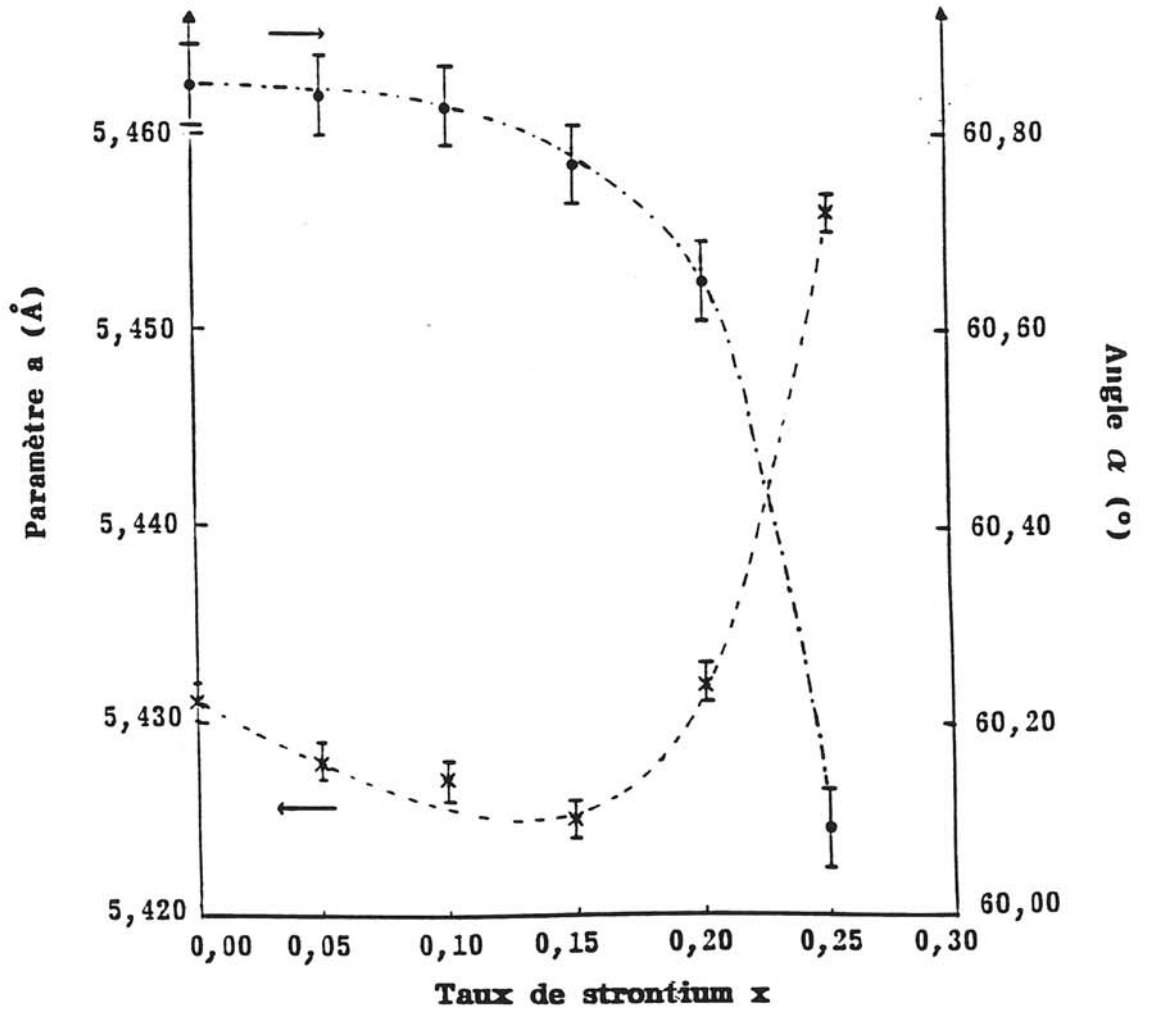


Fig. 40 : Variation des paramètres de maille  $a$  et  $\alpha$  en fonction du taux  $x$  de strontium pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  de symétrie rhomboédrique.

**Tableau XIX**  
**Paramètres cristallographiques des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  rhomboédriques**

X	$a_{\text{rh.}} \pm 0,002 \text{ \AA}$	$\alpha \pm 0,02^\circ$	$V/Z(\text{\AA}^3)$
0	5,431	60,85	57,72
0,05	5,428	60,84	57,61
0,10	5,427	60,83	57,57
0,15	5,425	60,77	57,43
0,20	5,432	60,65	57,50
0,25	5,456	60,09	57,53

Les spectres de diffraction des rayons X en fonction de x représentés à la figure 41 soulignent une diminution de la distorsion structurale lorsque x augmente. Ainsi, pour un taux de strontium de 0,25, le diffractogramme pourrait s'indexer dans un système cubique tel que celui de la perovskite  $\text{SrFeO}_3$ .

Afin de vérifier l'exactitude d'une telle hypothèse pour le matériau  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$ , un affinement par la méthode des profils de Rietveld sur spectre de poudre a été mené. Les données expérimentales étaient issues d'un diffractogramme pas à pas d'une durée de 15 heures (comptage 10s,  $0,02^\circ$ ). Les deux hypothèses (cubique et rhomboédrique) ont été tour à tour testées (Tableau XX).

L'accord entre les données cristallographiques calculées et expérimentales paraît le plus satisfaisant pour l'hypothèse rhomboédrique malgré le faible écart existant entre les deux facteurs de confiance  $R_I$ . Les valeurs importantes des facteurs de profils  $R_p$  et  $R_{wp}$  semblent dues aux profils élargis des pics du spectre. Ce phénomène est souvent observé lors de synthèses sous hautes pressions de matériaux. L'angle  $\alpha$  étant très proche de  $60^\circ$ , seule une étude soit de diffraction des rayons X sur un monocristal, soit de diffraction de neutrons sur poudre, permettrait de mieux évaluer la distorsion structurale. Ce spectre, après affinement par la méthode des profils de Rietveld est représenté à la figure 42.

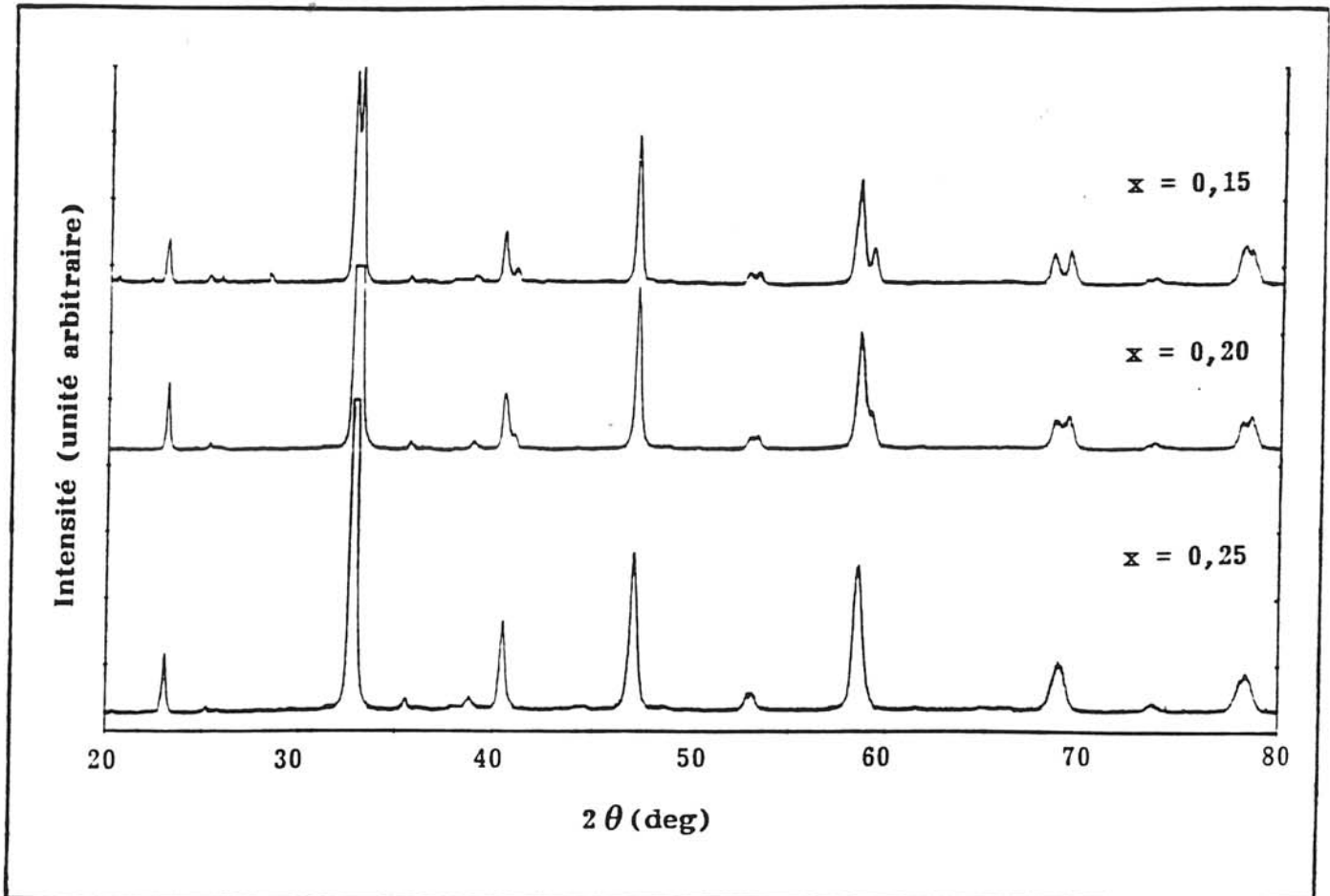


Fig. 41 : Diffractogrammes des rayons X des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  en fonction du taux de strontium  $x$ .



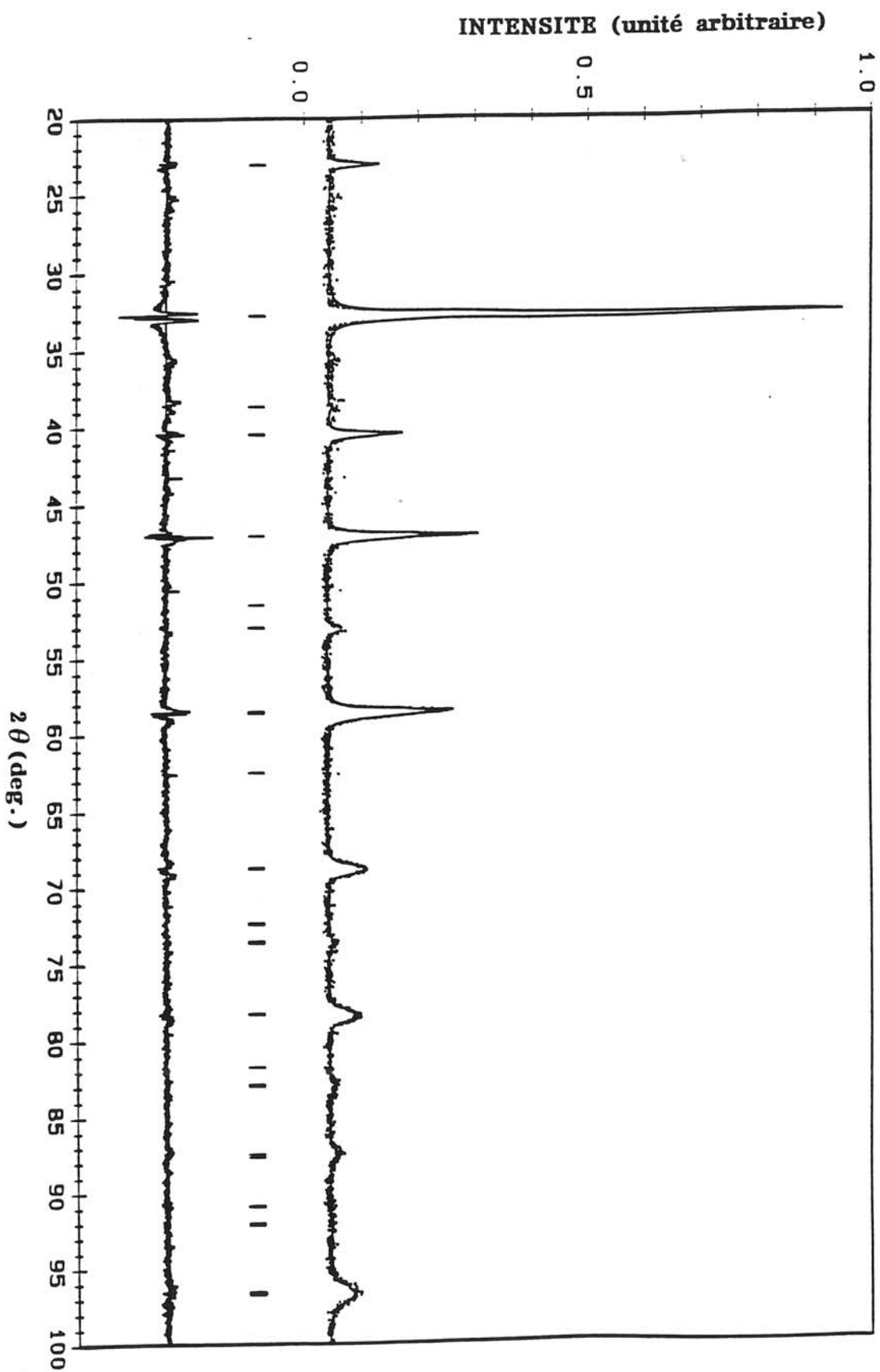


Fig. 42 : Affinement par la méthode des profils de Rietveld du diffractogramme des rayons X sur poudre du composé  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$  sur la base d'une symétrie rhomboédrique.

**Tableau XX**  
**Facteurs de confiance et paramètres cristallins selon la structure attribuée à la**  
**phase  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$**

Hypothèse structurale	Symétrie rhomboédrique $R_{\bar{3}c}$	Symétrie cubique $P_{m3m}$
Facteurs de confiance		
$R_1$ (%)	6,02	6,68
$R_p$ (%)	32,6	34,6
$R_{wp}$ (%)	25,3	27,4
Paramètres de maille		
a (Å)	5,463	3,860
c (Å)	13,355	
$V/Z$ (Å <sup>3</sup> )	57,52	57,5

Au sein du réseau de type perovskite de  $\text{LaCuO}_3$ , la substitution du  $\text{Sr}^{2+}$  plus gros ( $r = 1,44 \text{ \AA}$ ) au  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 1,36 \text{ \AA}$ ) [12] s'accompagne, dans le cas où la stoechiométrie en oxygène est conservée, d'un accroissement du degré d'oxydation du cuivre, et donc d'une diminution de sa taille moyenne. Cette évolution des rayons ioniques des cations en coordinence XII et VI, devrait entraîner un affaiblissement de la distorsion structurale, en accord avec ce qui est observé expérimentalement.

L'angle  $\alpha$  varie peu pour de faible taux de strontium, puis diminue brutalement à partir de  $x = 0,15$ . Parallèlement, on observe un accroissement du paramètre a. Le volume formulaire semble diminuer très légèrement, ce qui impliquerait soit que l'augmentation de la taille moyenne du cation en coordinence XII est largement compensée par la diminution de celui en coordinence VI du fait de l'accroissement de son degré d'oxydation, soit une modification des propriétés électriques globales du matériau.

Des essais de synthèse de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  pour des valeurs de x supérieures à 0,25, conduisent à un mélange biphasé ; l'une des phases étant de type perovskite,

l'autre étant de l'oxyde de cuivre. Les paramètres  $a$  et  $\alpha$  de la phase perovskite observées dans le mélange (pour  $x > 0,25$ ), demeurent sensiblement constant et égaux à ceux correspondant à la phase de composition  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$ . Le taux de strontium ( $x = 0,25$ ) semble donc être une limite pour la substitution du Sr au La au sein du réseau de  $\text{LaCuO}_3$ .

### IV.2.3. Analyses thermogravimétriques et diffractions des rayons X à hautes températures.

#### IV.2.3.1. Analyses thermogravimétriques des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$

Trois types d'analyses thermogravimétriques ont été réalisés selon l'atmosphère utilisée :

- 1) sous argon ( $x = 0,10$ ) (Fig. 43),
- 2) sous hydrogène dilué dans de l'azote (90 %  $\text{N}_2$ /10 %  $\text{H}_2$ ) ( $x = 0,05 ; 0,10 ; 0,15$ ),
- 3) à l'air ( $x = 0,10 ; 0,25$ ) (Fig. 43).

Les paliers observés sous argon et sous air correspondent aux mêmes domaines de températures. Les produits finaux après A.T.G. sous argon sont constitués d'un mélange de  $\text{La}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{CuO}_4$  et de  $\text{CuO}$  ou/et de  $\text{Cu}_2\text{O}$  suivant la température atteinte. L'évaluation de la stoechiométrie de notre composé conduit à la formule générale  $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_{3 \pm 0,02}$ .

De même, la réduction par l'hydrogène permet de conclure à la composition en oxygène pour  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3 \pm 0,02}$  avec  $x = 0,05 ; 0,10 ; 0,15$ .

La stabilité des paliers peut dépendre plus ou moins de la vitesse de montée en température. Dans notre cas, celle-ci est de l'ordre de  $200^\circ\text{C}/\text{h}$ . Pour les deux phases étudiées à l'air  $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_3$  et  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$ , plusieurs paliers sont observés. Ils peuvent s'expliquer par les changements structuraux liés à la variation de la composition en oxygène, comme l'ont montré Bringley et al. pour  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  [21-23] et nous même précédemment (Voir IV.1). Les divers paliers rencontrés pour les deux composés correspondent aux mêmes domaines de température. Une différence est néanmoins observée pour  $T < 450^\circ\text{C}$ . Alors que pour l'A.T.G., relative à  $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_3$ , aucune perte de masse n'est détectée avant  $225^\circ\text{C}$ , en revanche pour le composé  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$  un début de perte de

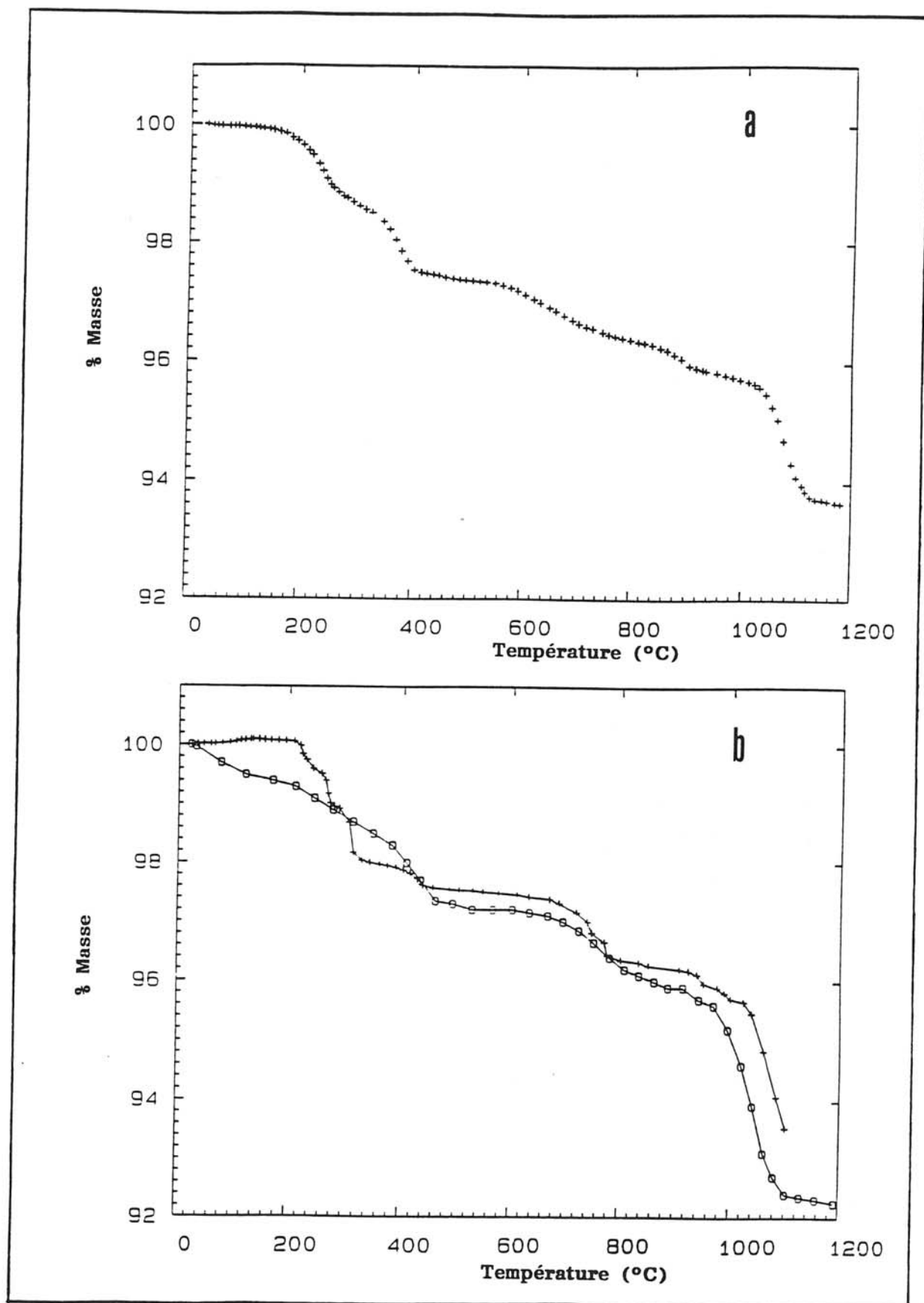


Fig. 43 : Analyses thermogravimétriques des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  :  
 a) sous atmosphère d'argon pour  $x = 0,10$ ,  
 b) à l'air pour  $x = 0,10$  (++) et  $x = 0,25$  (⊕).

masse a lieu dès 50°C. De plus, la perte en oxygène pour ce composé semble se dérouler d'une manière plus continue, sans plateau bien marqué.

Afin de suivre les changements structuraux liés à la décomposition thermique de nos phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  ( $x = 0,10 ; 0,25$ ), nous avons effectué une étude de diffraction des rayons X à hautes températures.

#### IV.2.3.2. Analyse par diffraction des rayons X à hautes températures des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$

##### IV.2.3.2.a) Etude de l'oxyde $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_3$

Les diffractogrammes observés en fonction de la température sont représentés à la figure 44. Ces spectres ont été réalisés en continu.

Le Tableau XXI rassemble les principaux résultats obtenus à partir de cette étude structurale en fonction de la température.

**Tableau XXI**  
**Domaine d'existence des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$**   
**en fonction de la température et de  $\delta$**

T (°C)	Symétrie	$\delta$
$25 \leq T \leq 200$	rhomboédrique	0
$200 \leq T \leq 300$	quadratique	$0 \leq \delta \leq 0,17$
$300 \leq T \leq 725$	monoclinique	$0,17 \leq \delta \leq 0,41$
$780 \leq T \leq 980$	orthorhombique	$0,41 \leq \delta \leq 0,58$

Ces domaines, en fonction de la valeur de  $\delta$ , correspondent assez bien à ceux décrits par Bringley et al. [21-23] pour la phase  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ , bien que la détermination de  $\delta$  ne soit pas très précise dans notre cas. Les symétries rencontrées pour  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  sont en accord avec celles obtenues lors de la synthèse de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  avec  $0 \leq x \leq 0,15$ , en fonction de la pression d'oxygène (Voir IV.1).

Au-dessus d'une température de l'ordre de 1000°C, la phase  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  ( $x = 0,10$ ), se décompose en  $\text{La}_{2(1-x)}\text{Sr}_{2x}\text{CuO}_4$  et  $\text{CuO}$ .

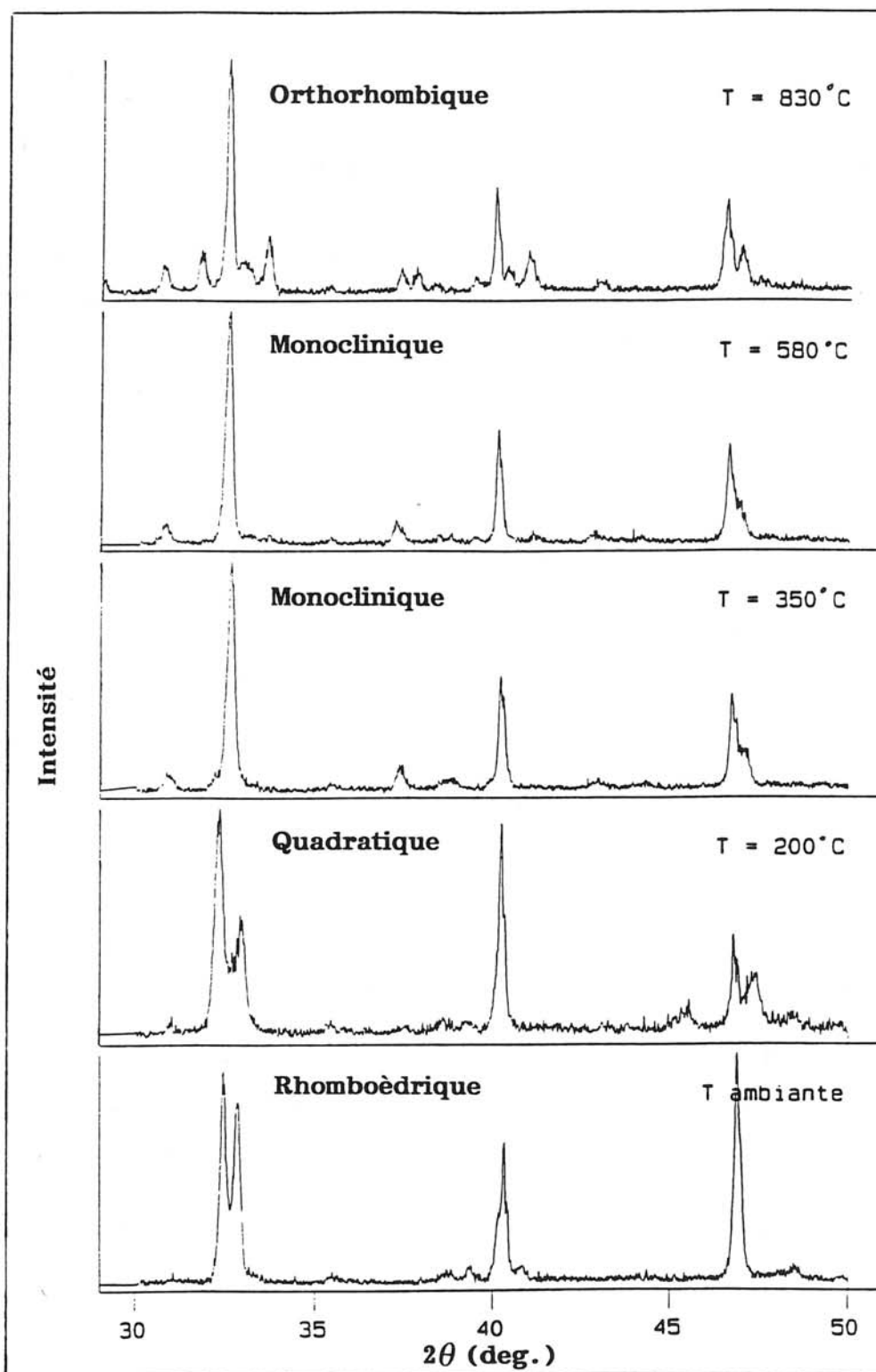


Fig. 44 : Diffractogrammes des rayons X en fonction de la température du composé  $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CuO}_3$  rhomboédrique.

#### IV.2.3.2.b) Etude de l'oxyde $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$

Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux, résultant de l'analyse structurale à différentes températures de la phase  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$  de structure initiale rhomboédrique, sont représentés à la figure 45.

A la différence des résultats obtenus pour le matériau  $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_3$ , nous ne retrouvons pas pour  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$  des symétries différentes selon le domaine de températures. En effet, la structure rhomboédrique reste stable jusqu'à une température voisine de  $220^\circ\text{C}$ . Ensuite, la perte d'oxygène liée à l'accroissement de température, induit la formation lente de la phase de symétrie quadratique mentionnée par Murayama et al., ER-Rakho et al. [44-46]. Celle-ci reste stable jusqu'à une température de l'ordre de  $1000^\circ\text{C}$ .

L'introduction d'un taux élevé de strontium dans le réseau perovskite de  $\text{LaCuO}_3$ , a permis de diminuer la distorsion structurale et ainsi modifier le processus de décomposition thermique en stabilisant une phase de symétrie quadratique dans un large domaine de non-stoechiométrie anionique  $0 < \delta < 0,50$ .

#### IV.2.4. Caractérisation magnétique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$

L'évolution thermique pour les oxydes de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ , de l'inverse de la susceptibilité magnétique corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau, est représentée à la figure 46.

La faible variation de  $\chi'_M$  dans le domaine de température étudiée ( $5 \leq T \leq 290 \text{ K}$ ) suggère un comportement de type paramagnétique de Pauli. Pour une température donnée, la susceptibilité varie peu en fonction de la composition  $x$  de strontium. Malgré la difficulté de mesurer avec une grande précision de faibles valeurs de la susceptibilité ( $\chi'_M$  de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-4}$  uem/mole), nous observons cependant une légère augmentation de  $\chi'_M$  en fonction de  $x$ .

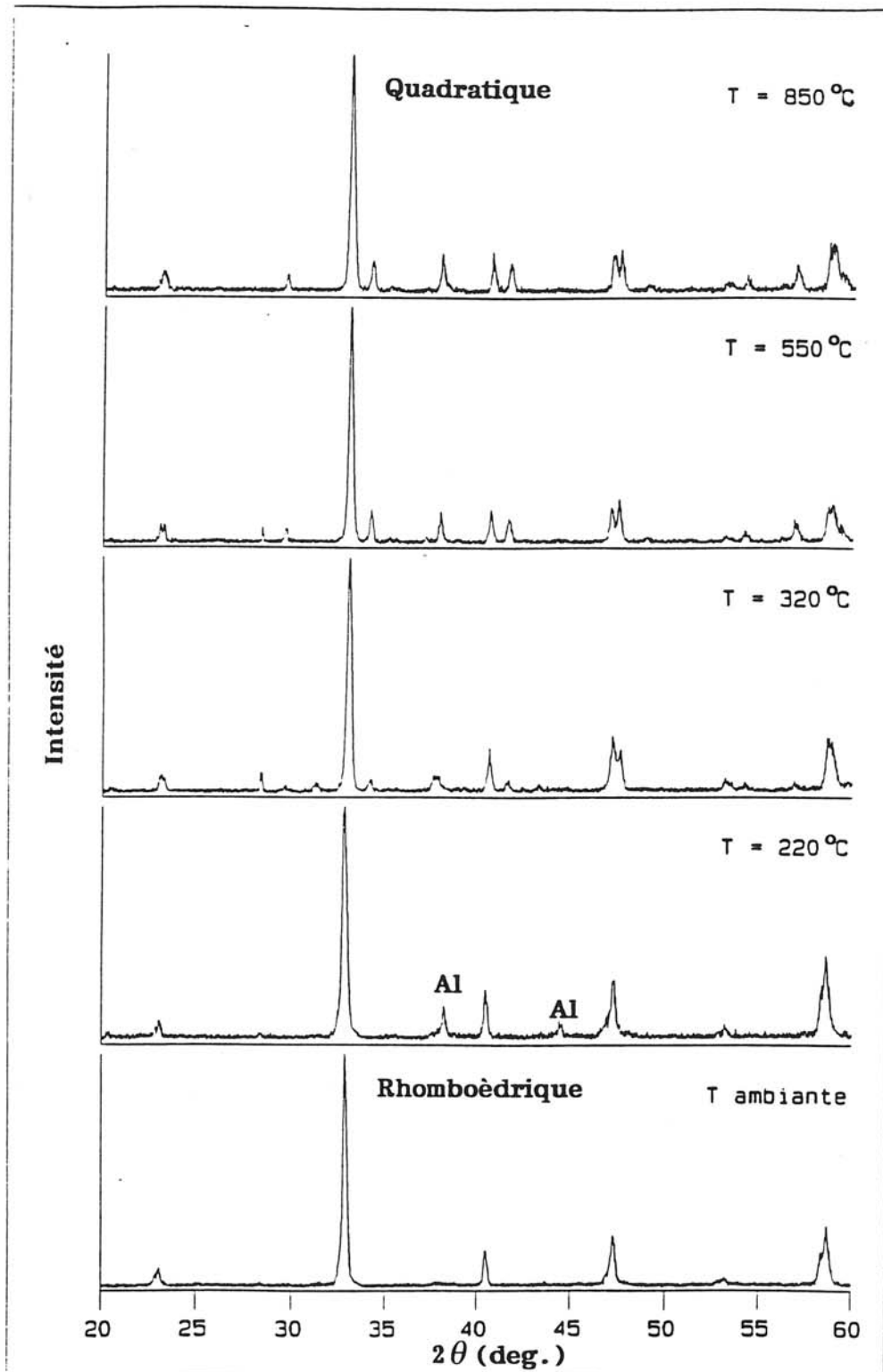


Fig. 45 : Diffractogrammes des rayons X en fonction de la température du composé  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CuO}_3$  rhomboédrique.



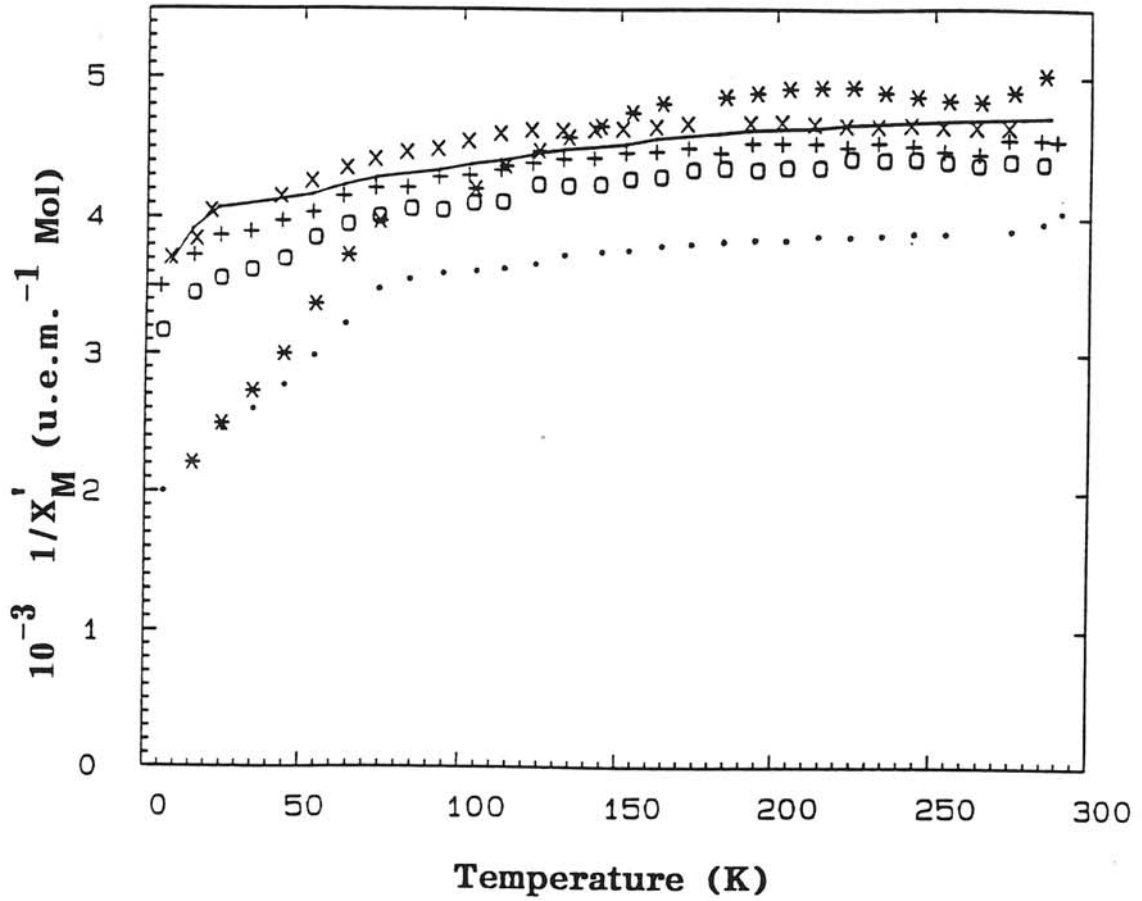


Fig. 46 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  de compositions  $x = 0$  (trait plein);  $x = 0,05$  (x);  $x = 0,10$  (+);  $x = 0,15$  (o);  $x = 0,20$  (\*);  $x = 0,25$  (•).

#### IV.2.5. Etude des propriétés électriques des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$

Les mesures électriques réalisées par la méthode des quatre pointes, sur une pastille compactée à froid ( $P \geq 140$  MPa) afin d'éviter toute modification de la composition en oxygène, sont rassemblées dans la figure 47.

L'évolution de la conductivité pour tous les échantillons confirme le caractère métallique en accord avec le comportement magnétique observé précédemment (Fig. 46). La variation thermique de la conductivité pour une même composition est très faible. En outre,  $\log \sigma = f(x)$  varie peu, semblant augmenter jusqu'à un taux de strontium voisin de 0,10, puis rediminuer pour un taux  $x$  supérieur.

L'évolution du coefficient de Seebeck est donné à la figure 48 pour deux compositions  $x = 0$  et  $x = 0,20$ . Pour les deux cas, la valeur de  $\alpha$  est peu importante en accord avec le caractère métallique des oxydes, mais la mobilité des porteurs semble faible d'après les valeurs de  $\sigma$ .

Le coefficient de Seebeck, mesuré pour  $\text{LaCuO}_3$ , devient négatif rapidement, diminuant de manière linéaire jusqu'à une température de 60 K. A l'opposé, pour  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3$ , la valeur de  $\alpha$  négative demeure indépendante de la température jusqu'à 60 K. Ce composé métallique est donc caractérisé par des porteurs de type n.

#### IV.2.6. Caractérisation par X.P.S. (X ray Photoelectron Spectra) des phases $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ ( $x = 0$ et $0,20$ )

La substitution du strontium au lanthane entraînant la stabilisation formelle de cuivre (IV), deux types de liaisons chimiques : Cu(III)-O et Cu(IV)-O peuvent alors coexister au sein du réseau de type perovskite.

Une étude X.P.S. a été donc entreprise sur deux échantillons :

- l'un de composition  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3$ ,
- l'autre étant  $\text{LaCuO}_3$ , utilisé comme référence, afin de caractériser le cuivre (III) dans un oxyde de comportement métallique.

Les caractéristiques de l'appareil utilisé sont donnés à l'Annexe B. Les énergies de liaisons ont été corrigées par rapport à la référence du carbone ( $E = 284,6$  eV).

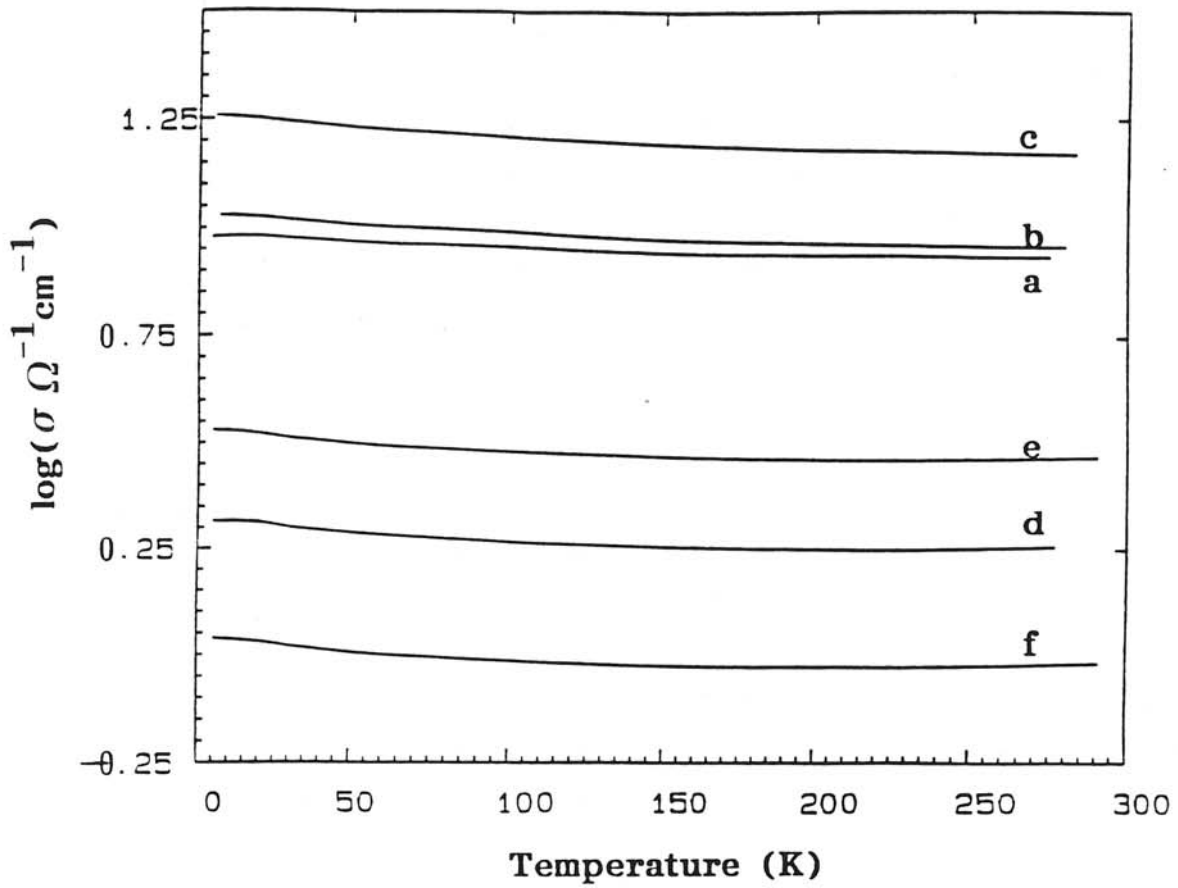


Fig. 47 : Evolution thermique de la conductivité électrique des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  de compositions  $x = 0$  (a); 0,05 (b); 0,10 (c); 0,15 (d); 0,20 (e); 0,25 (f).

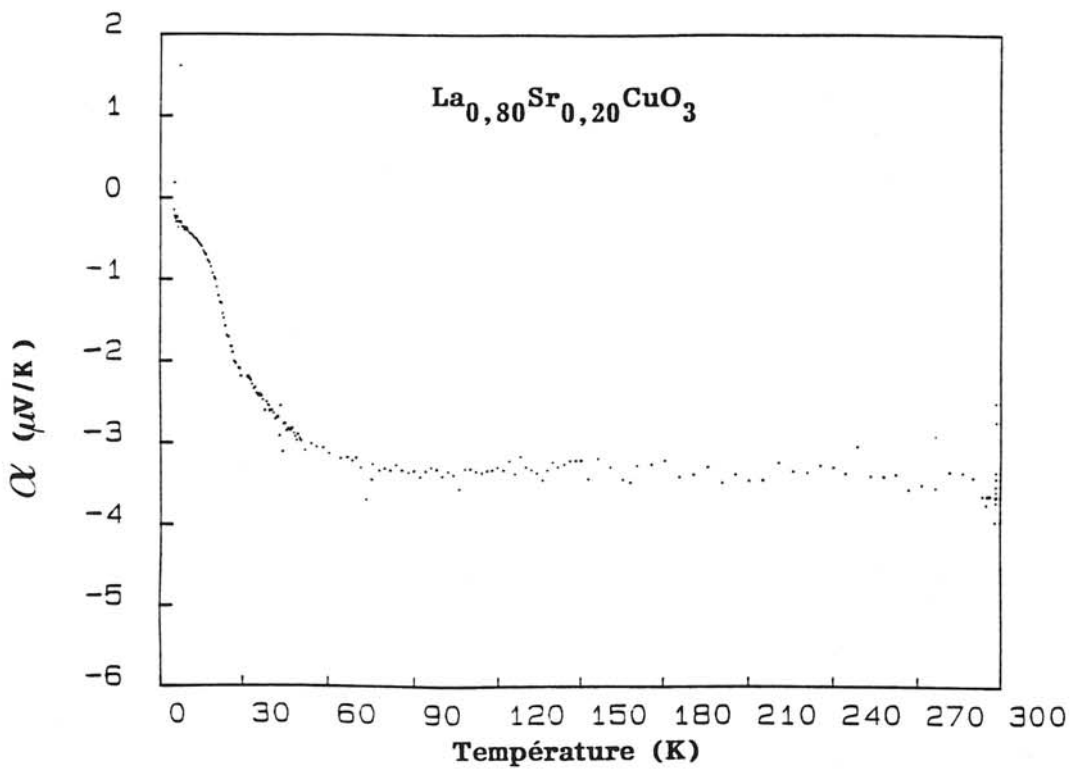
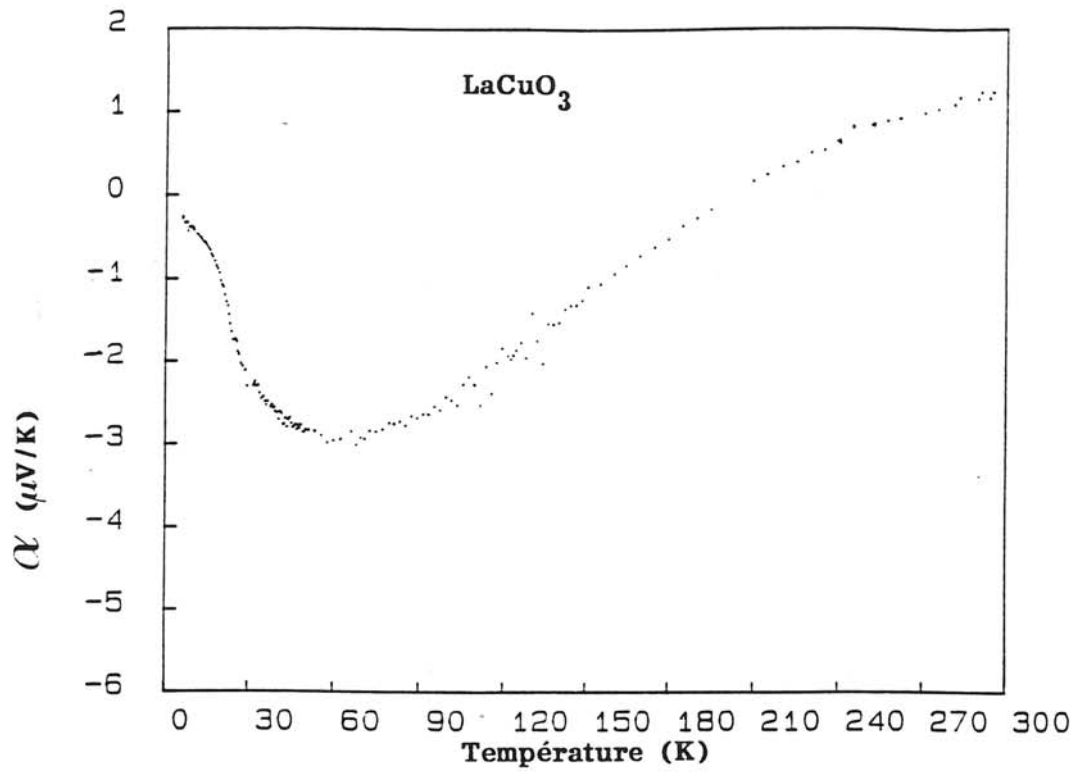


Fig. 48 : Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique pour  $\text{LaCuO}_3$  et  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3$ .

#### IV.2.6.1. Résultats X.P.S. relatifs à la phase $\text{LaCuO}_3$

Les mesures X.P.S. ont été réalisées sur un échantillon  $\text{LaCuO}_{3 \pm 0,02}$  préparé sous très hautes pressions d'oxygène ( $P = 7 \text{ GPa}$ ,  $T = 1000^\circ\text{C}$ ) (Fig. 49).

L'énergie de liaison correspondant à  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  est voisine de  $933,5 \text{ eV}$ , que ce soit avant ou après bombardement par des ions Ar. Ce comportement implique que le degré d'oxydation du cuivre au sein de  $\text{LaCuO}_3$  n'est pas perturbé par le décapage ionique et est stabilisé dans tout le réseau de la perovskite.

Cette valeur de  $933,5 \text{ eV}$  est en désaccord avec celle trouvée par Allan et al. (Tableau XXII). Ceci peut s'expliquer par la pureté du composé étudié par les auteurs. En effet, les conditions expérimentales choisies sont relativement basses ( $5\text{-}6 \text{ GPa}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ), par rapport aux conditions rapportées dans d'autres études. L'échantillon résultant est constitué à  $90 \%$  de la phase perovskite, et à  $10 \%$  d'impureté mentionné par ces auteurs. De plus, cette phase possède des paramètres cristallins assez différents de ceux rencontrés jusqu'alors ( $a = 5,44 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = 60,7^\circ$  au lieu de  $a = 5,43 \text{ \AA}$  ;  $\alpha = 60,85^\circ$ ).

La valeur d'énergie de liaison ( $933,5 \text{ eV}$ ) est aussi plus faible d'environ  $1 \text{ eV}$  que celles mentionnées antérieurement dans la littérature, pour d'autres oxydes renfermant exclusivement ou partiellement du cuivre (III) (Tableau XXII).

Si nous tenons compte des deux facteurs que sont la symétrie locale d'une part, et la délocalisation électronique d'autre part, une telle différence peut s'expliquer.

En effet, la nature des sites occupés par le cuivre (III) dans  $\text{NaCuO}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{CuO}_{7-\delta}$  et  $\text{La}_4\text{LiCuO}_8$  (Tableau XXII) induit une covalence accrue des liaisons Cu-O par rapport à celles existant dans les octaèdres réguliers du réseau  $\text{LaCuO}_3$ . De plus,  $\text{LaCuO}_3$  est caractérisé par un comportement métallique assez marqué (existence d'une bande  $\sigma^*$  à demie remplie) [10], facteur induisant une diminution de la valeur de l'énergie de liaison par rapport à un système caractérisé par une localisation électronique importante comme pour l'oxyde isolant  $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_4$  (Tableau XXII), où le cuivre (III) est stabilisé dans un site octaédrique présentant une forte élongation suivant l'axe Oz ( $c/a = 3,54$ ,  $(\text{Cu-O})_{\text{Oz}} = 2,23 \text{ \AA}$ ,  $(\text{Cu-O})_{\text{Oy}} = 1,88 \text{ \AA}$ ), du fait de la configuration  $d^8$  à spin faible du cuivre).

Un tel phénomène (diminution de  $E_\ell$  due à la délocalisation électronique) a été également récemment observé dans les oxydes de chrome. L'énergie de liaison Cr-O augmente normalement en fonction du degré d'oxydation (II  $\rightarrow$  VI), sauf pour

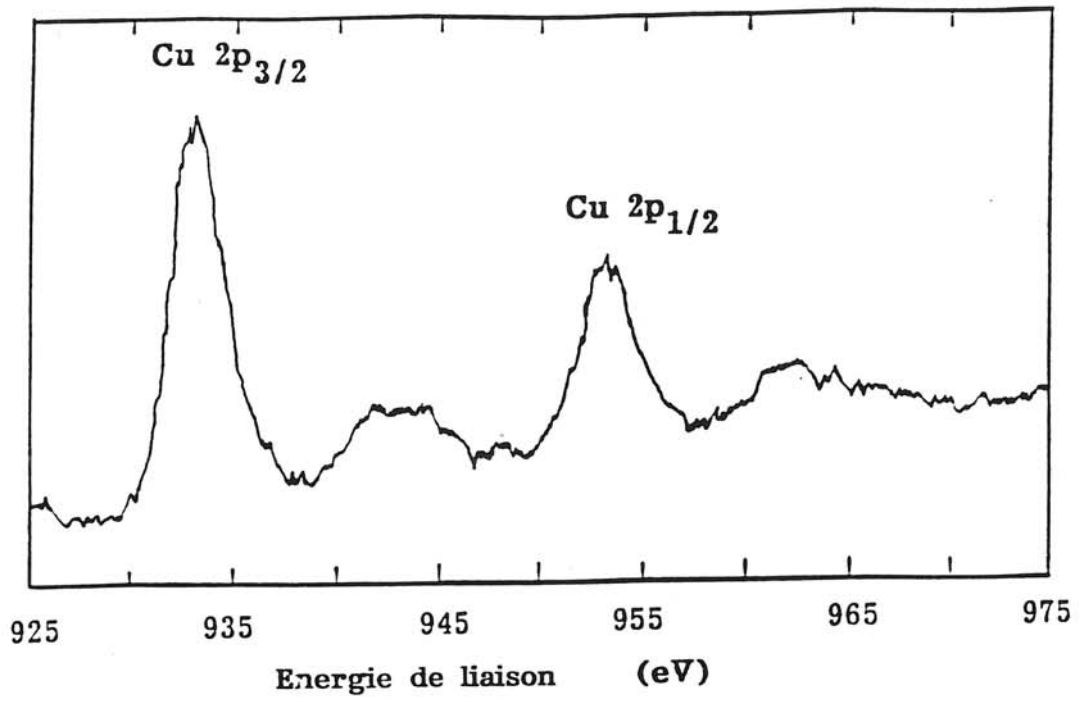


Fig. 49 : Spectre XPS des niveaux Cu2p<sub>3/2</sub> et Cu2p<sub>1/2</sub> pour l'échantillon LaCuO<sub>3</sub>.

**Tableau XXII**  
**Energies de liaison ( $E_l$ ) associées au cuivre III pour quelques composés oxygénés.**

Composés	$E_l$ : Cu 2p <sub>3/2</sub> (eV)	Site occupé par le cuivre	Propriétés électriques	Référence
LaCuO <sub>3</sub>	936,7	Octaèdre	Métallique	K. Allan et al. [78]
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,85</sub>	934,7	plan carré et pyramides à base carrée	Supraconducteur	Choy et al. [79]
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	934,2	plan carré et pyramides à base carrée	Supraconducteur	Choy et al. [80]
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	934,9	plan carré et pyramides à base carrée	Supraconducteur	Carley et al. [81]
NaCuO <sub>2</sub>	934,6	Plan carré	Isolant	Steiner et al. [82]
La <sub>2</sub> Li <sub>0,50</sub> Cu <sub>0,50</sub> O <sub>4</sub>	934,7	Octaèdre fortement distordu c/a = 3,54 ⇔ plan carré	Isolant	Choy et al [83]
LaCuO <sub>3</sub>	933,7	Octaèdre	Métallique	Ce travail
La <sub>0,80</sub> Sr <sub>0,20</sub> CuO <sub>3</sub>	933,1 935,3	Octaèdre	Métallique	Ce travail

semi-métal  $\text{Cr(IV)O}_2$  dont la valeur correspond à peu près à celle observée pour  $\text{Cr(III)}_2\text{O}_3$  isolant (le chrome étant dans les deux cas en symétrie octaédrique) [84].

#### IV.2.6.2. Résultats X.P.S. relatifs à l'oxyde $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3$

La figure 50 donnent l'absorption  $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$  et  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  avant décapage ionique (Fig. 50a) et après décapage ionique (Fig. 50b).

La largeur à mi-hauteur des pics correspondants à  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  est importante ( $\Delta E_\ell = 3,6$  eV). Ce phénomène nous a conduit à les déconvoluer en deux parties, conduisant à deux valeurs de l'énergie de liaison (Tableau XXII) ( $E_\ell(1) = 933,1$  eV,  $E_\ell(2) = 935,3$  eV).

La valeur la plus faible  $E_\ell(1)$ , correspondant à  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ , est tout à fait comparable à celle attribuée au cuivre (III) dans un réseau métallique ( $\text{LaCuO}_3$ ). La valeur supérieure de l'énergie de liaisons  $E_\ell(2)$  ( $E_\ell(2) = 935,3$  eV) peut être attribuée à une valence supérieure du cuivre comme formellement le  $\text{Cu(IV)}$ .

A partir de la surface des deux pics issus de la déconvolution, il est possible d'évaluer le pourcentage de chacune des espèces du cuivre. Les résultats expérimentaux sont donnés au Tableau XXIII.

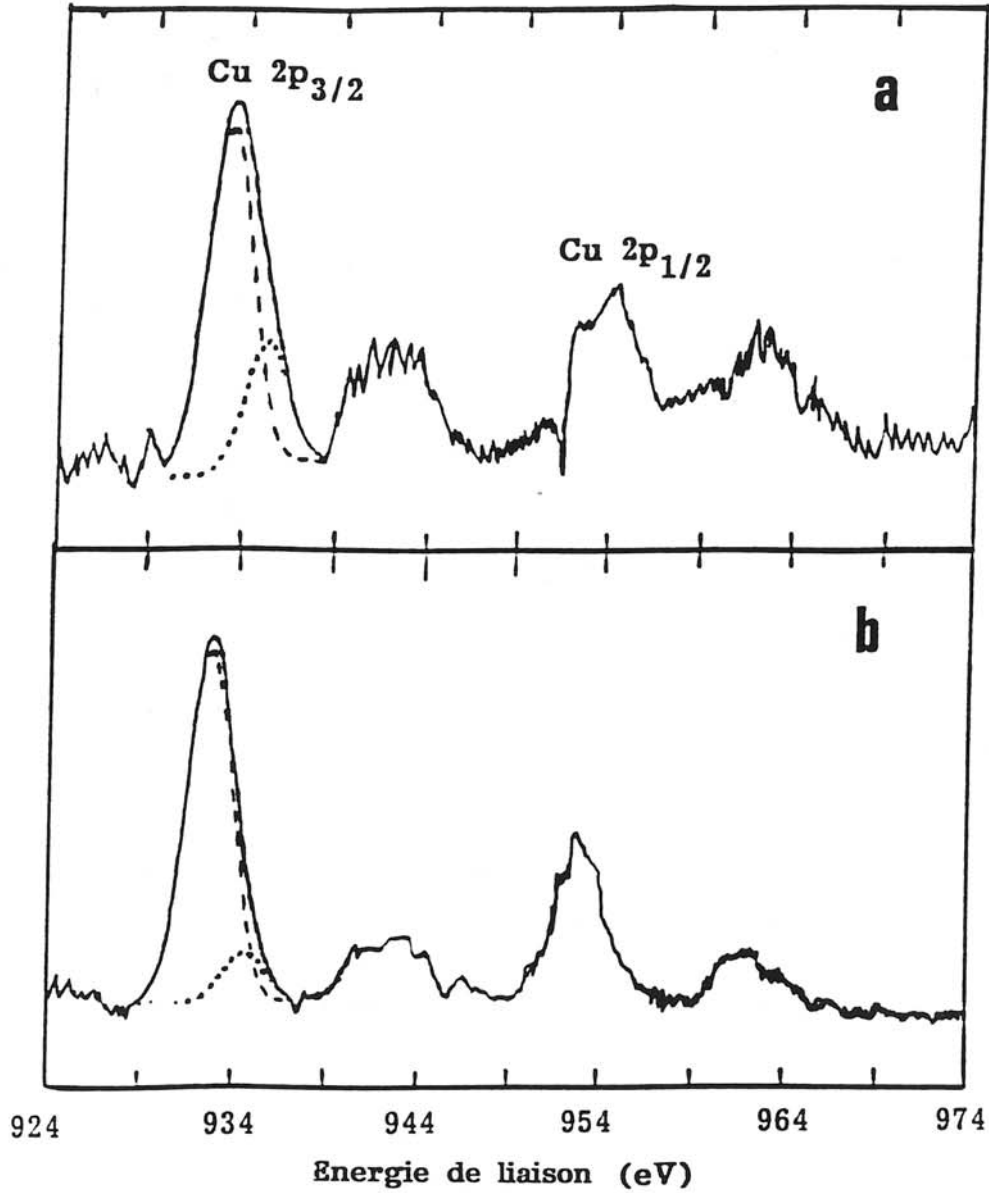
**Tableau XXIII**  
Surface des pics  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  en fonction de l'énergie de liaison

	$E_\ell$	Surface (%)
Avant décapage	933,1	75
	935,3	25
Après décapage	933,3	88
	935,6	12

#### IV.2.6.3. Conclusion

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus par X.P.S. pour  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3$ , montre la présence de deux degrés d'oxydation formels du cuivre au sein du réseau de type perovskite (une telle structure excluant deux types de sites pour le cuivre).





Fig; 50 : Spectres XPS des niveaux  $\text{Cu}2p_{3/2}$  et  $\text{Cu}2p_{1/2}$  pour l'échantillon  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3$ :

- a) avant décapage par les ions Ar,
- b) après décapage par les ions Ar.

La valeur de l'énergie de liaison voisine de 933,1 eV peut être reliée à celle du cuivre III dans  $\text{LaCuO}_3$  rhomboédrique (933,5 eV). La valeur supérieure (935,3 eV) peut être alors attribuée à du cuivre présentant un degré d'oxydation formel supérieur, tel que le cuivre IV. Il faut néanmoins noter que, du fait de la forte délocalisation électronique, ces valeurs n'ont un sens que du point de vue comparatif.

La variation des valeurs de  $E_\ell$  et du pourcentage de chaque espèce due au décapage ionique, peut s'expliquer par deux principaux facteurs :

- l'instabilité du cuivre IV dans les conditions de mesures,
- une distribution inhomogène du cuivre IV dans le réseau de  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3$  : de la surface vers le coeur des grains.

Ce phénomène pourrait être lié à la diffusion de l'oxygène dans le réseau du matériau de structure perovskite lors du traitement sous hautes pressions. Le rapport Cu(III)/Cu(IV) trouvé par X.P.S., est comparable à celui résultant d'autres méthodes de dosage.

#### IV.2.7. Discussion générale

Au sein du réseau de  $\text{LaCuO}_3$  de structure perovskite avec une faible déformation rhomboédrique, la substitution de Sr(II) à La(III) conduit à deux principaux phénomènes.

(i) Le premier est d'ordre structural. Du fait de la taille plus importante du strontium, la distorsion du réseau diminue. Ainsi, pour  $x = 0,25$ , la distorsion rhomboédrique est pratiquement annihilée ( $\alpha \approx 60^\circ$ ).

(ii) Le second est lié à la différence de charge entre le lanthane et le strontium, induisant formellement une valence mixte Cu(III)/Cu(IV), donc un accroissement du degré d'oxydation moyen du cuivre (III+x). Il conduit alors à une plus grande covalence de la liaison Cu-O.

Ces deux phénomènes concourent à accroître, soit au travers du recouvrement orbitalaire, soit au travers de la covalence des liaisons Cu-O, la délocalisation des électrons du cuivre.

Au sein du réseau de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ , le rayon ionique formel du cuivre IV a pu être estimé sur la base de la formule de Poix [85] :

$$\bar{a} = V^{1/3} = (1 / 1,207)(\alpha + \beta),$$

où  $\bar{a}$  est le paramètre moyen de la maille cubique de volume V,  $\alpha$  et  $\beta$  sont respectivement les distances Ln-O et M-O pour une perovskite de formule  $\text{LnMO}_3$ .

$$\beta = [(Cu^{III}-O)(1-x) + (Cu^{IV}-O)(x)]$$

avec  $\ell(Cu^{III}-O) = 1,951 \text{ \AA}$  [59].

Les valeurs expérimentales observées conduisent à proposer, pour le cuivre IV, un rayon unique de l'ordre de 0,49 Å. Cette valeur est en accord avec la variation de la taille du cuivre en fonction de son degré d'oxydation (Fig. 51).

Le composé  $LaCuO_3$  étant métallique, la substitution d'un peu de strontium (II) au lanthane (III) devrait renforcer ce caractère avec un élargissement de la bande  $\sigma^*$ . Dans  $LaCuO_3$ , le cuivre ayant une configuration électronique  $t_{2g}^6\sigma^{*2}$ , les interactions magnétiques locales au sein de la bande à demi-remplie sont de nature antiferromagnétique. La stabilisation de cuivre IV associée à la substitution de Sr(II) au La(III) dans un tel réseau de type perovskite induit la présence de trous dans la bande  $\sigma^*$  ( $\sigma^{*2-x}$ ). La bande  $\sigma^*$  est moins qu'à moitié remplie, ce qui entraîne des interactions locales de type ferromagnétique susceptibles de mener à un léger accroissement de la susceptibilité magnétique en fonction de x. Un tel phénomène expliquerait l'évolution de la valeur de  $\chi'_M$  pour des taux croissant de strontium. Ceci confirmerait également le signe négatif du coefficient de Seebeck, observé pour le composé riche en strontium de formule  $La_{0,80}Sr_{0,20}CuO_3$  où  $\sigma^{*(1,8 \pm 0,20)}$ .

### IV.3. CONCLUSIONS GENERALES

La substitution au sein du réseau de  $LaCuO_3$  du strontium au lanthane a permis de préparer deux familles de composés oxygénés dérivés du cuivre :

- ceux non-stoechiométriques en oxygène et de formule générale  $La_{1-x}Sr_xCuO_{3-\delta}$ ,
- ceux stoechiométriques en oxygène  $La_{1-x}Sr_xCuO_3$ .

Dans le cas des oxydes non-stoechiométriques, il apparaît que les conditions oxydantes utilisées lors de la préparation jouent un rôle prédominant sur la valeur de la stoechiométrie en oxygène - donc sur la structure adoptée par le matériau.

Pour des valeurs de x importantes ( $0,20 \leq x \leq 0,25$ ), on observe la formation d'une phase quadratique (groupe d'espace P4/mbm). Cette structure mentionnée par Murahayan et al. [44,45] a été étudiée par diffraction de neutrons par Rakho, Michel et Raveau [46] dans le cas des oxydes  $La_{6,4}Sr_{1,6}Cu_8O_{20}$ .

Pour des valeurs plus faibles de x, on observe les structures décrites par Bringley et al. [21-23] pour les phases  $LaCuO_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,50$ ).

Seules les symétries monocliniques et quadratiques ont été trouvées dans les conditions expérimentales utilisées. Les valeurs de pression nécessaires à la

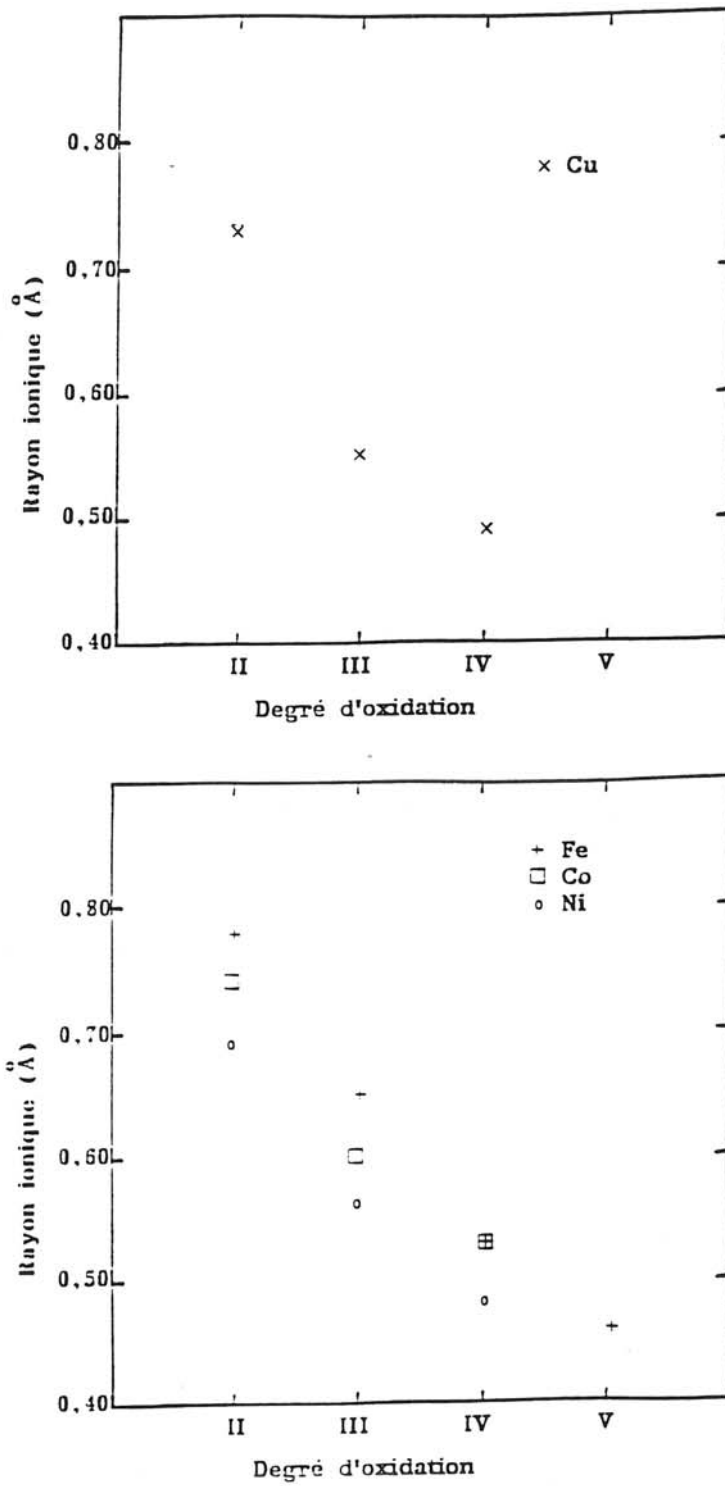


Fig. 51 : Variation du rayon ionique de plusieurs éléments de transition en fonction du degré d'oxydation.

stabilisation des matériaux de symétrie monoclinique et quadratique sont plus élevées dans le cas des phases substituées que pour l'oxyde  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ . Les domaines de stabilité des échantillons en fonction de la pression pour nos conditions expérimentales sont représentées à la figure 52.

La gamme de pressions moyennes d'oxygène ( $2 < P < 5$  GPa) n'ayant pas été suffisamment explorée, aucune phase stoechiométrique  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  de symétrie quadratique n'a pu - pour l'instant - être mise en évidence.

Dans le cas des phases stoechiométriques  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ , sous très hautes pressions d'oxygène ( $P > 5,5$  GPa), seule la distorsion rhomboédrique a été observée. La distorsion structurale du réseau, évaluée par l'angle  $\alpha$ , diminue avec le taux  $x$  de strontium. Ce phénomène est directement lié à la taille plus importante de Sr(II) par rapport à celle de La(III).

Les propriétés magnétiques et électriques de ces phases ont été discutées en fonction du taux de substitution  $x$ . Le strontium dans ce cas, joue un double rôle : stérique d'une part et chimique d'autre part.

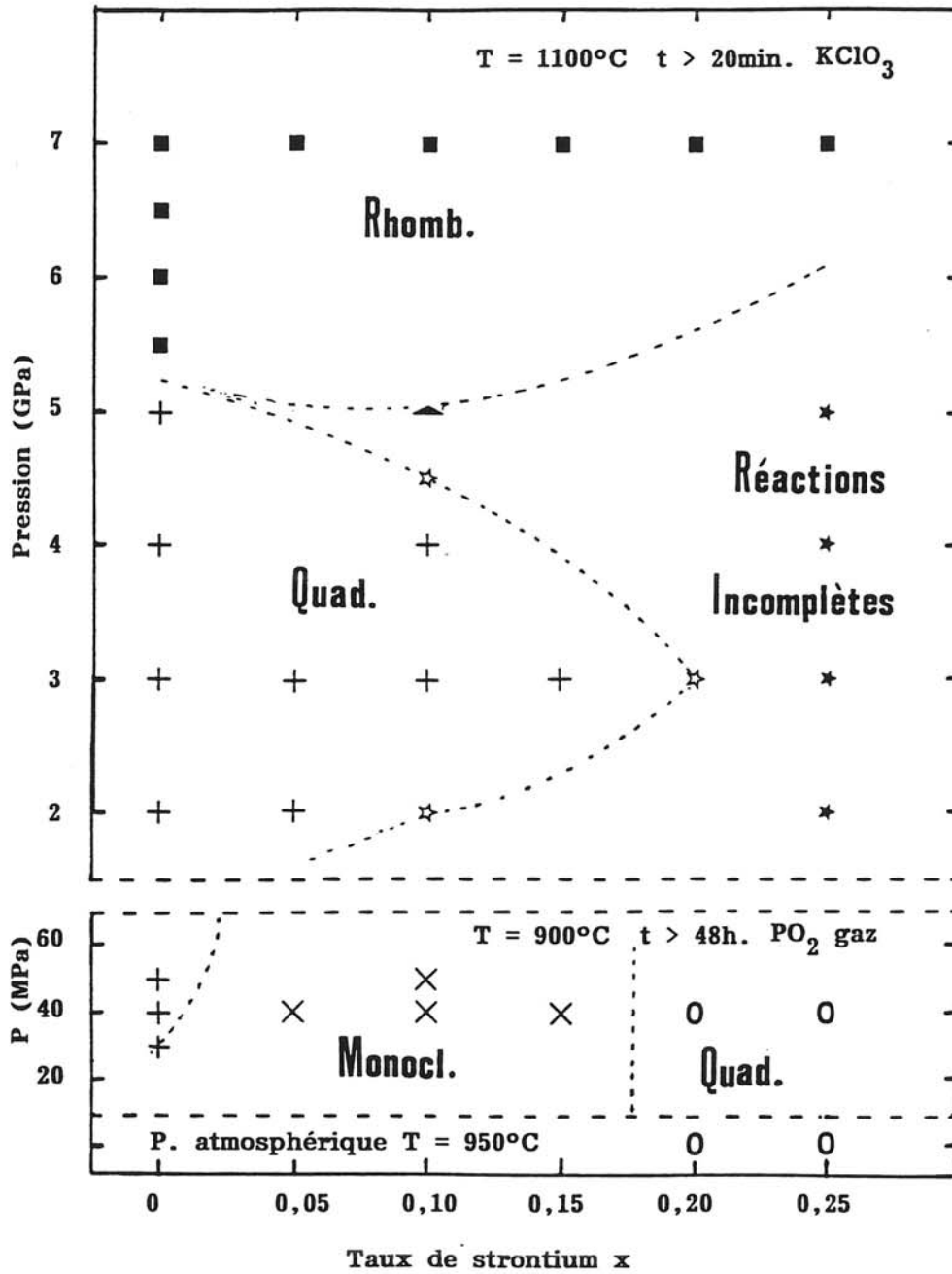
Du point de vue stérique, il permet un plus grand recouvrement orbitalaire Cu(3d) - O(2p) - Cu(3d) favorisant ainsi une meilleure délocalisation électronique.

Du point de vue chimique, il facilite l'accroissement du degré d'oxydation moyen du cuivre [Cu(III)/Cu(IV)], induisant une augmentation de la covalence de la liaison Cu-O. Ces deux rôles concourent à un accroissement de la largeur de la bande  $\sigma^*$  au sein du réseau de  $\text{LaCuO}_3$ . Ce phénomène est en accord avec la conductivité électrique ainsi que le paramagnétisme de Pauli observés.

La stabilisation du cuivre (IV), du moins formellement, s'accompagne d'une création de trous au sein de la bande de conduction  $\sigma^*$  ( $\sigma^{*2-x}$ ). L'existence de tels trous peut conduire à des interactions magnétiques locales Cu-O-Cu, de type ferromagnétique, au sein de la bande  $\sigma^*$ . Ce phénomène conduit alors à l'accroissement de la valeur de la susceptibilité magnétique en fonction de  $x$ .

Un tel comportement a été décrit par J. Goodenough, N.F. Mott et al. [10] lorsque l'on passe de  $\text{LaCuO}_3$  ( $\sigma^{*2}$ ) à  $\text{LaNiO}_3$  ( $\sigma^{*1}$ ), ce qui se traduit d'une part par un accroissement de la valeur de la susceptibilité magnétique  $\chi'_M$ , d'autre part par une plus grande dépendance de celle-ci vis-à-vis de la température.

L'insertion de strontium à la place du lanthane dans le réseau de  $\text{LaCuO}_3$  ne change pas de manière drastique les propriétés physiques. Cependant, les propriétés magnétiques sont légèrement modifiées du fait de l'accroissement du degré d'oxydation moyen du cuivre induisant un dépeuplement électronique de la bande  $\sigma^*$ .



- Symétrie rhomboédrique
- + Symétrie quadratique (Bringley et al)
- × Symétrie monoclinique
- Symétrie quadratique (ER-Rakho et al)
- ☆ Symétrie quadratique + impuretés
- \* Réaction incomplète
- ▲ Mélange de phases: Rhomb. + Quad.

Fig. 52 : "Domaine de stabilité" des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  en fonction de la pression selon nos conditions expérimentales.

**CHAPITRE V**

**ETUDE DES PHASES DE FORMULE GENERALE**  
 **$\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$**   
**INFLUENCE DES CONDITIONS D'ELABORATION**

$\text{LaCuO}_3$  possède un fort caractère métallique. La substitution de Y(III) au La(III) également diamagnétique mais de taille plus faible, était susceptible d'induire d'une part, une distorsion structurale plus importante, d'autre part une certaine localisation électronique, et cela pour deux raisons :

- (i) le moindre recouvrement orbitalaire lié à la distorsion,
- (ii) la modification de la covalence des liaisons au sein du réseau.

L'exemple type de ce comportement est représenté par les oxydes  $\text{LnNiO}_3$  (terres rares), de structures dérivées de la perovskite [7-9]. Lorsque la taille de la terre rare diminue, la distorsion orthorhombique du réseau augmente et le comportement électrique passe du caractère métallique à celui de semi-conducteur. En outre, l'accroissement de la localisation électronique conduit, notamment pour  $\text{YNiO}_3$  et  $\text{LuNiO}_3$ , à un comportement antiferromagnétique.

Cette étude a déjà été abordée au laboratoire, par F. Tresse, en 1989-90 [86,87], mais l'apport des récentes découvertes de Bringley [21-23] nous a incité à reprendre ces travaux et à les comparer avec d'autres également effectués au laboratoire, dans le cadre d'un projet de 3<sup>ème</sup> année de l'ENSCP, sur le système  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$  (A. Letac et M. Pradignac [88]).

## V.1. TRAVAUX ANTERIEURS - DISCUSSION

F. Tresse avait préparé, au sein d'un appareil de type "belt", les composés de formule  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ , avec  $0 \leq x \leq 0,20$ , à partir de l'oxydation des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ , de type delafossite. Pour  $x \leq 0,10$ , une structure de type  $\text{LaCuO}_3$  rhomboédrique avait été mise en évidence ; en revanche, pour  $0,15 \leq x \leq 0,20$ , l'existence de raies supplémentaires, sur les diffractogrammes, avait conduit à une indexation dans le système orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$ . Du fait de la très faible quantité de matériau ainsi préparée, les dosages d'oxydo-réduction étaient relativement imprécis ( $\pm 0,05$ ).

Les nouvelles phases  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,50$ ) mises en évidence par Bringley et al [21-23], nous ont conduit à une réinvestigation des spectres de diffraction X des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  trouvés par Tresse [86,87], en particulier dans le domaine ( $0,15 \leq x \leq 0,20$ ). Le spectre de diffraction des rayons X de la phase  $\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{CuO}_3$  pouvait alors s'indexer dans un système monoclinique décrit par Bringley ( $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ ,  $0,20 \leq \delta \leq 0,43$ ) (Fig. 53), alors que celui de la phase



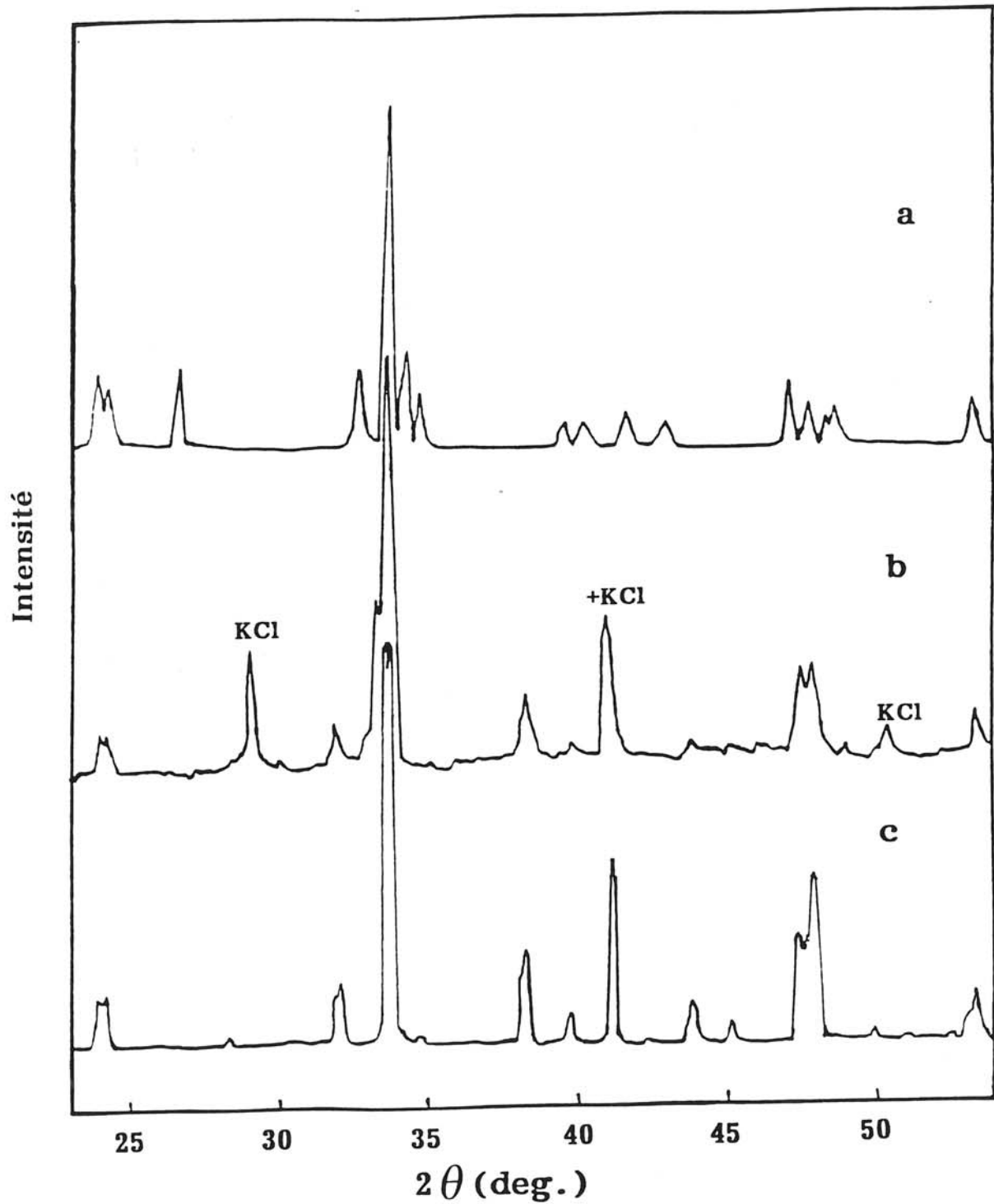


Fig. 53 : Diffractogrammes des rayons X de matériaux de différentes structures:

a) type  $\text{GdFeO}_3$ ,

b)  $\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{CuO}_3$  selon F. Tresse [86],

c) type  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $\delta \approx 0,33$ ) selon Bringley et al [22].

$\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{CuO}_3$  correspondait à une phase orthorhombique de type  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $0,40 \leq \delta \leq 0,50$ ).

Etant donné la nature des phases-type  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ , les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  apparaissaient alors sous-stoechiométriques ( $0,20 \leq \delta \leq 0,50$ ), ce qui semblait surprenant vu les conditions extrêmes de synthèse utilisées :  $P = 7 \text{ GPa}$ ,  $T \leq 1300^\circ\text{C}$  (hyper-pressions d'oxygène par décomposition "in situ" de  $\text{KClO}_3$  au sein d'un dispositif de type "belt").

Les propriétés physiques mentionnées par F. Tresse demeuraient en accord avec ce changement d'hypothèse structurale [86,87].

Dans le but de vérifier ces résultats, nous avons donc entrepris une réinvestigation complète des conditions de préparation de ces composés.

## V.2. METHODE DE PREPARATION, MISE EN OEUVRE

Nous avons, dans une première étape, élaboré un réactif susceptible de faciliter la synthèse de  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  où lanthane et yttrium coexistent dans le même site au sein du même réseau. Ce précurseur de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ , est un oxyde mixte de structure delafossite dans tout le domaine de la solution solide ( $0 \leq x \leq 1$ ). Les phases délimitant le domaine de solution solide ( $\text{LaCuO}_2$ , groupe  $R\bar{3}_m$  pour  $x = 0$  ;  $\text{YCuO}_2$ , groupe  $P\bar{3}_1/mmc$  pour  $x = 1$ ) ont déjà été étudiées par ailleurs [89,90].

Un tel précurseur comporte deux principaux avantages :

- (i) le lanthane et l'yttrium participent au même réseau,
- (ii) le rapport cationique Ln/Cu est identique à celui du composé final recherché.

En outre, la différence importante de coordinence des cations entre réseau initial (delafossite) ( $[\text{Ln}] = 6$ ,  $[\text{Cu}] = 2$ ) et final (perovskite) ( $[\text{Ln}] = 12$  et  $[\text{Cu}] = 6$ ) était susceptible de favoriser l'action du facteur pression sur la synthèse.

### V.2.1. Synthèse des précurseurs $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$

Afin d'éviter toute oxydation du cuivre +I, la synthèse doit s'effectuer sous vide [91]. Les oxydes  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (séché avant utilisation) et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont pris en proportions stoechiométriques, broyés de manière homogène, puis pastillés afin d'assurer un meilleur contact intergranulaire.

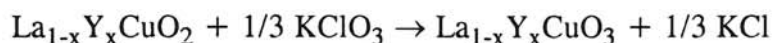
Ces pastilles sont ensuite introduites dans un tube de quartz assez épais ( $\phi_{\text{int.}} = 6 \text{ mm}$ ,  $e = 2 \text{ mm}$ ). Après avoir effectué un vide primaire dynamique dans le tube, celui-ci est porté à une température de l'ordre de 1323 K, pendant une durée de 48 heures. A la fin du traitement thermique, l'échantillon subit une trempe brutale en température par immersion dans l'eau, tout en maintenant le vide primaire dynamique au sein du tube de quartz.

Le produit obtenu, de couleur jaune pâle, présente un spectre de diffraction des rayons X isotype de la delafossite type  $\text{NaHF}_2$ . On observe de faibles modifications en fonction de la composition dans le domaine étudié ( $0 \leq x \leq 0,50$ ) (Fig. 54). Ces résultats sont identiques à ceux trouvés antérieurement [86,87].

### V.2.2. Synthèse des composés $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,50$ )

Ces matériaux sont obtenus par oxydation sous hautes pressions des phases de structure delafossite  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$  préalablement décrites, en utilisant un appareillage de type "belt" (voir description à l'Annexe A).

L'oxygène est issu de la décomposition de  $\text{KClO}_3$ , intimement mélangé au précurseur selon un taux massique de 20 %. La réaction peut être alors schématisée par la relation suivante :



Les conditions de pression sont identiques à celles utilisées pour la préparation de  $\text{LaCuO}_3$  rhomboédrique,  $P = 7 \text{ GPa}$ . Le cycle de température a été choisi, dans un premier temps, identique à celui utilisé par F. Tresse (Fig. 55a), puis a été optimisé (Fig. 55b).

## V.3. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION X DES PHASES $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ OBTENUES

### V.3.1. Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X

On observe un spectre de diffraction des rayons X isotype de celui caractéristique de  $\text{LaCuO}_3$  rhomboédrique jusqu'à une valeur de  $x$  voisine de 0,20 (Fig. 56).

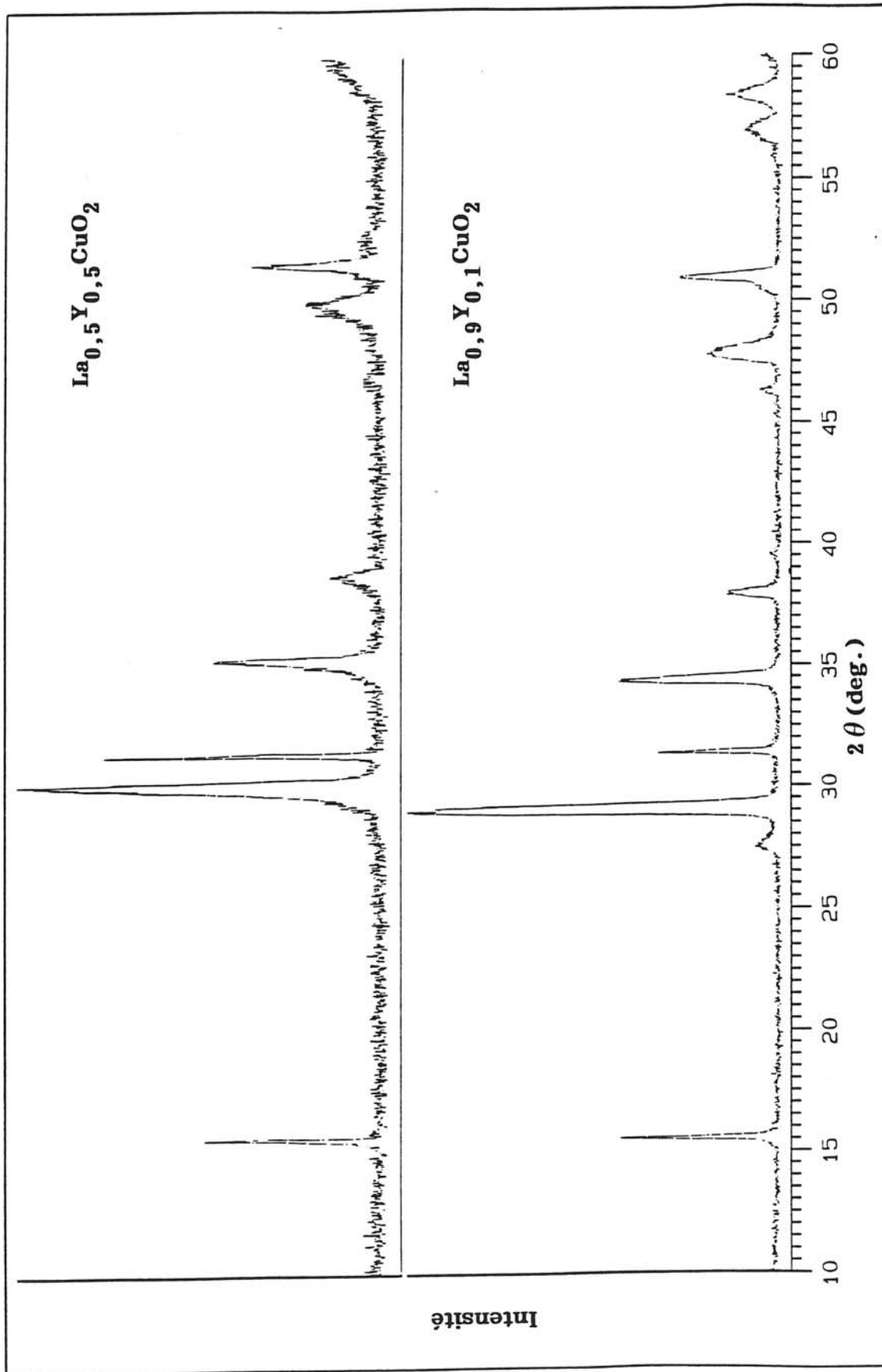


Fig. 54 : Diffractogrammes des rayons X des composés  $\text{La}_{0.90}\text{Y}_{0.10}\text{CuO}_2$  et  $\text{La}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{CuO}_2$ .

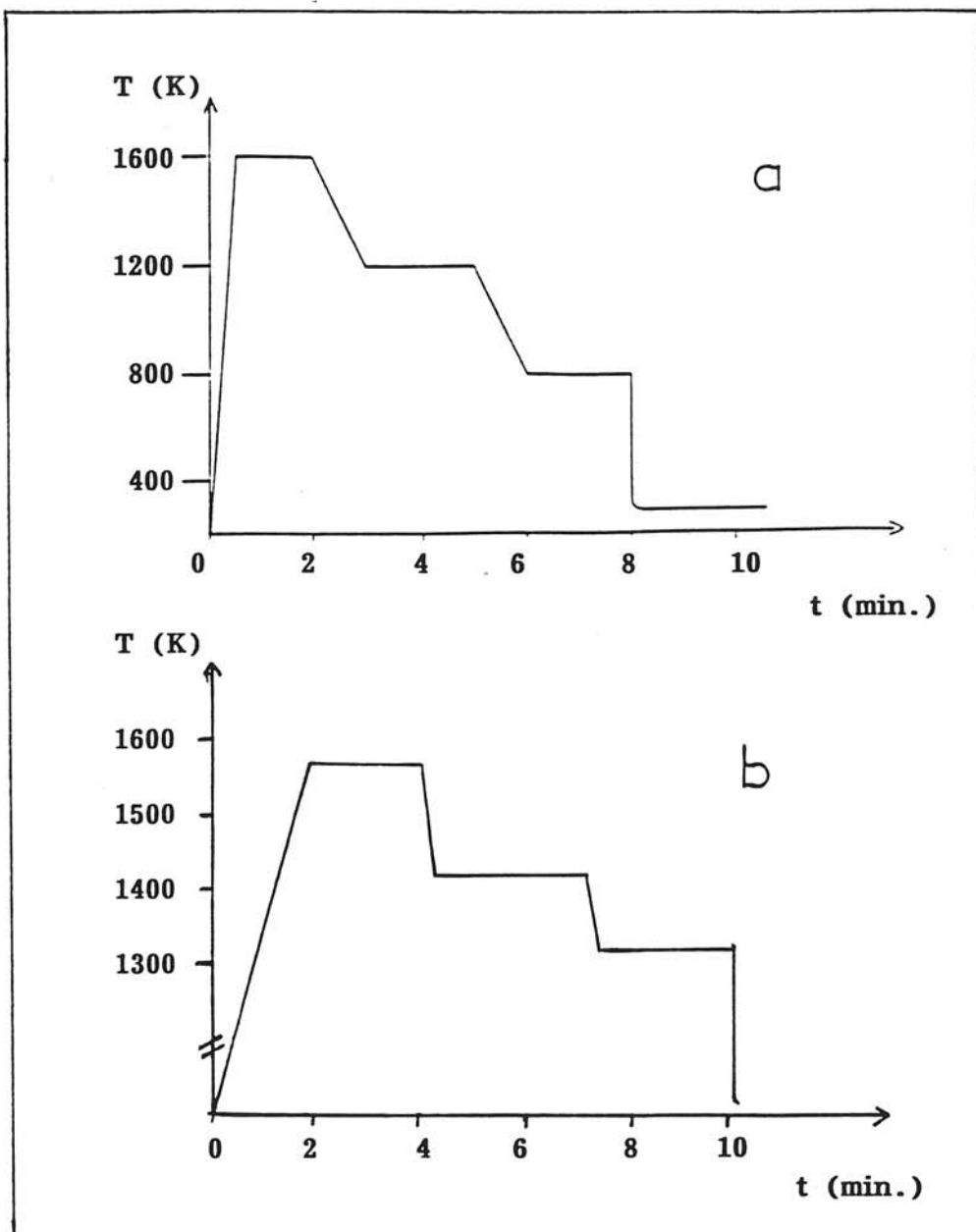


Fig. 55 : Profils des traitements thermiques utilisés lors de la synthèse de  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  sous hautes pressions selon F. Tresse (a) [86] et notre travail (b).

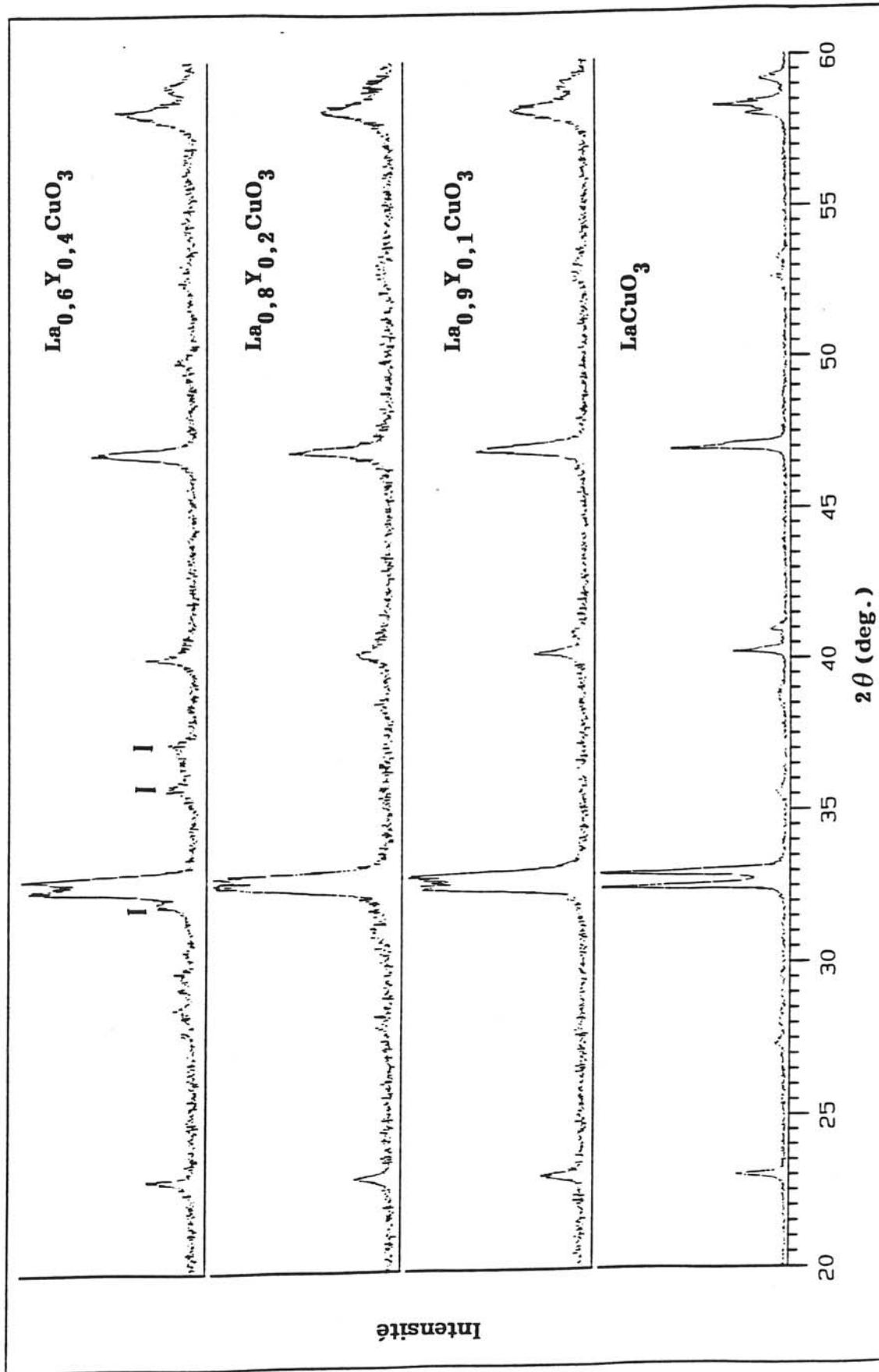


Fig. 56 : Evolution des diffractogrammes de  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  de structure rhomboédrique en fonction du taux d'yttrium x (I : impureté).

La structure perovskite de symétrie rhomboédrique, semble donc stable jusqu'à  $x = 0,20$ . Au delà de cette valeur du taux d'yttrium ( $0,20 \leq x \leq 0,50$ ), des raies supplémentaires jusqu'ici non identifiées apparaissent dans le spectre.

### V.3.2. Comparaison avec les résultats antérieurs

Si, pour un taux d'yttrium inférieur à 0,10, les deux études présentent des résultats structuraux analogues (symétrie rhomboédrique des phases obtenues), en revanche pour une valeur de  $x$  supérieure, des différences sont observées. En effet, alors que les travaux antérieurs montrent l'existence d'une phase orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$  pour  $0,15 \leq x \leq 0,20$ , qui pourrait être en fait une structure monoclinique ( $x = 0,15$ ) et orthorhombique ( $x = 0,20$ ) de type  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  [21-23] (cf. V.1.); dans notre cas, seule la symétrie rhomboédrique isotype de  $\text{LaCuO}_3$  est observée dans tout le domaine considéré (Fig. 56).

### V.3.3. Discussions

La différence des résultats observés pour des valeurs de  $x$  supérieures à 0,10 souligne l'importance des paramètres gouvernant la synthèse des composés de formule générale  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ .

Plusieurs facteurs peuvent jouer un rôle important :

- (i) la nature du précurseur, son mode de préparation et donc sa réactivité,
- (ii) la méthode d'oxydation sous hautes pressions (le cycle P,T mis en oeuvre, la quantité de  $\text{KClO}_3$  utilisée, l'étanchéité du container en platine).

La méthode de synthèse du précurseur développée étant identique dans les deux études et les spectres de diffraction des rayons X des produits qui en résultent étant comparables, nous avons cherché à préciser l'influence du profil du traitement thermique lors de l'étape d'oxydation. Plusieurs variantes du cycle de température ont été testées, dont celle indiquée sur la figure 55b où le recuit à  $500^\circ\text{C}$  est remplacé par une trempe en température. Quelque soit le profil thermique adopté, la symétrie rhomboédrique est observée dans tout le domaine d'existence de  $x$  pour l'oxyde  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ .

Le taux de  $\text{KClO}_3$  n'a pas varié d'une étude sur l'autre, du fait du large excès utilisé par rapport à la stoechiométrie.

Le container en platine soumis à des conditions extrêmes peut ne pas être hermétique et provoquer, de ce fait, une diffusion d'oxygène à l'extérieur de la cellule de réaction induisant ainsi une déficience anionique dans le composé final. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une synthèse pour  $x = 0,10$ , dans un tube ouvert, les conditions de composition, de température et de pression ( $P = 7 \text{ GPa}$ ) étant maintenues constantes. Le cycle thermique est également maintenu. Le résultat obtenu confirme notre hypothèse : une phase monoclinique est, en effet, observée.

En conclusion, nous pouvons dire que les différences structurales observées entre nos résultats et les précédents sont principalement imputables à la réalisation de la cellule de réaction. L'étanchéité du container de platine apparaît comme un facteur essentiel gouvernant la stoechiométrie finale en oxygène.

La stoechiométrie étant susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques des oxydes, nous avons donc caractérisé les propriétés structurales, électriques et magnétiques de nos matériaux.

#### **V.4. CARACTERISATION STRUCTURALE DES PHASES $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0,20$ )**

Les paramètres  $a$  et  $\alpha$  de nos phases rhomboédriques (Fig. 56) ont été calculés à partir de spectres de Guinier du fait de la faible quantité de matériau préparée sous pression. Les résultats sont donnés au Tableau XXIV.

Ces valeurs de  $a$  et  $\alpha$  varient peu en fonction du taux en yttrium au sein du réseau perovskite. Globalement, en tenant compte des erreurs expérimentales, une légère diminution de l'angle  $\alpha$  et du paramètre  $a$  est observée pour  $x$  croissant. Cette évolution de  $x$  peut paraître surprenante étant donné la taille plus faible de l'yttrium, par rapport à celle du lanthane ( $r_{\text{Y}^{3+}} = 1,075$  ;  $r_{\text{La}^{3+}} = 1,36$  [12]). En effet, cette différence devrait induire, pour le réseau  $\text{LnCuO}_3$ , une distorsion structurale légèrement accentuée.



**Tableau XXIV**  
**Evolution des paramètres des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  de structure rhomboédrique**  
**en fonction de la valeur de x**

Taux d'yttrium  x	Paramètres de maille			
	$a_{\text{rh.}}$ $\pm 0,002 \text{ \AA}$	$\alpha$ $\pm 0,02 (^\circ)$	$a_{\text{hex.}}$ $\pm 0,002 \text{ \AA}$	$c_{\text{hex.}}$ $\pm 0,01 \text{ \AA}$
0	5,431	60,86	5,503	13,21
0,05	5,435	60,84	5,504	13,23
0,10	5,435	60,84	5,504	13,23
0,15	5,430	60,85	5,500	13,22
0,20	5,429	60,80	5,494	13,22

Des travaux récemment effectués au laboratoire sur le système  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$  avec le nickel (III), élément de transition voisin du cuivre (III) [88], mettent en évidence une légère distorsion structurale (Tableau XXV). Dans le domaine de composition étudié  $0 \leq x \leq 0,30$ , la phase demeure de structure rhomboédrique avec un angle  $\alpha$  qui augmente en fonction de x, alors que le paramètre a diminue. L'évolution de  $\alpha$  suggère un accroissement de la distorsion structurale de la phase rhomboédrique  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$  avec x. Depuis fort longtemps déjà, l'étude du système  $\text{LnNiO}_3$  [7,9] avait permis de montrer l'augmentation de la distorsion structurale lors de la diminution de taille de l'ion terre-rare ( $\text{LaNiO}_3 \rightarrow \text{YNiO}_3$ ) (structure rhomboédrique  $\rightarrow$  structure orthorhombique de type  $\text{GdFeO}_3$ ).

Il faut également souligner que les variations des paramètres pour les phases au nickel (III) sont faibles.

**Tableau XXV**  
**Evolution des paramètres des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$  de structure rhomboédrique en fonction de la valeur de x**

Taux d'yttrium  x	Paramètres de maille			
	$a_{\text{rh.}}$ $\pm 0,004 \text{ \AA}$	$\alpha$ $\pm 0,02 (^\circ)$	$a_{\text{hex.}}$ $\pm 0,004 \text{ \AA}$	$c_{\text{hex.}}$ $\pm 0,01 \text{ \AA}$
0	5,393	60,81	5,459	13,13
0,05	5,387	60,88	5,459	13,11
0,10	5,383	60,88	5,454	13,10
0,30	5,378	60,91	5,452	13,08

La très faible variation des paramètres  $a$  et  $\alpha$  pour les phases rhomboédriques du cuivre  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  pourrait résulter de plusieurs phénomènes.

- L'yttrium ne participerait pas au réseau perovskite, mais dans ce cas, il serait présent dans une phase additionnelle comme  $\text{Y}_2\text{CuO}_4$  stable à de telles pressions [92]. Ce qui n'est pas le cas, les spectres Guinier avec des temps de pose relativement longs ( $t \approx 2\text{H}30$ ) n'ayant pas permis de détecter des raies supplémentaires.

- La formation de lacunes d'oxygène, ce qui conduirait à un système de composition  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ , mais jusqu'ici l'ensemble des travaux récents menés sur les perovskites du cuivre(III) ont souligné que la structure rhomboédrique ne comportait pas de lacunes d'oxygène.

Afin de conforter ce dernier point une détermination du degré d'oxydation du cuivre a été entreprise.

## V.5. DOSAGE CHIMIQUE DU DEGRE D'OXYDATION DU CUIVRE AU SEIN DE $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$

Une méthode de dosage du cuivre au sein des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  a été mise en oeuvre. Les valeurs du taux de cuivre III et de la non-stoechiométrie  $\delta$  sont reportées dans le Tableau XXVI.

**Tableau XXVI**  
**Degré d'oxydation moyen du cuivre au sein des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$**   
**rhomboédriques**

Taux d'Yttrium $x$	Degré d'oxydation moyen du cuivre $\pm 0,03$	Composition nominale $\pm 0,02$
0	2,99	$\text{LaCuO}_{2,99}$
0,05	2,96	$\text{La}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{CuO}_{2,98}$
0,15	2,98	$\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{CuO}_{2,99}$
0,20	2,92	$\text{La}_{0,80}\text{Y}_{0,20}\text{CuO}_{2,96}$

A l'imprécision des mesures près, les composés  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0,20$ ) semblent conserver leur stoechiométrie anionique, ce qui est en accord avec la symétrie envisagée pour ces phases (symétrie rhomboédrique).

## V.6. CARACTERISATION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES PHASES $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ RHOMBOEDRIQUES

Les courbes représentatives de  $\rho_T/\rho_{293K}$  en fonction de T obtenues à partir de pastilles compactées à froid, sont reportées à la figure 57.

Les résultats obtenus suggèrent une légère évolution de la localisation électronique en fonction de x. Si un caractère métallique est observé pour  $\text{LaCuO}_3$ , en revanche un comportement semi-conducteur est suggéré pour  $x = 0,20$ .

Cette variation de comportement électrique ne peut être attribuée qu'à la présence de l'yttrium dans le réseau. Un comportement analogue a été observé pour le système  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$  [88].

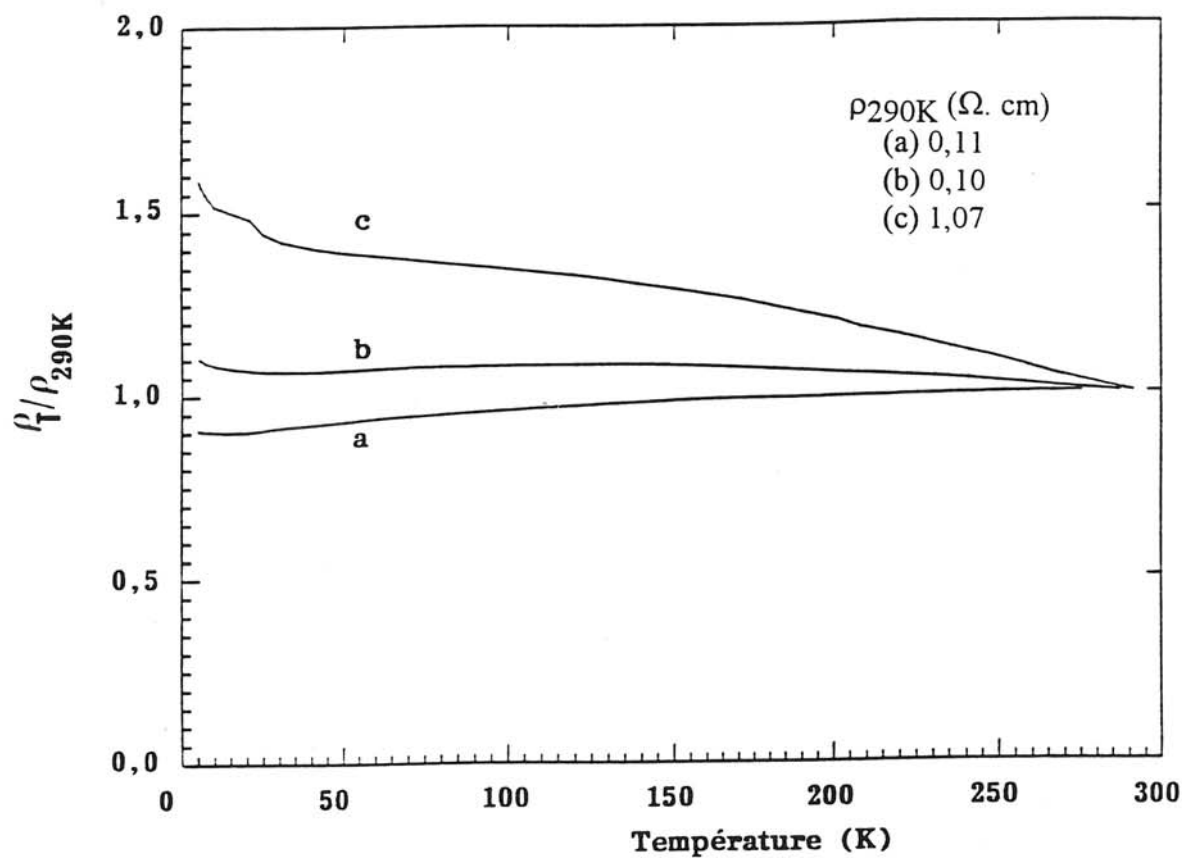


Fig. 57 : Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  pour différentes compositions:  $x = 0$  (a); 0,10 (b) et 0,20 (c).

## V.7. CARACTERISATION DES PROPRIETES MAGNETIQUES DES PHASES $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ RHOMBOEDRIQUES

Les courbes  $\chi_M'^{-1} = f(T)$  représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire, corrigée du diamagnétisme des ions présents dans le réseau en fonction de T, sont données à la figure 58.

Pour une température donnée, une augmentation de la susceptibilité magnétique molaire est observée en fonction du taux de l'yttrium dans le réseau de  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ .

Ce comportement, en accord avec les mesures électriques, suggère un accroissement de la localisation électronique au sein du réseau de  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  pour des valeurs de x croissantes. Il faut toutefois noter que les faibles valeurs de  $\chi_M'$  caractérisant ces oxydes, engendrent des erreurs de mesure et une certaine imprécision des courbes magnétiques. En effet, toute impureté magnétique, même à très faible concentration (indétectable par les techniques de caractérisation mise en oeuvre) induirait une forte variation de la valeur globale mesurée de  $\chi_M'$ . L'existence d'une localisation dans le domaine de température 25-30 K peut être imputable soit à une caractéristique intrinsèque du matériau (localisation électronique, liée à une modification structurale à basse température par exemple), soit à l'existence d'une impureté magnétique.

Les valeurs de  $\chi_M'$  à 295 K, donnés au Tableau XXVII, pour les phases au nickel (III) et au cuivre (III) sont du même ordre de grandeur. Cependant, la susceptibilité magnétique est légèrement plus élevée dans le cas du nickel (III) que dans celui du cuivre (III). Ce résultat est en accord avec l'accroissement de la covalence de la liaison M-O de M = Ni(III) à M = Cu(III), si l'on admet que la distorsion du réseau perovskite (notamment l'angle  $\alpha$  gouvernant le recouvrement orbitalaire) est comparable [10].

**Tableau XXVII**  
Valeurs de  $\chi_M'$  à 295 K pour les oxydes de formule  
 $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{MO}_3$  (M = Cu, Ni)

x		0	0,10	0,20	0,30	1
$\chi_M'$ (295 K)	[Cu]	0,21	0,29	0,82	-	phase inconnue
	[Ni]	0,76	0,96	-	1,06	1,38

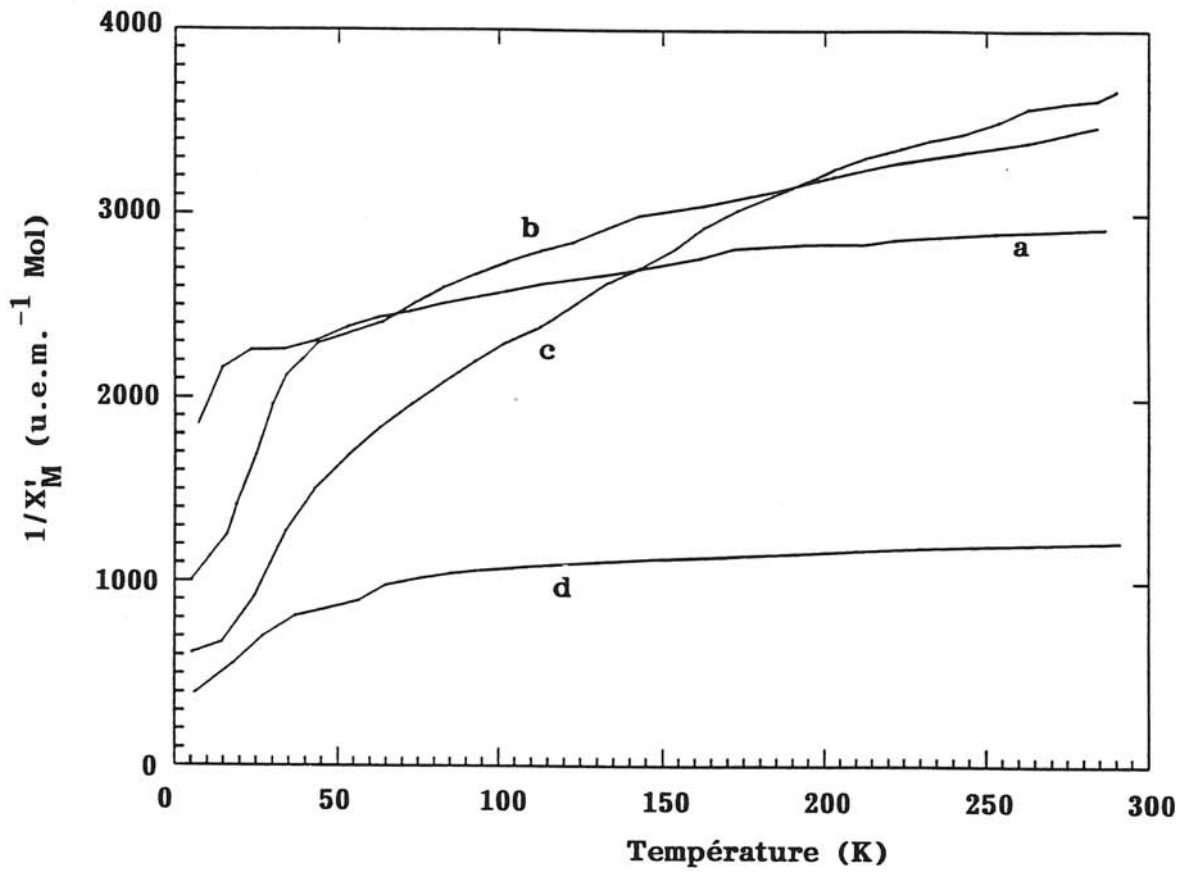


Fig. 58 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  avec  $x = 0$  (a); 0,10 (b); 0,15 (c) et 0,20 (d).

## V.8. CONCLUSION

Dans le but de préciser le rôle des conditions d'élaboration sous pression, sur la stoechiométrie en oxygène, des phases de formule générale  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ , nous avons re-préparé et étudié ces phases.

Dans tout le domaine de composition ( $0 \leq x \leq 0,40$ ), la structure rhomboédrique est observée. Le facteur prédominant dans la synthèse de ces phases semble être la diffusion "in situ" de l'oxygène (diffusion susceptible alors d'induire des lacunes d'oxygène). Les mesures électriques et magnétiques semblent en accord avec un accroissement de la localisation électronique induite par la présence de l'yttrium, de taille plus réduite que le lanthane. Ce comportement est comparable à celui des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$  contenant du nickel (III).

De tels résultats soulignent la difficulté réelle de stabiliser de tels produits où la variation d'un des paramètres de synthèse induit d'énormes conséquences, notamment sur leur teneur en oxygène. L'utilisation de plus hautes pressions ( $P > 7$  GPa) et d'un apport d'oxygène (de  $\text{KClO}_3$ ) plus important, permettrait peut-être la stabilisation de phases stoechiométriques pour un domaine de  $x$  plus élevé.

## V.9. ETUDE DES PHASES $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$ ISOTYPES DE CELLES DECRITES PAR BRINGLEY et al POUR $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ (SYMETRIES QUADRATIQUE ET MONOCLINIQUE)

### V.9.1. Synthèse et caractérisation par diffraction des rayons X

Bien que notre intérêt se soit principalement porté sur les phases stoechiométriques de structure rhomboédrique, l'étude des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétries quadratique et monoclinique permettait d'établir une comparaison avec celles isotopes de formulation  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ . Cette étude était susceptible, en outre, de mettre en évidence le rôle de l'yttrium sur la non-stoechiométrie en oxygène des oxydes du cuivre (III) de structure dérivée de la perovskite.

La phase quadratique, pour un taux d'yttrium égal à 0,10 et 0,15, a été élaborée sous une pression de 4 GPa, en utilisant un équipement de type "belt" ; la pression d'oxygène est générée "in situ" par la décomposition thermique de  $\text{KClO}_3$ .

La phase monoclinique a été obtenue sous une pression d'oxygène de 80 MPa-800°C pour les mêmes taux d'yttrium (0,10 et 0,15).

Les spectres de diffraction des rayons X (Fig. 59) de ces phases, sont isotypes de ceux donnés par Bringley et al [21-23] pour les oxydes  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ . Les paramètres de mailles calculés sont reportés au Tableau XXVIII. On observe pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  monocliniques, une distorsion plus importante (angle  $\beta$  plus grand) que celle mentionnée pour  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  [21-23].

### V.9.2. Dosage des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$

Les valeurs  $\delta$  de la non-stoechiométrie en oxygène trouvées par dosage d'oxydo-réduction, sont données au Tableau XXVIII. Si les valeurs de  $\delta$ , pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  monocliniques appartiennent au domaine de  $\delta$  défini par Bringley et al ( $0,40 \geq \delta \geq 0,20$ ), celles concernant les phases quadratiques semblent plus importantes ( $\delta > 0,20$  ; Bringley :  $0,20 > \delta > 0$ ) (Tableau XXVIII).

### V.9.3. Caractérisation électrique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$

Les mesures électriques pour la phase quadratique ( $x = 0,10$  ;  $0,15$ ) et la phase monoclinique ( $x = 0,10$  ;  $0,15$ ), sont représentées à la figure 60. Toutes les mesures ont été effectuées par la méthode des quatre pointes sur pastilles préparées par compression à froid afin d'éliminer tout facteur susceptible de modifier la stoechiométrie en oxygène.

On observe un accroissement de la localisation électronique de la phase quadratique à celle monoclinique. Ce résultat peut être induit principalement par la distorsion structurale bien que les lacunes d'oxygène soient également un facteur important, comme le montre la comparaison pour deux phases isostructurales, où l'introduction d'yttrium augmente le taux de lacunes d'oxygène (Fig. 60).

### V.9.4. Caractérisation magnétique des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$

Les courbes  $\chi_M'^{-1} = f(T)$ , où  $\chi_M'$  est corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau, sont données aux figures 61, 62.



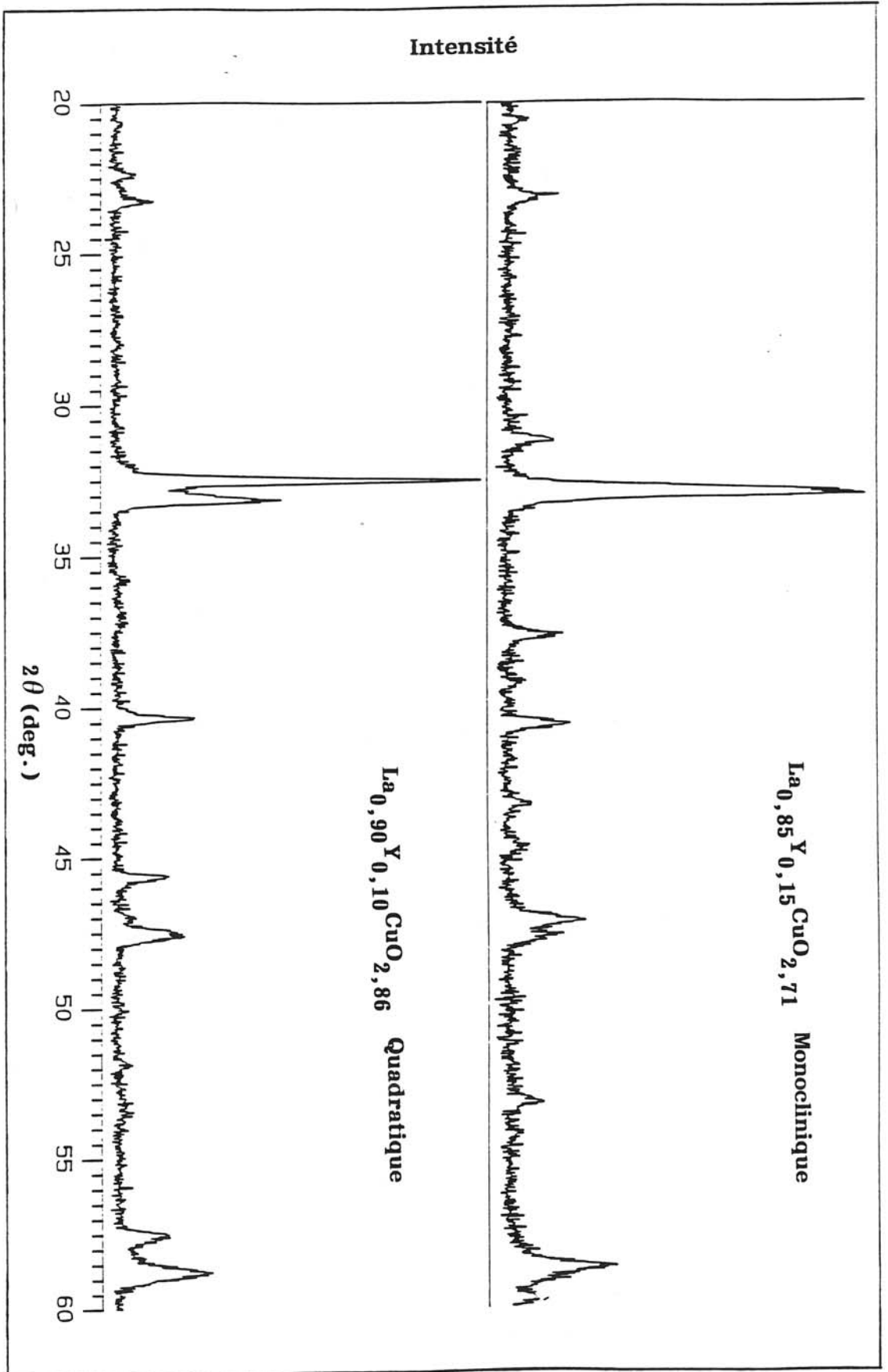


Fig. 59 : Diffractogrammes des rayons X des composés  $\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{CuO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,14$ ) et  $\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{CuO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,29$ ).

Tableau XXVIII : Composition et caractéristiques structurales de quelques phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$

Symétrie	x	Non-stoech. en oxygène $\delta \pm 0,02$	Taux de Cu(III) % ( $\pm 4$ )	Paramètres de maille				Composition nominale
				a $\pm 0,006 \text{ \AA}$	b $\pm 0,006 \text{ \AA}$	c $\pm 0,006 \text{ \AA}$	$\beta \pm 0,02^\circ$	
quadratique (4 GPa, 1100°C)	0,10	0,14	72	3,812	3,812	3,967	90	$\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{CuO}_{2,86}$
	0,15	0,24	52	3,822	3,822	3,972	90	$\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{CuO}_{2,76}$
Monoclinique (800 b, 800°C)	0	0,33 (Bringley)	34	8,629	3,831	8,651	90,21	$\text{LaCuO}_{2,67}$
	0,10	0,32	36	8,578	3,812	8,568	90,41	$\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{CuO}_{2,68}$
	0,15	0,29	43	8,589	3,817	8,58	90,41	$\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{CuO}_{2,71}$

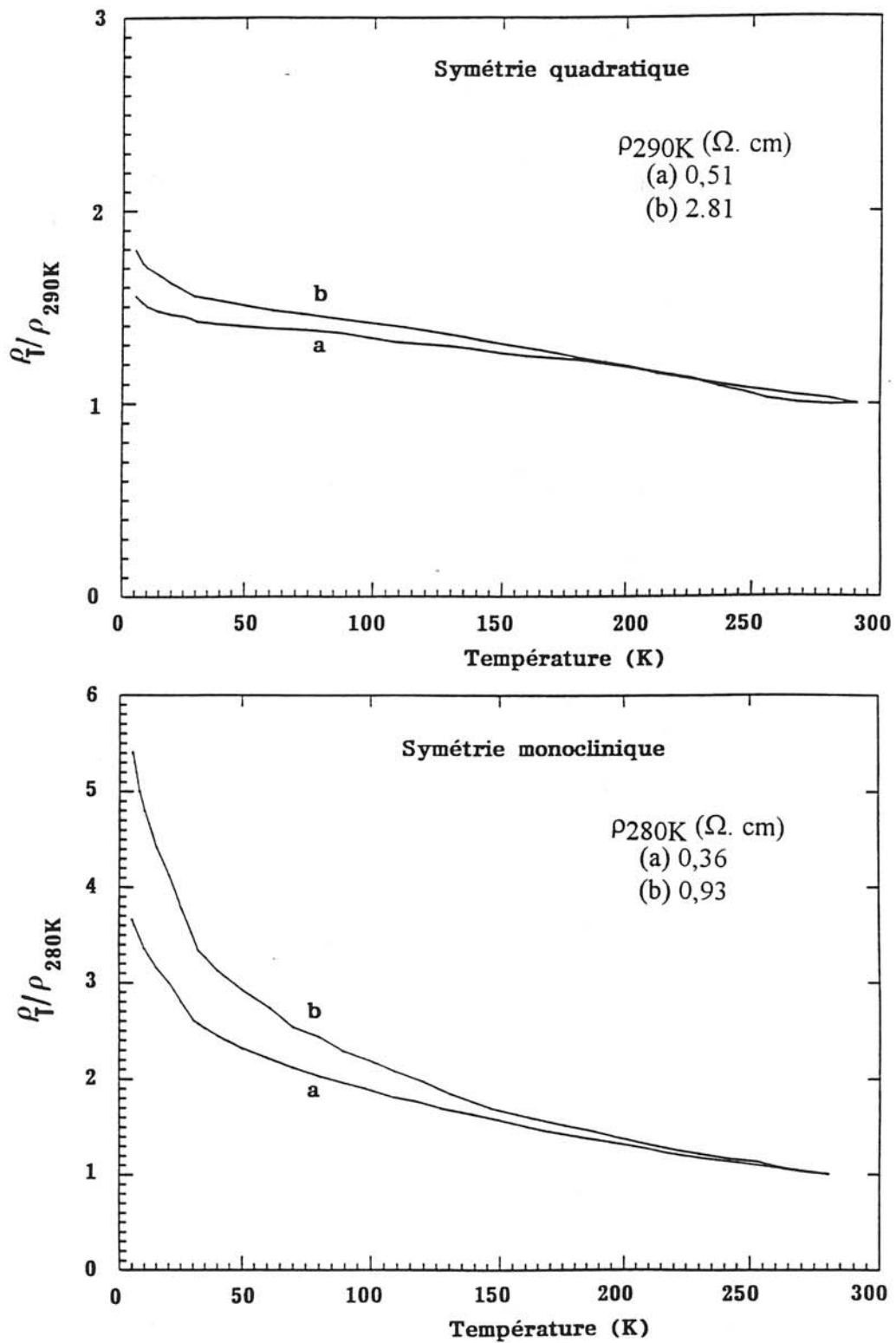


Fig. 60 : Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique et monoclinique pour  $x = 0,10$  (a) et  $0,15$  (b).

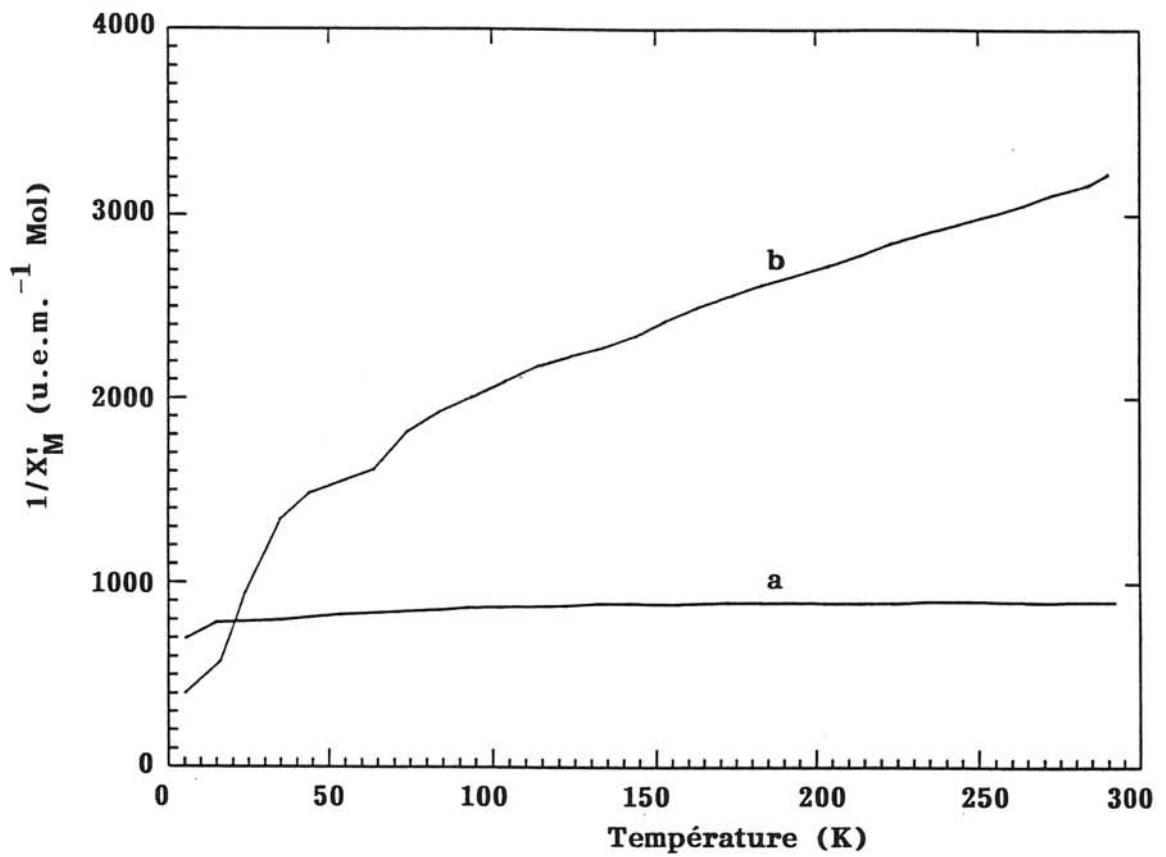


Fig. 61 : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique pour  $x = 0$  (a) et  $x = 0,15$  (b).

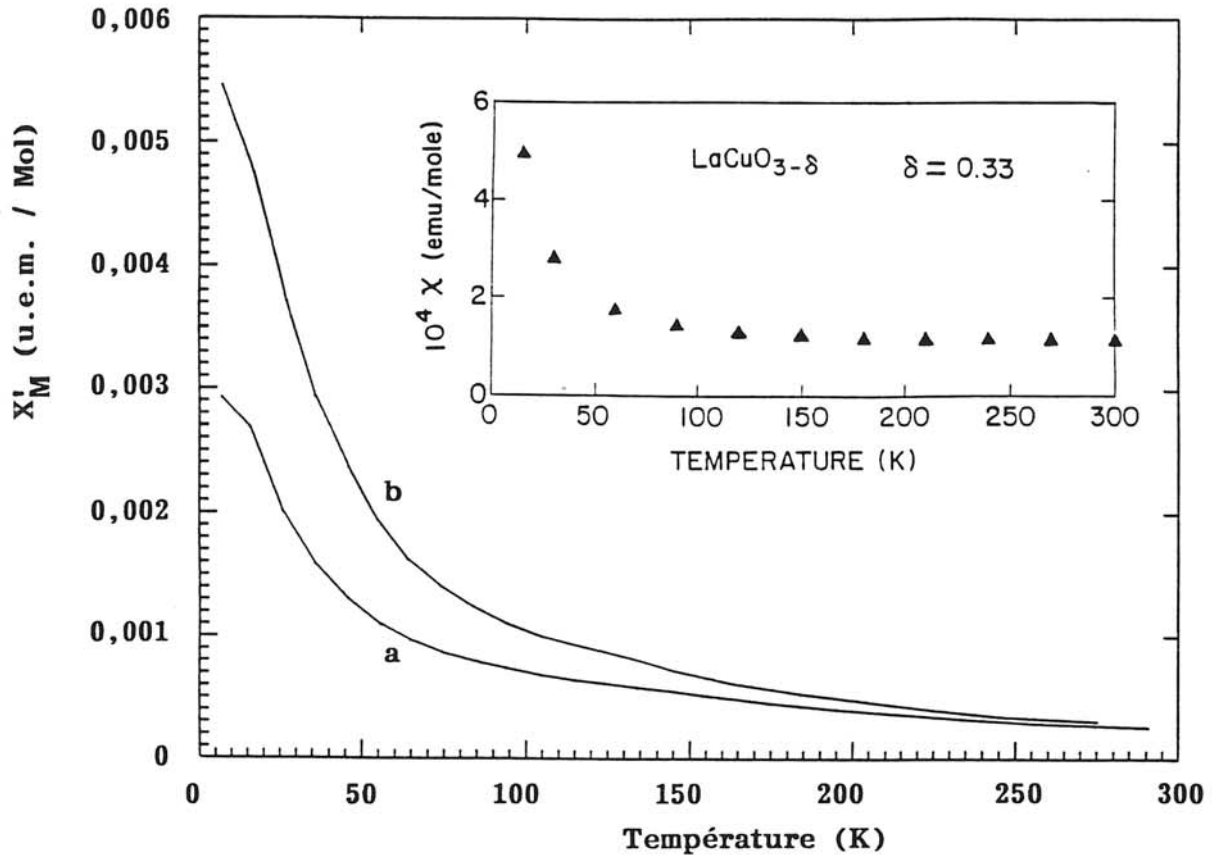


Fig. 62 : Variation thermique de la susceptibilité molaire des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie monoclinique pour  $x = 0,10$  (a) et  $0,15$  (b). En cartouche est représentée  $\chi = f(T)$  du composé  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  selon Bringley et al [23].

Le comportement magnétique des phases quadratiques (Fig. 61) s'éloigne, en fonction de l'accroissement de  $x$ , d'un comportement de type paramagnétique de Pauli, la variation de  $\chi'_M$  devenant plus importante en fonction de la température. De plus, la valeur de  $\chi'_M$  pour une température donnée augmente en fonction de  $x$ , ce qui est en accord avec une localisation électronique.

Pour les phases monocliniques, la variation de  $\chi_M'^{-1}$  en fonction de  $T$  se rapproche de la loi de Curie-Weiss (Fig. 62). La non-linéarité des courbes peut être attribuée au faible magnétisme mesuré, induisant une erreur importante. Ce comportement suggère une diminution du caractère métallique des composés lorsque la substitution du lanthane par l'yttrium augmente au sein du réseau.

### V.9.5. Conclusion

La substitution de l'yttrium au lanthane dans le réseau de  $\text{LaCuO}_3$  a permis la stabilisation de phases isotypes de celles rencontrées pour les matériaux  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 0,40$ ). L'introduction d'yttrium engendrant, semble-t-il, un taux de lacunes plus important dans le même domaine de pression utilisé pour la synthèse.

L'yttrium de par son rayon ionique plus faible que le lanthane, induit une distorsion structurale plus importante et donc une localisation électronique, ce qui est vérifié expérimentalement.

## V.10. TENTATIVES DE STABILISATION DES PHASES $\text{YCuO}_3$ ET $\text{NdCuO}_3$ (Ln : Y, Nd)

### V.10.1. Essais de synthèse de la phase $\text{YCuO}_3$

Les phases du système  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  de structure rhomboédrique ont donc été stabilisées dans le domaine de composition  $0 \leq x \leq 0,20$ . A partir de  $x = 0,20$ , des raies caractérisant la présence d'impuretés sont observées sur les diffractogrammes des rayons X.

Un essai de synthèse de la phase de composition extrême  $\text{YCuO}_3$  a été mené.

Dans l'impossibilité de synthétiser la phase  $\text{YCuO}_2$  dans les conditions expérimentales décrites précédemment ( $1050^\circ\text{C}$  sous vide dynamique), un autre précurseur caractérisé par un rapport Y/Cu égal à 1 a été sélectionné :  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . Ce produit initial présente une structure orthorhombique (Pna2). L'élaboration de ce

précurseur à partir des oxydes correspondants pris en proportion stoechiométrique, nécessite un traitement thermique de l'ordre de 1000°C pendant 24H à l'air [93] (Fig. 63).

L'oxydation de ce précurseur est réalisée sous des conditions sévères (8 GPa, 1200°C) au sein d'un équipement de type "belt", la pression d'oxygène étant générée par la décomposition "in situ" de  $\text{KClO}_3$ .

Le spectre de diffraction des rayons X du produit obtenu après traitement sous hautes pressions est représenté à la figure 64. Il a été analysé sur la base d'un mélange de phases  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ , de  $\text{KCl}$ , de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et des impuretés préalablement observées pour  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  avec  $x > 0,20$ . Ces dernières n'ont pu être identifiées du fait de la forme très élargie des pics.

### V.10.2. Essais de synthèse de la phase $\text{NdCuO}_3$

Le néodyme ayant une taille comprise entre le lanthane et l'yttrium ( $r_{\text{La}^{3+}} = 1,36 \text{ \AA} < r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,27 \text{ \AA} < r_{\text{Y}^{3+}} = 1,02 \text{ \AA}$ ), la stabilisation du composé  $\text{NdCuO}_3$  pouvait se révéler plus accessible que celle de la phase  $\text{YCuO}_3$ . Ce matériau  $\text{NdCuO}_3$  n'avait toutefois pu être obtenu auparavant.

La possibilité par analogie avec  $\text{LaCuO}_3$ , de partir d'un système réactif comme  $\text{NdCuO}_2$ , où le rapport cationique est égal à 1, pouvait induire la stabilisation d'une telle perovskite.

Le précurseur  $\text{NdCuO}_2$  est synthétisé dans les mêmes conditions que  $\text{LaCuO}_2$  (1050°C sous vide dynamique). Son diffractogramme est isotype de celui observé pour  $\text{LaCuO}_2$ .

Des essais d'oxydation de ce composé sous de très hautes pressions (7 GPa-8 GPa) au sein d'un équipement de type "belt" en présence de  $\text{KClO}_3$ , à différentes températures ( $900^\circ\text{C} \leq T \leq 1300^\circ\text{C}$ ) ont été réalisés.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons issus de ces essais montre un mélange de phase comportant de l'oxyde de cuivre et de néodyme et une phase de type  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ . D'autres précurseurs issus de la calcination de nitrates ou d'hydroxydes ont donné les mêmes résultats après oxydation dans des conditions expérimentales voisines.

Des essais d'oxydation des précurseurs sous pression d'oxygène gaz dans un domaine de pression moyenne (40 MPa à 150 MPa pour T allant de 600°C à 900°C) ont été entrepris afin de vérifier si des phases  $\text{NdCuO}_{3-\delta}$  pouvaient être

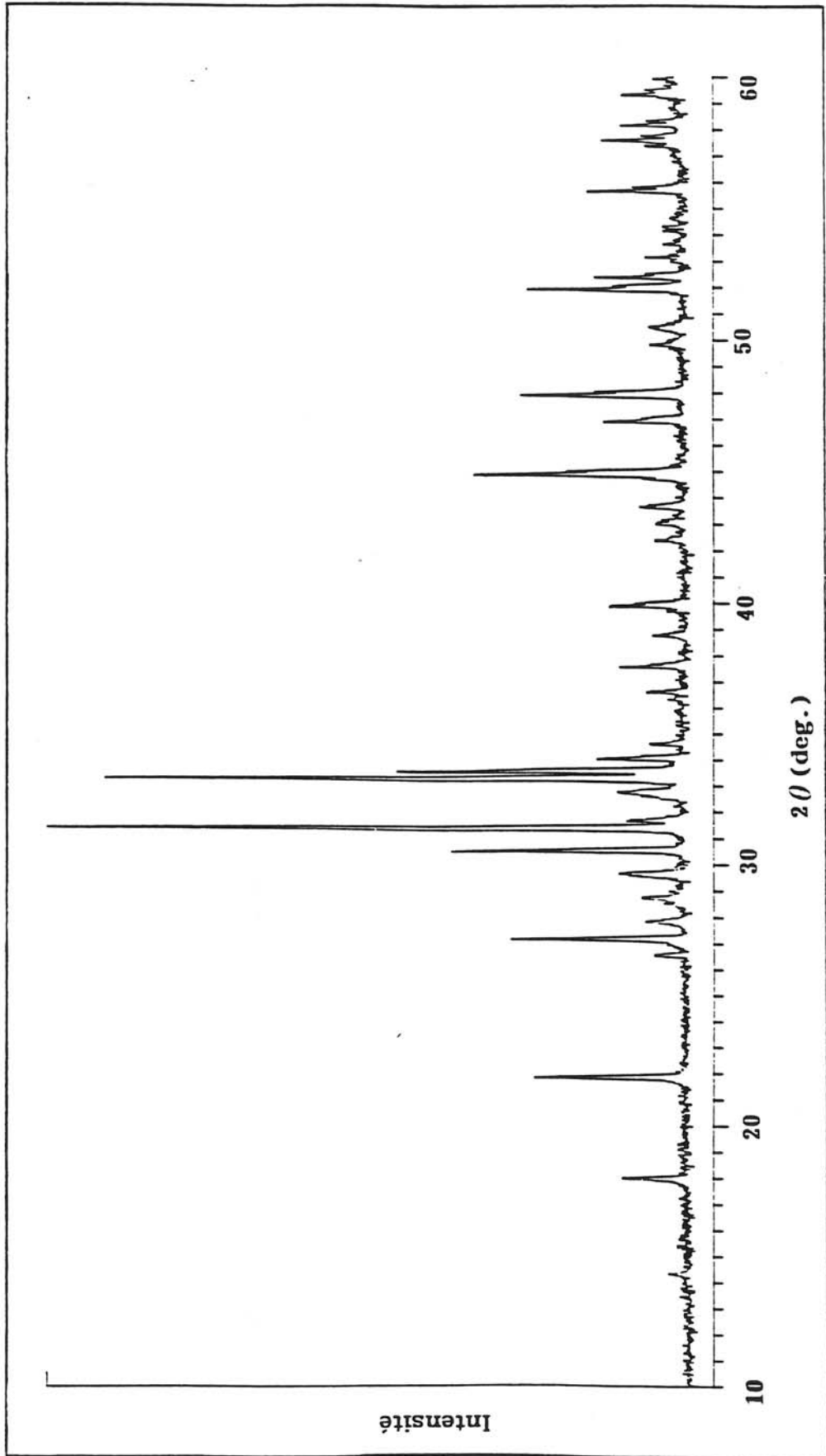


Fig. 63 : Diffractogramme des rayons X du composé  $Y_2Cu_2O_5$ .



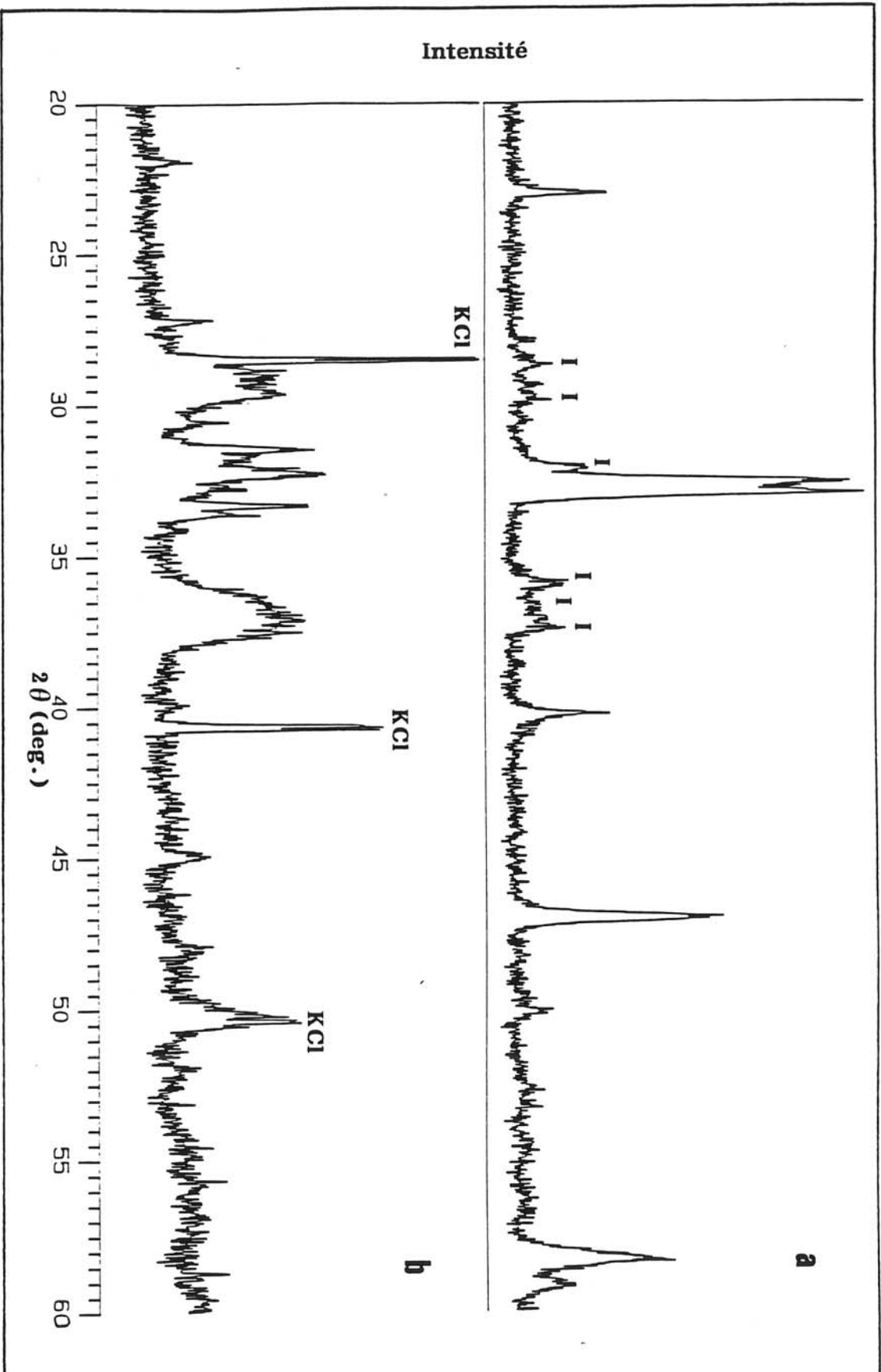


Fig. 64 : Diffractogramme des rayons X de  $\text{La}_{0,60}\text{Y}_{0,40}\text{CuO}_3$  rhomboédrique (a) (I: impureté) et du produit  $\text{YCuO}_3$  obtenu sous hautes pressions (b).

stabilisées avec les structures décrites par Bringley et al. pour  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ . Les diffractogrammes obtenus ont montré uniquement la formation des phases  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4 + \text{CuO}$  dans ces conditions expérimentales. Aucune perovskite non-stoechiométrique en oxygène n'a pu être mise en évidence.

**CHAPITRE VI**

**ETUDE PAR SPECTROMETRIE MOSSBAUER  
DES SONDES DIAMAGNETIQUES  $^{119}\text{Sn}^{4+}$   
D'UN FERRATE DE STRONTIUM  
DE STRUCTURE PEROVSKITE  
COMPARAISON AVEC LE FERRATE DE CALCIUM**

La spectrométrie Mössbauer est une technique maintenant largement utilisée en Chimie du Solide. L'effet Mössbauer est la propriété qu'ont certains noyaux d'émettre ou d'absorber des photons sans recul. En d'autres termes, cela consiste en l'émission (au sein de la source) et l'absorption (au sein de l'absorbant qui est généralement le matériau étudié) de rayons  $\gamma$  par les noyaux liés au réseau dans un solide sans perte d'une partie d'énergie du rayonnement par effet de recul. La résolution élevée de cette technique permet de mettre en évidence différents types d'interactions hyperfines traduisant l'influence de l'environnement du noyau de l'élément Mössbauer dans la phase étudiée. Cette méthode permet donc d'obtenir des informations concernant les couches électroniques de l'atome résonant, ainsi que sur sa symétrie locale.

Les interactions hyperfines sont de deux types :

- les interactions électrostatiques qui sont responsables de divers phénomènes :

\* le déplacement isomérique ( $\delta$ ) qui est fonction de la densité de charge électronique des atomes résonants. Il donne des informations, notamment sur le degré d'oxydation adopté par le métal considéré,

\* l'éclatement quadrupolaire ( $\Delta$ ) qui rend compte de la symétrie locale (distorsion du site) et de la nature des liaisons.

- Les interactions magnétiques qui reflètent la structure magnétique (effet Zeeman). La levée de dégénérescence complète, induite par les interactions magnétiques, se traduit par un spectre à six raies (cas du fer), permettant ainsi de mesurer le champ hyperfin du noyau et par là même, le nombre d'électrons non-appariés.

De plus l'intensité des raies résonantes permet de déterminer la teneur relative des diverses configurations électroniques adoptées par le métal et de suivre le comportement dynamique de l'atome Mössbauer ( $I \propto f = \exp. (-K^2 \langle x \rangle^2)$  ; K vecteur d'onde,  $\langle x \rangle$  amplitude de vibration moyenne).

Cependant, bien qu'à peu près un tiers des éléments du Tableau Périodique possèdent un isotope Mössbauer, peu en réalité sont utilisables. Aussi, le plus couramment rencontré dans les études Mössbauer est l'isotope du fer ( $^{57}\text{Fe}$ ). En vue d'augmenter le nombre de systèmes caractérisables par cette technique, une nouvelle méthode a été proposée par Fabritchnyi et al. [94].

Elle est basée sur l'utilisation d'une impureté résonante, au sein du réseau que l'on souhaite étudié. Cette méthode met en oeuvre le dopage par de faibles

quantités d'une impureté utilisée comme sonde diamagnétique, possédant un isotope Mössbauer, dans un réseau magnétiquement ordonné dépourvu d'éléments Mössbauer.

Cette voie, a priori, devrait permettre l'étude de n'importe quel matériau, le spectre Mössbauer de la sonde diamagnétique reflétant la structure hyperfine grâce aux champs transférés par ses voisins magnétiques. Ainsi, les spectres Mössbauer de sondes diamagnétiques telles que l'étain ( $^{119}\text{Sn}$ ), l'antimoine ( $^{121}\text{Sb}$ ) et le tellure ( $^{125}\text{Te}$ ), montrent l'insertion de ces ions dans le réseau (au travers de l'existence de champs transférés). Leurs valeurs donnent aussi des informations sur les liaisons chimiques, les configurations électroniques des ions voisins, la diffusion des atomes dans le réseau, la chimie de surface des solides, etc.. Les sondes diamagnétiques sont donc très sensibles à leur environnement et peuvent révéler d'autres phénomènes que ceux observés lorsque l'élément Mössbauer est l'un des constituants essentiels du réseau.

Afin d'éviter, d'une part, toute perturbation du réseau et de leurs propriétés physiques, d'autre part la formation de clusters, les taux de dopage en impureté sont faibles (de l'ordre de 1 %).

Les principaux systèmes étudiés jusqu'ici par cette méthode concernait principalement les systèmes binaires tels que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (état de valence, solubilité, étude de la cristallisation, perturbation de l'environnement anionique, etc.), l'oxyde pouvant être considéré comme un modèle type,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (composant de charge, lacunes de surface),  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}_2$ ... [94-106].

Une telle méthode appliquée à un réseau oxygéné renfermant un élément de transition à un degré d'oxydation élevé, n'avait jusqu'à présent jamais été mise en oeuvre. La spectrométrie Mössbauer des sondes diamagnétiques étant plus sensible à la configuration électronique des voisins, du fait de la modification du peuplement électronique des orbitales d qu'une étude dite "normale", il nous a paru intéressant de l'appliquer à un système tel que  $\text{AFeO}_3$  ( $\text{A} = \text{Sr}, \text{Ca}$ ), où le fer est tétravalent. Cet oxyde présente l'avantage de renfermer un élément (Fe) possédant un isotope Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) permettant ainsi une étude Mössbauer par l'intermédiaire de deux atomes Mössbauer différents (le  $^{57}\text{Fe}$  et la sonde diamagnétique  $^{119}\text{Sn}^{\text{IV}}$ ). Les composés  $\text{SrFeO}_3$  et  $\text{CaFeO}_3$  ont été également étudiés par spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$ , afin de préciser les modifications éventuelles par la substitution de  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  au  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ . Cette étude Mössbauer a été effectuée grâce à la collaboration étroite de L. Fournès au laboratoire, ainsi qu'à celle de P. Fabritchnyi de l'université Lomonosov de Moscou.

## VI.1. ETUDE DE L'OXYDE $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ : 1 % at. $^{119}\text{Sn}$ [107]

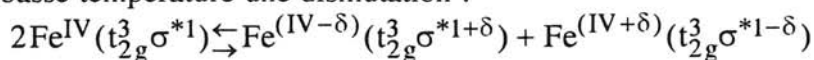
### VI.1.1. Introduction

Le composé  $\text{SrFeO}_3$  renferme le fer tétravalent dans une matrice oxygénée tridimensionnelle de structure perovskite cubique. Aucune distorsion n'est mise en évidence jusqu'à 4,2 K excluant ainsi tout effet coopératif de type Jahn-Teller. Sa structure magnétique est hélicoïdale et le comportement magnétique est de type antiferromagnétique avec une température de Néel égale à 134 K [26,108-110]. Cette température de Néel décroît en fonction de l'augmentation de la non-stoechiométrie en oxygène, passant à la valeur de 80 K pour  $\text{SrFeO}_{2,84}$  [26]. En outre, un changement important de la valeur du moment magnétique de Fe est observé entre le domaine paramagnétique ( $\mu = 4,9 \mu_B$ ) et celui ordonné ( $\mu = 3,1 \mu_B$  à 4,2 K).

En symétrie octaédrique, le fer (IV) est susceptible, dans une valeur usuelle du champ cristallin, de présenter deux configurations électroniques : l'une à spin faible ( $t_{2g}^4 e_g^0$ ), l'autre à spin fort ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ).

La configuration électronique à spin faible est celle attendue du fait de l'absence d'effet Jahn-Teller. De récentes études (magnétiques et Mössbauer) ont permis de suggérer que le Fe(IV) adopterait la configuration à spin fort avec un électron délocalisé ( $t_{2g}^3 \sigma^{*1}$ ) [109-111].

Il a été, en outre, montré que, dans l'oxyde  $\text{CaFeO}_3$ , l'ion Fe(IV) subissait à basse température une dismutation :



Un tel phénomène n'a pas été observé au sein de  $\text{SrFeO}_3$  [112-113].

### VI.1.2. Méthode de préparation et analyse structurale de $\text{SrFeO}_3$ : 1 % at. $^{119}\text{Sn}$

Les échantillons ont été préparés par traitement thermique d'un mélange stoechiométrique de nitrate de strontium  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  et d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (séché). L'hydroxyde de fer a été préalablement dopé avec de l'étain par coprécipitation à partir d'une solution aqueuse de chlorures de Fe(III) et Sn(IV) additionnée d'ammoniaque. Le taux sélectionné était de 1 % atomique d'étain enrichi à 92 % en  $^{119}\text{Sn}$ .

La synthèse du produit final a nécessité deux étapes.

La première consistait en une calcination à 1200°C à l'air du mélange de départ (nitrate de strontium et hydroxyde de fer dopé avec Sn) pendant 48h. Les dosages d'oxydo-réduction et l'analyse radiocristallographique révélant une non-stoechiométrie anionique, un traitement d'oxydation s'avérait nécessaire.

La seconde était donc un traitement thermique (900°C), sous une pression élevée d'oxygène ( $P \approx 6$  GPa) du produit précédent en utilisant un appareil de type "belt",  $KClO_3$  étant utilisé comme source d'oxygène.

L'analyse radiocristallographique (Fig. 65) du produit final n'a pas permis, au travers de la mesure du paramètre de maille, de déceler un écart notable à la stoechiométrie en oxygène. Le spectre obtenu s'indexait dans un système cubique avec pour paramètre  $a = 3,852$  Å.

Etant donné la quantité limitée de matériau résultant de la synthèse, dans les conditions de hautes pressions, mais principalement à l'impossibilité de récupérer celui-ci après l'étude Mössbauer (échantillon dans une résine), il ne nous a pas été possible de réaliser des dosages chimiques.

### **VI.1.3. Etude par spectrométrie Mössbauer de $SrFeO_{3-\delta}$ : 1 % at. $^{119}Sn$**

Les spectres Mössbauer de  $^{119}Sn$  et de  $^{57}Fe$  ont été enregistrés sur un spectromètre à accélération constante, en utilisant les sources constituées respectivement de  $Ca^{119}SnO_3$  et de  $^{57}Co(Rh)$ , puis exploités par informatique.

Il faut noter que la quantité limitée de produit ( $< 100$  mg) et le faible taux de dopage a nécessité pour l'enregistrement des spectres de  $^{119}Sn$  avec la source utilisée (activité  $\approx 10$  mCi) un temps important de stockage des données.

#### **VI.1.3.1. Caractérisation des spectres Mössbauer à 293 K**

##### VI.1.3.1.a. Spectre Mössbauer du $^{57}Fe$ à température ambiante

Le spectre Mössbauer de  $^{57}Fe$  à 293 K est donné à la figure 66a.

Le pic d'absorption a pu être déconvolué en deux singulets dont les caractéristiques Mössbauer sont rassemblées dans le Tableau XXIX. Le singulet prépondérant observé ( $\delta/\alpha-Fe = +0,057$  mm/s) traduit le degré d'oxydation (IV) de

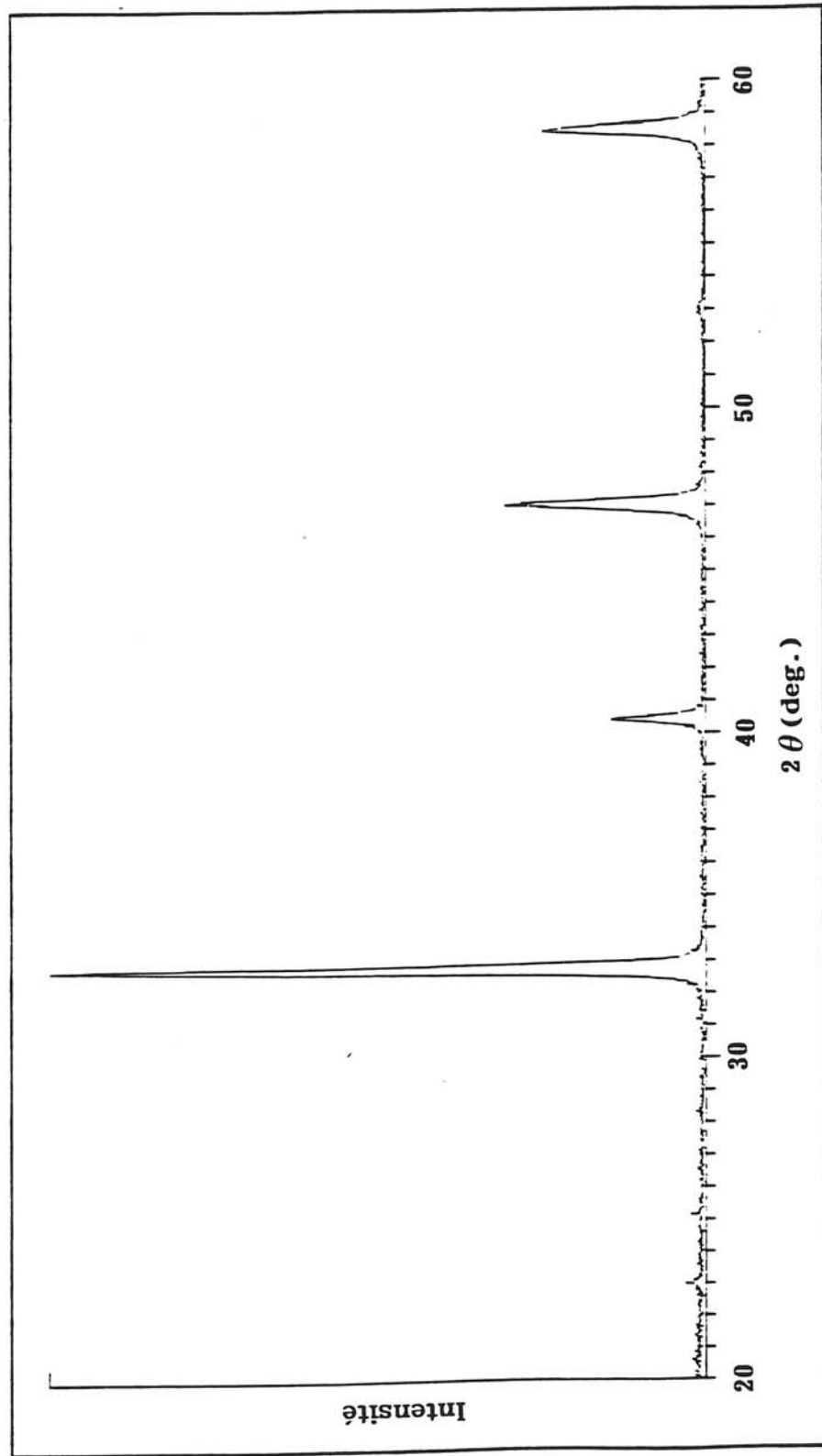


Fig. 65 : Diffractogramme des rayons X de la phase SrFeO<sub>3</sub>:1%Sn cubique obtenue à P = 6 GPa et T = 900°C.



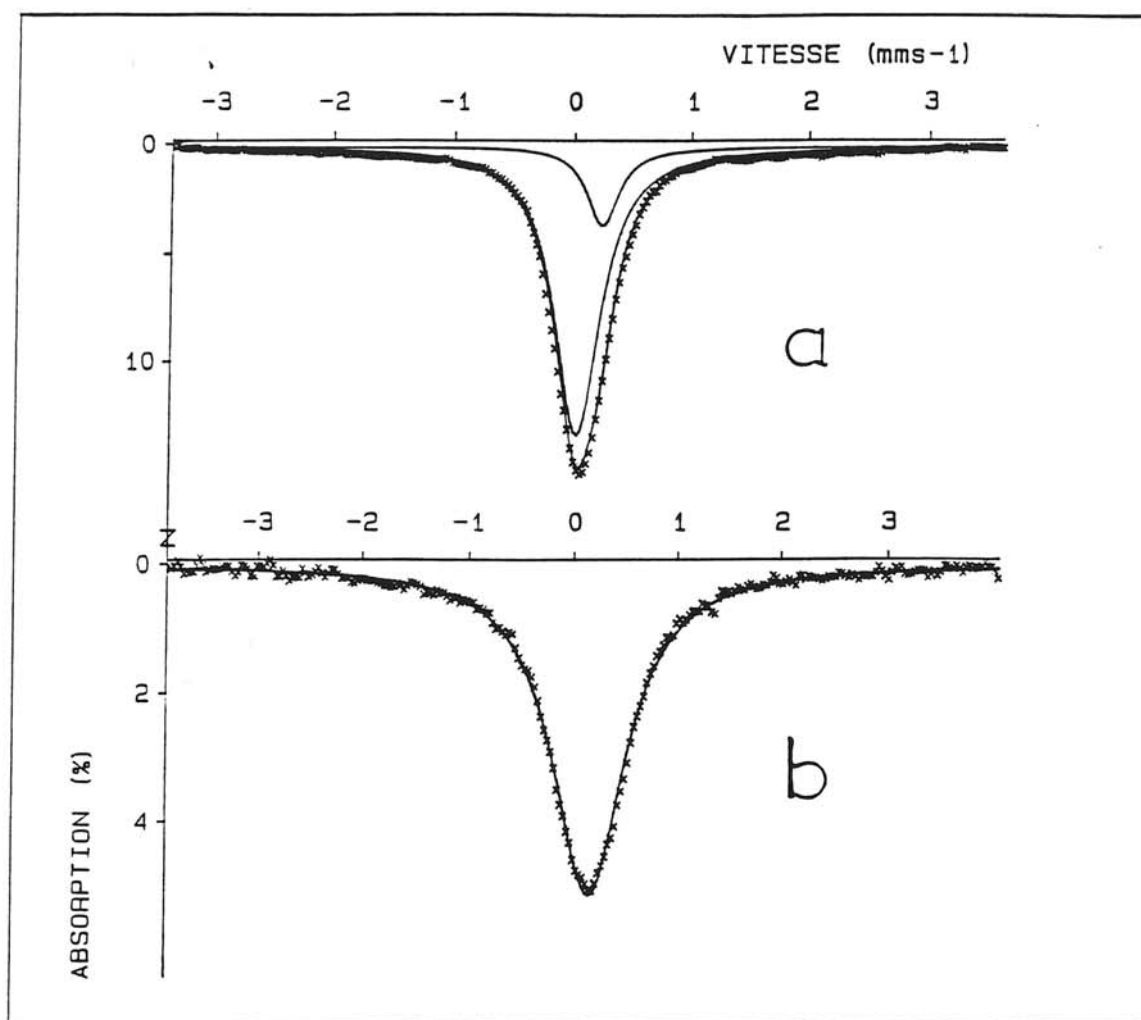


Fig. 66 : Spectres Mössbauer à 290K de  $^{57}\text{Fe}$  (a) et  $^{119}\text{Sn}$  (b) du ferrate de strontium dopé avec de l'étain (1%at.).

la majorité des ions fer présents dans la matrice, la valeur du déplacement chimique étant en accord avec celle annoncée par Gallagher et al. [25]. L'absorption complémentaire représentée par le deuxième pic ( $\delta = +0,27$  mm/s) est associée au fer (III), ce qui permet de préciser la composition chimique de notre ferrate servant de matrice pour les sondes  $^{119}\text{Sn}$  :  $\text{SrFeO}_{2,94}$ .

**Tableau XXIX**  
**Paramètres Mössbauer du spectre de  $^{57}\text{Fe}$  à 293 K**  
**Comparaison avec les valeurs de la littérature.**

	Associé à Fe(IV)	Associé à Fe(IV) [25]	Associé à Fe(III)	Associé à Fe(III) [25,113]
$\delta$ (mm/s)	0,057	0,06	0,27	0,33
$\Gamma$ (mm/s)	0,47	0,39	0,30	

L'absence d'un éclatement quadrupolaire dans le cas de l'absorption associée au fer (III) et son déplacement chimique légèrement inférieur à la valeur observée dans les oxydes (Tableaux XXIX, XXX) pourrait suggérer un mélange des configurations électroniques de Fe (III) et Fe (IV), du fait notamment d'une certaine délocalisation.

**Tableau XXX**  
**Valeurs de l'éclatement quadrupolaire pour  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$**

Nature de l'oxyde	$\text{SrFeO}_{2,97}$ [25,113]	$\text{SrFeO}_{2,94}$ : 1 % Sn (nous)	$\text{SrFeO}_{2,86}$ [113]	$\text{SrFeO}_{2,73}$ [25,113]
$\Delta$ (mm/s)	0	0	0,84	1,29

Dans des travaux antérieurs portant sur des phases dont la non-stoechiométrie était plus importante ( $\delta_{\text{stoech.}} = +0,27$  ;  $+0,14$ ), il a été suggéré que les Fe(III) résultants devaient être associés à une lacune anionique responsable d'un éclatement quadrupolaire marqué (Tableau XXX). Cette association pouvait paraître surprenante dans la mesure où, du fait de sa configuration électronique, le fer trivalent préfère des sites  $\text{O}_h$  ou  $\text{T}_d$ . Ce phénomène n'est pas observé dans notre cas, la largeur

à mi-hauteur  $\Gamma$  étant faible, notre observation se rapproche de celle faite pour des phases plus stoechiométriques ( $\delta_{\text{stoech.}} = +0,03$ ) [25] (Tableau XXX).

Ce résultat peut également s'expliquer en se référant au gradient de champ électrique qui est la somme de deux termes :

$$q_t = q_{\text{reseau}} + q_v \quad (|q_{\text{res.}}| < |q_v| \text{ et de signes opposés}).$$

Le premier terme provient des ions voisins de l'atome Mössbauer, le deuxième traduit la contribution des électrons de valence (par rapport à la symétrie sphérique) de l'atome Mössbauer. Ainsi, en suivant l'hypothèse de Gallagher, si nous admettons qu'une lacune d'oxygène se trouve dans l'environnement immédiat du fer (III), il nous faut également admettre que la contribution de  $q_r$  (dû à la lacune) est compensée par  $q_v$  (provenant du trou partiel dans la configuration électronique  $3d^5$  associé à l'état  $\text{Fe}^{(3+\varepsilon)+}$  ( $3d^{5-\varepsilon}$ )).

#### VI.1.3.1.b. Spectre Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ à 293 K

Le spectre observé est constitué d'un singulet caractérisé par  $\delta/\text{CaSnO}_3 = 0,11$  mm/s et  $\Gamma = 0,88$  mm/s (Fig. 66b). La valeur du déplacement chimique étant analogue à celle rencontrée pour les ions  $\text{Sn(IV)}$  au sein de diverses matrices oxygénées à caractère isolant [97,99], nous pouvons admettre que les orbitales de valence des ions  $\text{Sn(IV)}$  ne sont pas affectées de façon notable par les électrons de conduction du ferrate de strontium. Un tel comportement a déjà été signalé lors de la transition métal  $\rightarrow$  semi-conducteur présente dans les oxydes  $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$ , où aucun changement de  $\delta$  pour  $^{119}\text{Sn}^{\text{IV}}$  n'a pu être associé à celle-ci [102-104].

La valeur mesurée de  $\Gamma$  étant égale à celle obtenue pour l'échantillon étalon  $\text{CaSnO}_3$  (de symétrie cubique), nous pouvons exclure toute interaction quadrupolaire et localiser les ions  $\text{Sn(IV)}$  dans les sites octaédriques de haute symétrie identiques à ceux occupés par  $\text{Fe(IV)}$ .

#### **VI.1.3.2. Etude Mössbauer de $\text{SrFeO}_{2,94} : 1 \%$ at. $^{119}\text{Sn}$ à 4,2 K**

##### VI.1.3.2.a. Spectre Mössbauer de l'étain à 4,2 K

La polarisation de spin des ions étain dans la phase magnétiquement ordonnée ( $T < T_N$ ) provoque un changement drastique du spectre de  $^{119}\text{Sn}$  (Fig. 67). L'absorption résonnante devient très diffuse et s'étale sur une grande gamme de

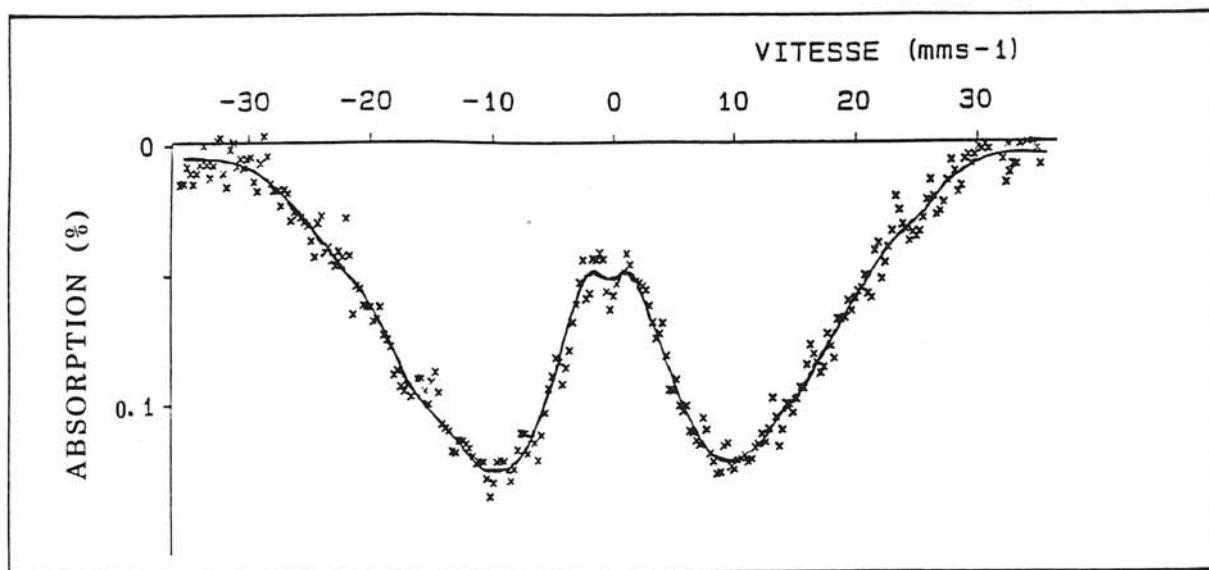


Fig. 67 : Spectre Mössbauer à 4,2K de  $^{119}\text{Sn}$  dans  $\text{SrFeO}_3$ .

vitesse soulignant l'existence d'une large distribution de champs hyperfins  $H(^{119}\text{Sn})$ . Afin d'analyser la répartition observée, nous avons utilisé la méthode de traitement des spectres proposée par Hesse et Rübartsch [114], en admettant pour tous les ions  $\text{Sn(IV)}$  un déplacement chimique identique et une interaction quadrupolaire nulle. Le spectre est donc considéré comme reflétant uniquement la multiplicité des valeurs de  $H$  agissant sur les ions  $\text{Sn(IV)}$ .

Le diagramme normalisé obtenu est présenté à la figure 68.

Deux caractéristiques attirent l'attention :

- (i) la valeur élevée du champ moyen  $\bar{H} = 220$  kOe,
- (ii) le caractère sensiblement symétrique de la répartition des valeurs de  $H$  autour du champ moyen  $\bar{H}$ .

Pour interpréter cette valeur de  $H$ , reportons-nous aux études concernant les spectres de  $^{119}\text{Sn}^{\text{IV}}$  au sein des orthoferrites des terres rares et des chromites de lanthane [115,116] de structure perovskite distordue. L'élément de transition considéré ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$  et  $^{119}\text{Sn}^{\text{IV}}$ ) occupant le site octaédrique a six proches voisins ( $\text{Fe}^{\text{III}}$  ou  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ) avec une même orientation de spin (structure antiferromagnétique de type G). Les valeurs des champs transférés dans le cas de ces oxydes sont mentionnées dans le tableau XXXI.

**Tableau XXXI**  
Valeurs de champs transférés  $H(^{119}\text{Sn}^{\text{IV}})$  pour divers oxydes

Composé	$\text{LaCrO}_3$	$\text{SrFeO}_3$	$\text{LaFeO}_3$
Champ transféré $H(^{119}\text{Sn}^{\text{IV}})$	30 kOe	220 kOe	270 kOe

Dans les orthoferrites ( $\text{LnFeO}_3$ ), le champ maximum  $H(^{119}\text{Sn}^{\text{IV}})$  est atteint pour  $\text{LaFeO}_3$  dont la structure est la moins distordue ( $\text{Fe-O-Fe} = 156^\circ$  [117]), la valeur de  $H$  observée dans le cas de  $\text{LaCrO}_3$  étant nettement plus faible.

Ce résultat s'explique par la différence des configurations électroniques du  $\text{Fe(III)}$  ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ) et du  $\text{Cr(III)}$  ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) responsable de la polarisation de spin des sondes  $^{119}\text{Sn}^{\text{IV}}$ . La structure de type perovskite permet d'envisager le rôle prépondérant des interactions de superéchange avec la participation des électrons  $e_g$ , ces derniers étant absents dans le cas des ions  $\text{Cr(III)}$ . Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où les orbitales  $e_g$  participent, au travers de liaisons  $\sigma$ , à des recouvrement plus importants que celle de type  $t_{2g}$ .

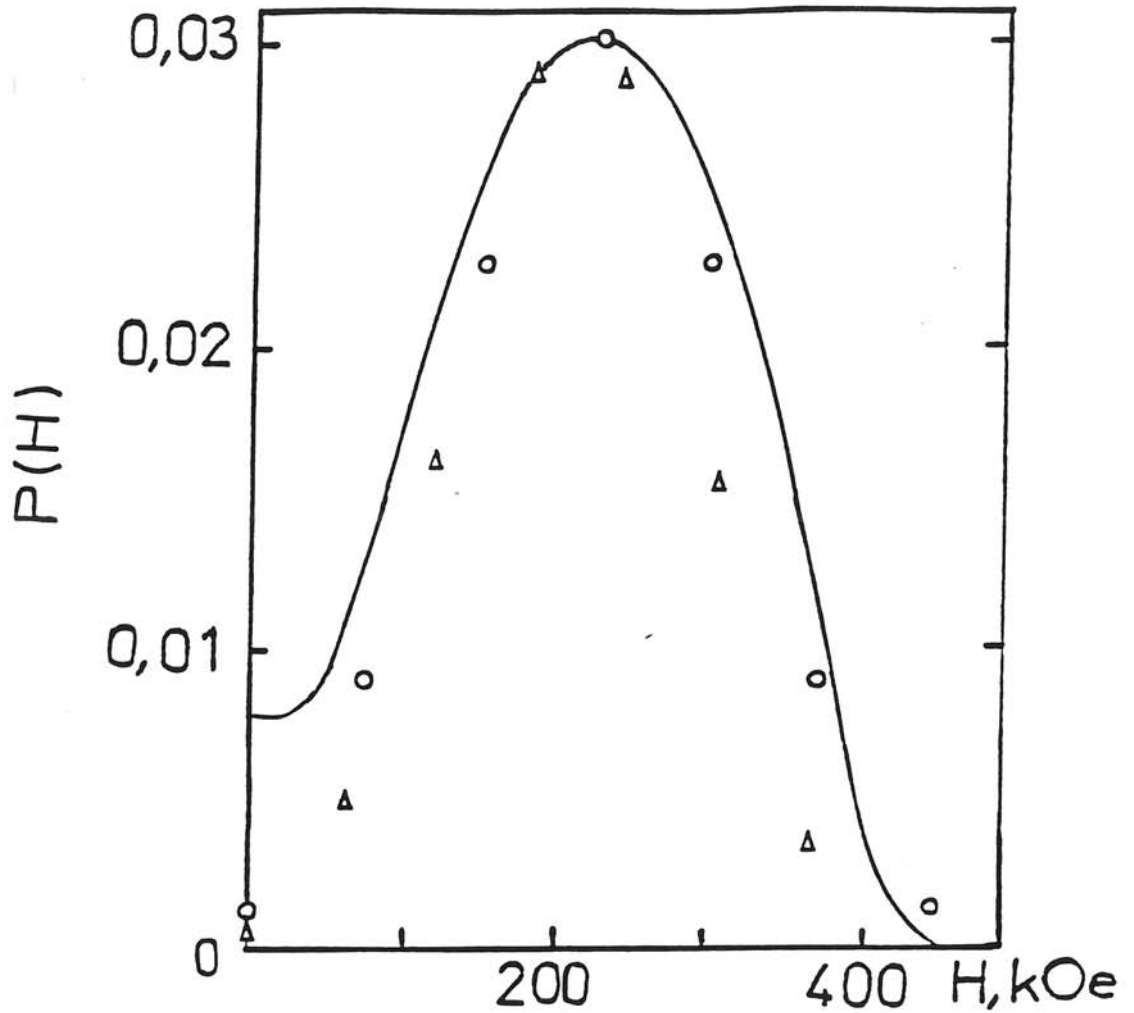
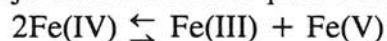


Fig. 68 : Contributions des sextuplets d'éclatement Zeeman de  $^{119}\text{Sn}$  en fonction de  $H$  à 4,2K. Diagramme  $P(H)$  (trait plein) déduit du spectre expérimental en admettant pour les sextuplets le rapport 3:2:1:1:2:3 entre les intensités des pics ( $\Gamma_i = 0,9$  mm/s);  $\varepsilon \equiv 0$  mm/s;  $\delta = 0,12$  mm/s. Les points correspondants aux configurations calculées pour une dismutation des ions  $\text{Fe(IV)}$  pour  $\text{SrFeO}_3$  (o) et pour  $\text{Sr}(\text{Fe}_{0,88}^{4+}\text{Fe}_{0,12}^{3+})_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_{2,94}$  ( $\Delta$ ).

La structure magnétique de  $\text{SrFeO}_3$  est, quant à elle, différente de celle des orthoferrites ; c'est une structure magnétique hélicoïdale. Ceci implique que, pour un site octaédrique pris comme référence, les moments des ions  $\text{Fe(IV)}$  voisins appartenant au plan (111) pris d'un côté de ce site, formant un angle  $\theta$  avec l'axe hélicoïdal [113], tandis qu'ils forment un angle  $-\theta$ , lorsqu'ils se trouvent du côté opposé ( $\theta \approx 47'$  à 4,2 K pour  $\text{SrFeO}_{2,9}$  [118]). La non-colinéarité engendrée ne peut qu'affaiblir la polarisation de spin des ions  $\text{Sn(IV)}$ . Aussi, la valeur de  $\bar{H}(^{119}\text{Sn})$  que nous observons supérieure à celle signalée pour  $\text{LaCrO}_3$  (Tableau XXXI), semble incompatible avec la configuration à spin faible des ions  $\text{Fe(IV)}$  ( $t_{2g}^4 e_g^0$ ). En revanche, la configuration à spin fort ( $t_{2g}^3 e_g^1$ ) permet d'expliquer le fait que la valeur de H soit intermédiaire entre celles de  $\text{Sn(IV)}$  dans  $\text{LaCrO}_3$  ( $\text{Cr(III)} : t_{2g}^3 e_g^0$ ) et  $\text{LaFeO}_3$  ( $\text{Fe(III)} : t_{2g}^3 e_g^2$ ). De plus, la structure non distordue de la perovskite cubique ainsi que la covalence accrue des liaisons  $\text{Fe(IV)-O}$ , peut expliquer notre valeur expérimentale supérieure à la moitié de celle trouvée pour  $\text{LaFeO}_3$  (Tableau XXXI).

Il nous faut expliquer ensuite la large répartition observée des valeurs de H. Celle-ci ne pouvant provenir ni de la formation d'association Sn-Sn du fait des techniques d'élaboration mise en oeuvre, ni des perturbations locales liées à la compensation de charge ( $\text{Sn(IV)}$  et  $\text{Fe(IV)}$  étant isovalents), il faut donc prendre en compte les propriétés intrinsèques de ce composé en supposant que le spectre expérimental reflète un transfert électronique comparable au phénomène de dismutation déjà mis en évidence pour  $\text{CaFeO}_3$  [112] :



Les différentes configurations induites par ce phénomène dans l'environnement local de la sonde  $^{119}\text{Sn}$  ne peuvent être "ressenties" par celle-ci que si cela a lieu à proximité de Sn et avec un temps de relaxation  $\tau_0$  supérieur au temps de précession de Larmor du spin nucléaire  $\tau_L$  de l'observateur.

En admettant que les champs transférés dépendent essentiellement du nombre d'électrons non appariés dans les orbitales  $e_g$  des six plus proches voisins, nous avons calculé les probabilités P des configurations possibles dans le cas d'une dismutation (représenté par  $\text{SrFe}_{0,50}^{3+}\text{Fe}_{0,50}^{5+}\text{O}_3$ ).

$$P = x^{(6-k)}(1-x)^k \frac{6!}{(6-k)!k!} \quad \text{où} \quad \frac{6!}{(6-k)!k!}$$
 représente le nombre de combinaisons  $C_6^k$

P est donc proportionnelle au nombre de combinaisons.

Les résultats sont notés dans le Tableau XXXII et reportés ("normalisés") dans le diagramme de la figure 68.

**Tableau XXXII**  
**Probabilités P des configurations possibles**  
**pour le fer et champs moyens associés**

Environnement de Sn(IV)	k	Probabilité P	Champs moyens associés H (kOe)
0Fe <sup>III</sup> , 6Fe <sup>V</sup>	0	0,05 P <sub>max.</sub>	0
1Fe <sup>III</sup> , 5Fe <sup>V</sup>	1	0,30 P <sub>max.</sub>	70
2Fe <sup>III</sup> , 4Fe <sup>V</sup>	2	0,75 P <sub>max.</sub>	150
3Fe <sup>III</sup> , 3Fe <sup>V</sup>	3	P <sub>max.</sub>	220
4 Fe <sup>III</sup> , 2Fe <sup>V</sup>	4	0,75 P <sub>max.</sub>	290
5Fe <sup>III</sup> , 1Fe <sup>V</sup>	5	0,30 P <sub>max.</sub>	370
6Fe <sup>III</sup> , 0Fe <sup>V</sup>	6	0,05 P <sub>max.</sub>	440

L'environnement (3Fe<sup>III</sup>, 3Fe<sup>V</sup>) qui semble en fait le plus probable, peut être considéré équivalent à la présence de six Fe<sup>IV</sup> (6 électrons e<sub>g</sub>). L'accord observé entre les calculs et le profil P(H) expérimental (Fig. 68) semble justifier le modèle utilisé.

La contribution non négligeable des champs nuls observés sur le profil peut s'expliquer par l'existence d'une faible quantité d'ions Sn<sup>IV</sup> ne participant pas au réseau du ferrate de strontium.

Quant à l'aspect lisse du profil P(H), il peut s'expliquer par une contribution complémentaire d'autres valeurs de H(<sup>119</sup>Sn) provenant des différentes dispositions possibles à proximité de Sn<sup>IV</sup> de chacune des configurations dominantes (k = 2,3,4).

Dans une deuxième étape, nous avons tenu compte de la non-stoechiométrie en oxygène (12 % Fe(III)) de notre échantillon et effectué le même calcul. Le calcul a donc été réalisé sur la base de la composition nominale induite par la dismutation et la non-stoechiométrie SrFe(III)<sub>0,56</sub>Fe(V)<sub>0,44</sub>O<sub>2,94</sub>. Dans ce cas, le diagramme des probabilités devient plus étroit (Fig. 68), ce qui conduit à une divergence accentuée avec le profil P(H) expérimental. Nous pouvons donc en conclure que les ions Sn<sup>IV</sup> et Fe<sup>III</sup> ne sont pas voisins au sein du réseau. Ce



phénomène peut s'expliquer pour des raisons stériques, les rayons ioniques de Sn(IV) et Fe(III) étant supérieurs à celui de Fe(IV) ( $r_{\text{Sn(IV)}} = 0,69 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Fe(III)}} = 0,64 \text{ \AA}$  ;  $r_{\text{Fe(IV)}} = 0,56 \text{ \AA}$ ) [12].

#### VI.1.3.2.b. Spectre Mössbauer du fer à 4,2 K

Le temps caractéristique d'observation  $\tau_L$  calculé pour le premier état excité de  $^{119}\text{Sn}$  et pour la valeur de  $\bar{H} = 220 \text{ kOe}$  étant de l'ordre de  $10^{-8}\text{s}$ , la fréquence de transfert électronique entre les ions fer ne devrait donc pas dépasser  $10^8\text{s}^{-1}$ , au moins à proximité de Sn(IV).

Afin d'évaluer le nombre relatif d'atomes de fer ressentant la présence de Sn(IV), nous avons mesuré le spectre de  $^{57}\text{Fe}$  représenté à la figure 69. Ce dernier est nettement plus complexe que celui de  $\text{SrFeO}_3$  stoechiométrique [25]. L'asymétrie du sextuplet dominant associé aux ions Fe(IV) ( $\bar{\delta} \approx 0,15 \text{ mm/s}$ ,  $\bar{H} \approx 330 \text{ kOe}$ ) suggère une distribution des valeurs de H et de  $\delta$ .

Afin d'analyser ce spectre, comme dans le cas précédent, la méthode de Hesse et Rübartsch a été utilisée en admettant, en plus, une corrélation linéaire entre les valeurs de  $\delta_i$  et  $H_i$  :

$$\delta_i = \delta_{(H = 330 \text{ kOe})} + C(H_i - 330 \text{ kOe}).$$

L'affinement du coefficient C permettant de décrire plus précisément le spectre expérimental, conduit à une valeur de C égal à  $0,0015 \text{ mm.s}^{-1} \text{ kOe}^{-1}$ . Le diagramme  $p(H)$ , H obtenu est représenté à la figure 70. Il est formé de trois pics dont les caractéristiques sont données au Tableau XXXIII.

**Tableau XXXIII**  
**Caractéristiques Mössbauer correspondant**  
**aux principaux pics du diagramme  $p(H)$ , H**

Pic	1	2	3
$H_i$ (kOe)	330	440	170
$\delta_i$ (mm/s)	0,142	0,30	-0,10

- Pic 1 (pic principal)

Il traduit une répartition symétrique des valeurs de H autour du point correspondant à  $H_1 = 330 \text{ kOe}$  et  $\delta_1 = 0,142 \text{ mm/s}$ . Ces valeurs sont proches de celles trouvées pour  $\text{SrFeO}_3$  non dopé.

- Pic 2 (pic satellite le plus intense)

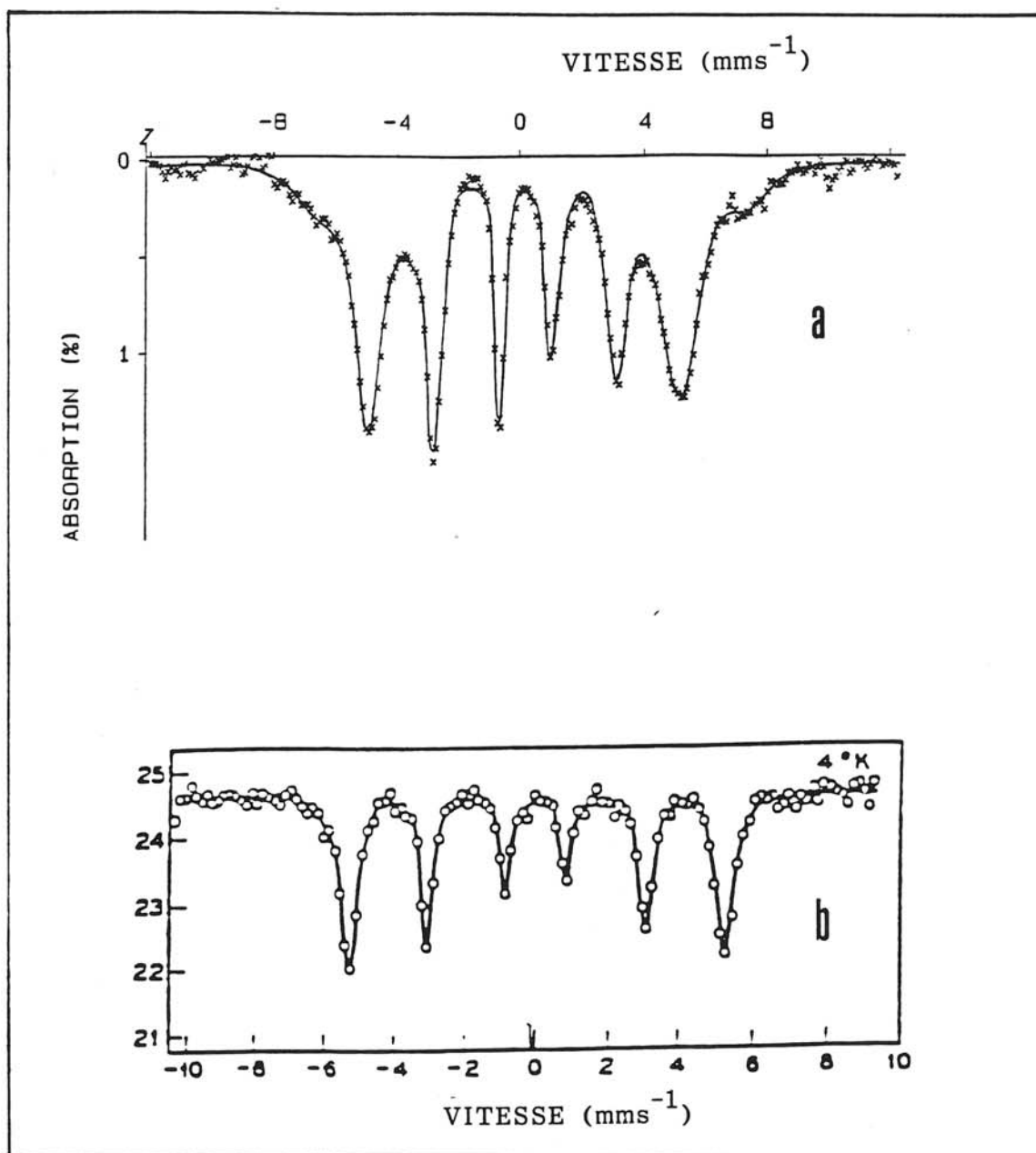


Fig. 69 : Spectres Mössbauer à 4,2K de  $^{57}\text{Fe}$  au sein de  $\text{SrFeO}_{2,94}$  (a) et de  $\text{SrFeO}_3$  selon Gallagher et al (b) [25].

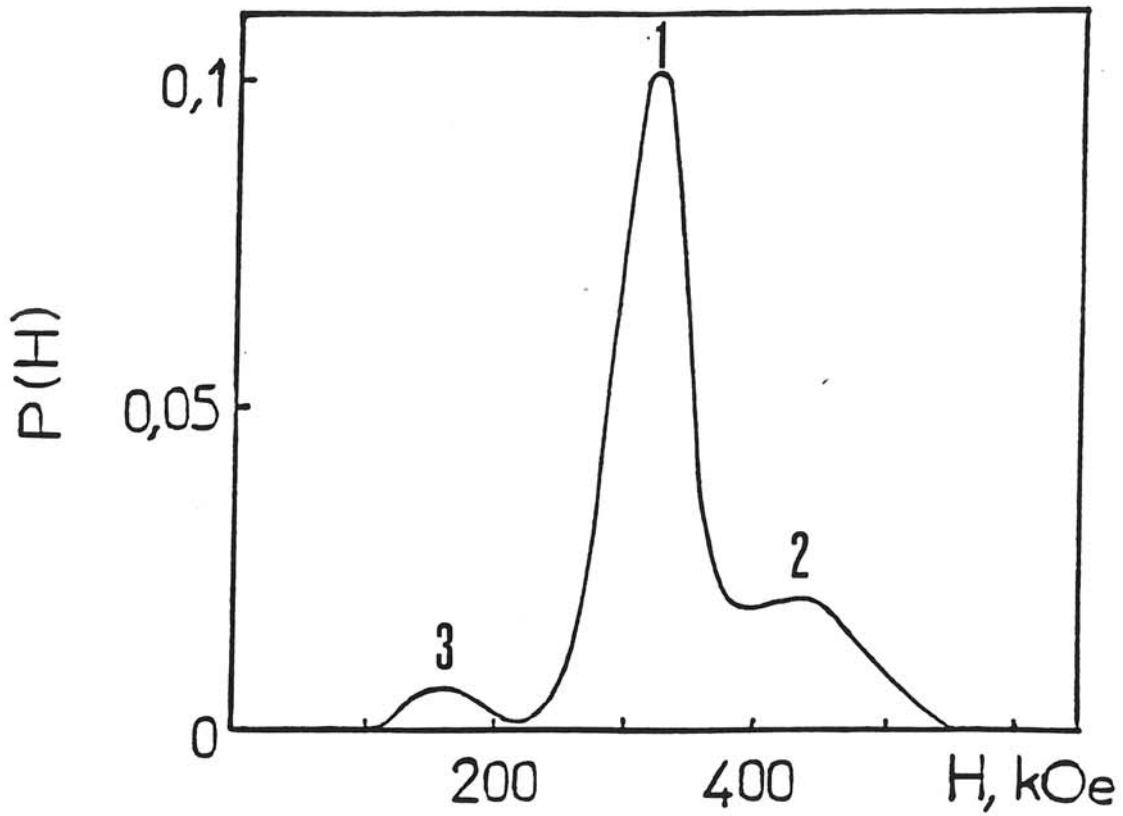


Fig. 70 : Diagramme  $P(H)$  pour les ions Fe calculé par la même méthode (avec  $\Gamma = 0,3$  mm/s;  $\varepsilon = 0$  mm/s) en admettant en outre, une corrélation linéaire entre les valeurs de  $\delta_i$  et  $H_i$  ( $C = 0,0015$  mm/s.kOe ;  $\delta_{(H = 330\text{kOe})} = 0,142$  mm/s).

Il peut être associé aux ions Fe(III) tant du point de la valeur de  $H_1$  que de celle de  $\delta_1$ .

- Pic 3 (pic satellite le moins intense)

Il correspondrait à un degré d'oxydation du fer plus élevé que IV.

D'après le dopage utilisé, on devrait s'attendre, selon l'interprétation du spectre de  $^{119}\text{Sn}$  à 4,2 K, à l'apparition d'au moins 3 % aussi bien de Fe(V) que de Fe(III). En admettant que la dismutation ne se produise qu'à proximité des ions Sn(IV), la faible intensité du pic 3 n'est pas surprenante. Par ailleurs, l'intensité plus élevée du pic 2 ainsi que son élargissement peuvent s'expliquer par la contribution des ions Fe(III) provenant de la non-stoechiométrie du matériau initial ( $\text{SrFeO}_{2,94}$ ).

Il faut noter que  $H_3$  est plus faible et  $\delta_3$  plus négatif que ceux caractéristiques de Fe(V) au sein de  $\text{CaFeO}_3$ . Ce phénomène pourrait refléter l'augmentation du peuplement des orbitales 4s du Fe(V), induit par l'impureté Sn(IV).

En conclusion, le spectre de  $^{57}\text{Fe}$  à 4,2 K est compatible avec l'interprétation faite dans le cas de l'étude Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$ . Le dopage provoquerait donc une dismutation locale (pic 2 et 3), cet effet s'affaiblissant lorsque l'on s'éloigne de Sn(IV) (distribution de H et de  $\delta$ , pic 1).

Les études antérieures portant sur  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  [27] ont montré que le déficit en oxygène seul est également susceptible de provoquer la distribution des valeurs de H et  $\delta$ . Aussi, dans notre cas, on devrait donc conjuguer l'effet induit par la non-stoechiométrie et le dopage en Sn(IV).

### VI.1.3.3. Etude Mössbauer à températures intermédiaires

Afin de préciser le rôle des ions Sn(IV) dans le réseau de  $\text{SrFeO}_3$ , nous avons mesuré le spectre de  $^{119}\text{Sn}$  à une température moyenne (45 K) (Fig. 71). La diminution de H observée est très importante :  $\bar{H}(45\text{ K}) \approx 110\text{ kOe}$ , Le rapport  $\bar{H}(45\text{ K})/H(4,2\text{ K}) \approx 0,50$ . Ce résultat implique donc une température de Néel  $T_N$  beaucoup plus basse que celle observée pour  $\text{SrFeO}_3$  stoechiométrique ( $T_N = 134\text{ K}$ ). Ce phénomène est également confirmé par les spectres de  $^{57}\text{Fe}$  (le spectre de  $^{57}\text{Fe}$  à 77 K (Fig. 72) commence à ressentir les effets du champ interne). La température de Néel est trouvée de l'ordre de 80 K. Un tel abaissement n'était auparavant observé que dans le cas d'un ferrate non dopé  $\text{SrFeO}_{2,84}$  ( $T_N = 80\text{ K}$ ) [26]. La différence des stoechiométries en oxygène avec notre échantillon ( $\text{SrFeO}_{2,94}$ ) suggère que les ions Sn(IV) sont susceptibles d'affaiblir notablement les interactions magnétiques au sein

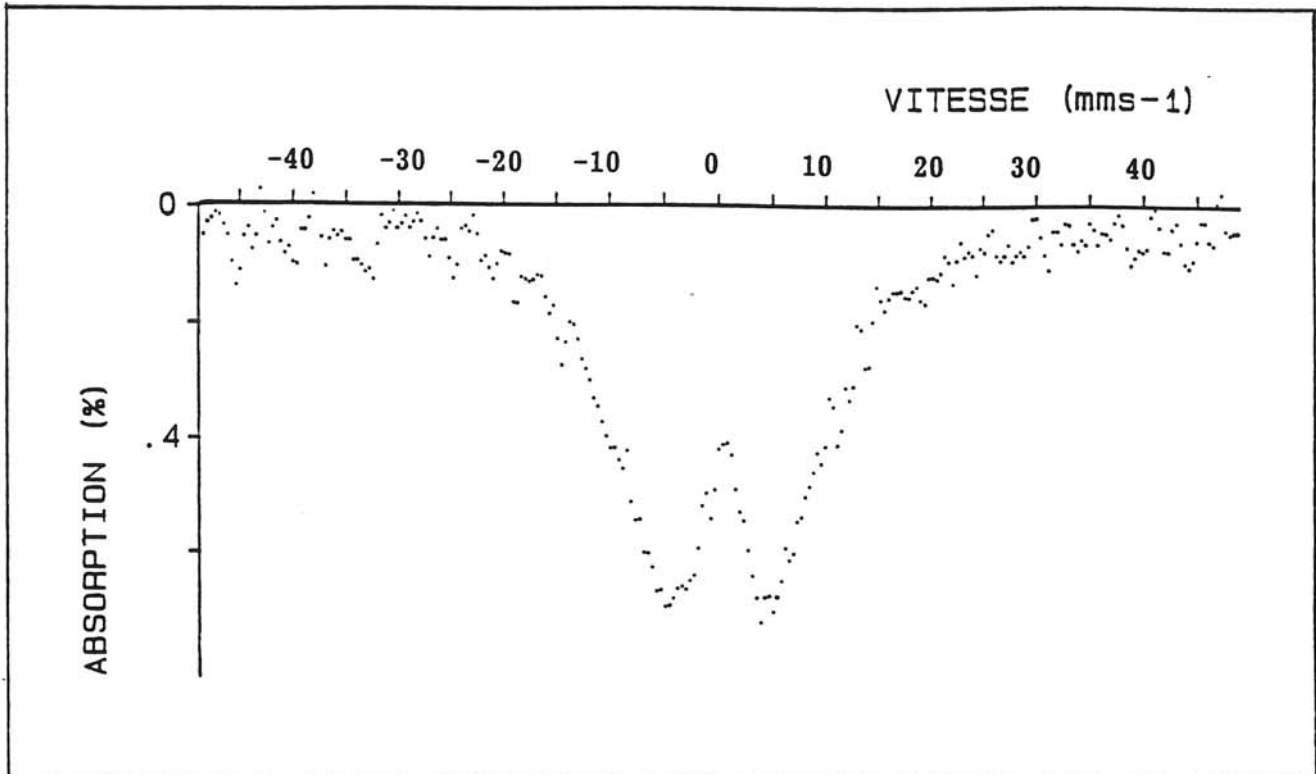


Fig. 71 : Spectre Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  au sein de  $\text{SrFeO}_{2,94}$  pour  $T = 45\text{K}$ .

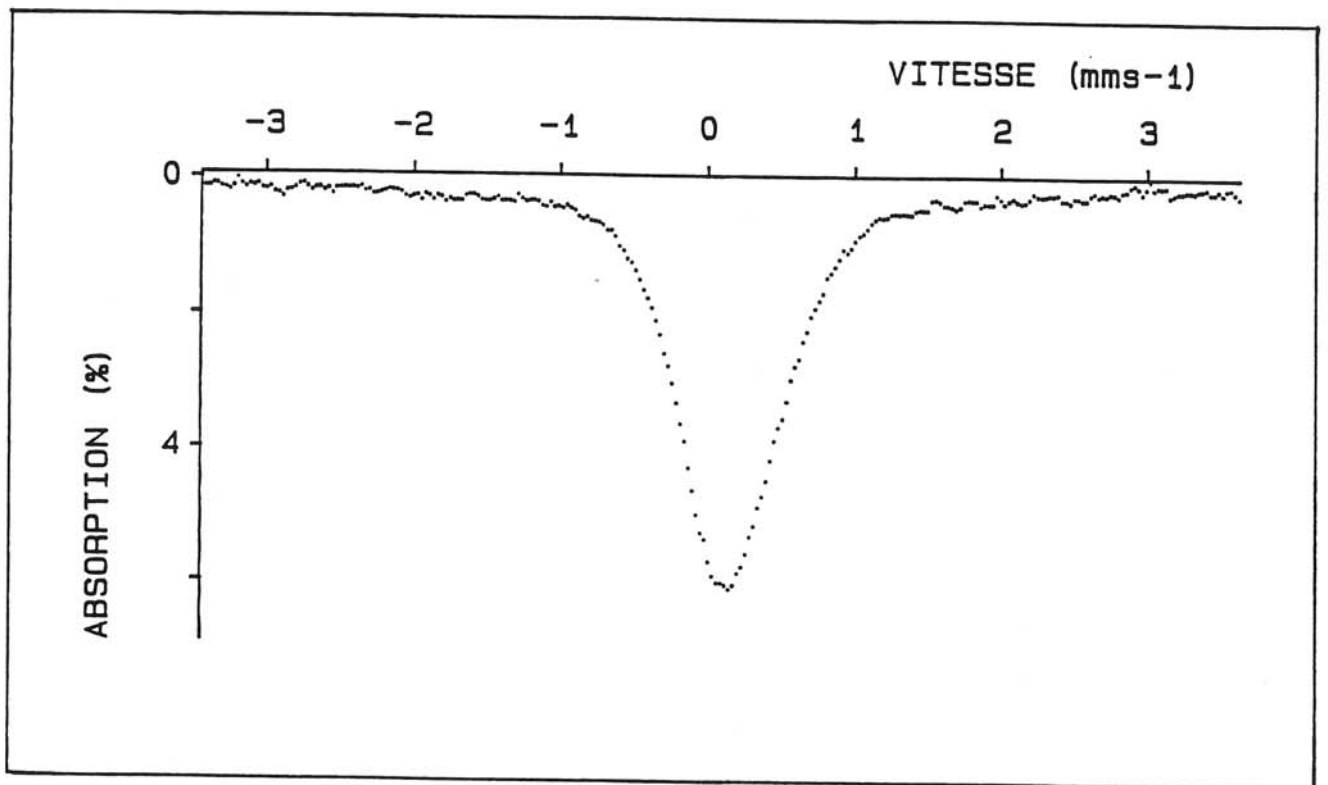


Fig. 72 : Spectre Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  au sein de  $\text{SrFeO}_{2,94}$  pour  $T = 77\text{K}$ .

du réseau de  $\text{SrFeO}_3$ . Il faut souligner cependant que les valeurs de  $T_N$  ont été déterminées par deux techniques différentes : mesures magnétiques ( $\text{SrFeO}_{2,84}$  [26]) et spectrométrie Mössbauer ( $\text{SrFeO}_{2,94}$ ).

Afin de vérifier l'effet associé à l'existence d'ions  $\text{Sn(IV)}$  dans le réseau, nous avons sélectionné parmi nos échantillons dopés avec Sn, des matériaux dont la stoechiométrie déterminée par dosage chimique correspondent à des ferrates de la littérature non-dopés, ceci afin de comparer les valeurs des températures de Néel déterminées à l'aide de la courbe  $\chi_M^{-1} = f(T)$ .

Les résultats sont répertoriés dans le Tableau XXXIV et à la figure 73.

**Tableau XXXIV**  
**Caractéristique magnétique ( $T_N$ ) des composés**  
**de type  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  dopé ou non par  $\text{Sn(IV)}$**

Composition nominale	Ecart à la stoechiométrie $\delta$	Température de Néel [ $T_N$ (K)]	Référence
(1) $\text{SrFeO}_{2,84}$	0,16	80	Mac Chesney et al. [26]
(2) $\text{SrFeO}_{2,88}$	0,12	106	Oda et al. [118]
(3) $\text{SrFeO}_{2,88}$ (1 % Sn)	0,12	80	Ce travail
(4) $\text{SrFeO}_{2,94}$ (1 % Sn)	0,06	90	Ce travail

La comparaison de la valeur de  $T_N$  pour respectivement les échantillons (1),(3) et (2),(4) (Tableau XXXIV), met en évidence le rôle de  $\text{Sn(IV)}$  au sein du réseau de  $\text{SrFeO}_3$  sur les interactions magnétiques.

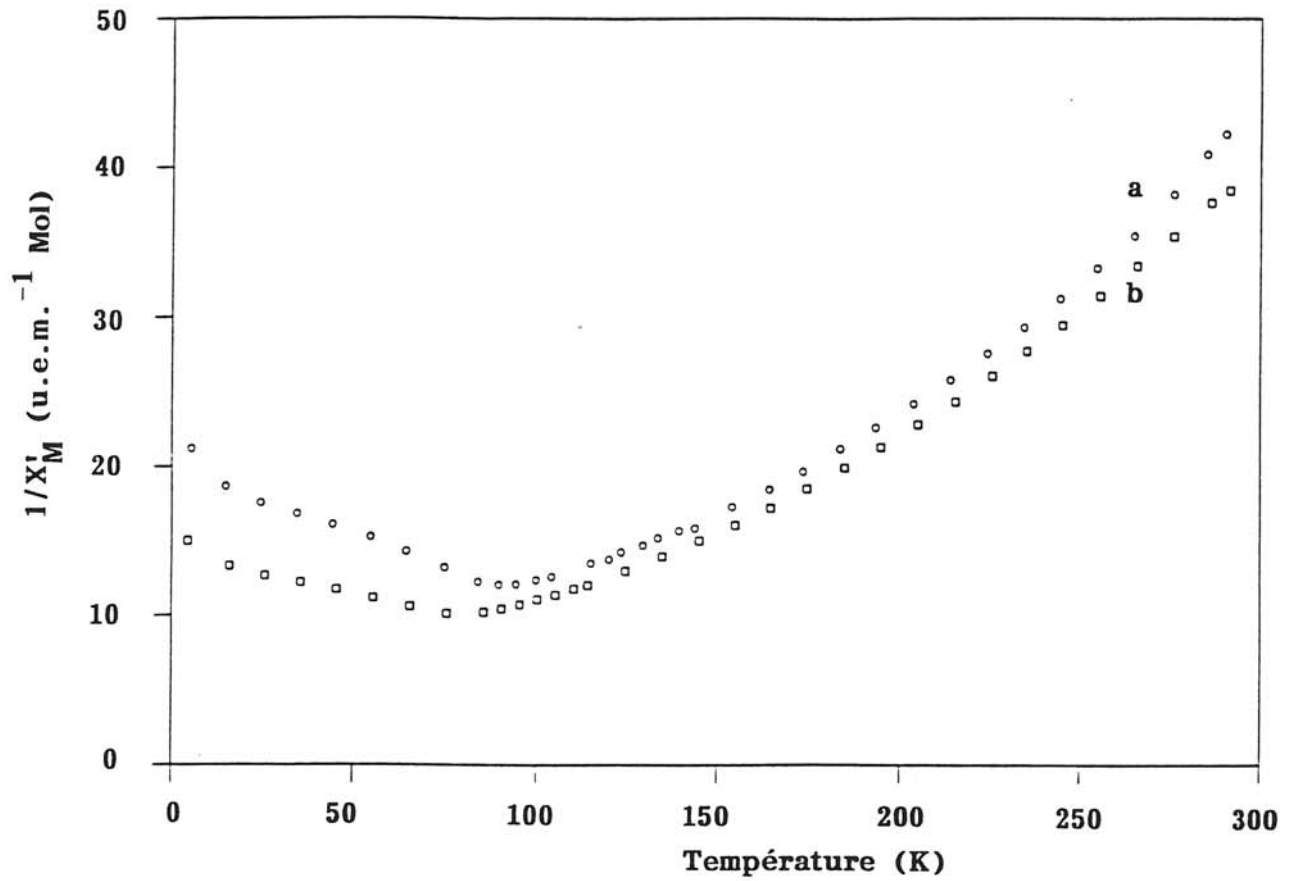


Fig. 73 : Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour les oxydes  $\text{SrFeO}_{2.94}:1\% \text{Sn}$  (a) et  $\text{SrFeO}_{2.88}:1\% \text{Sn}$  (b).



## VI.2. ETUDE DE L'OXYDE $\text{CaFeO}_3$ : 0,5 % at. $^{119}\text{Sn}$ . COMPARAISON AVEC CELUI DE TYPE $\text{SrFeO}_3$

### VI.2.1. Introduction

Une comparaison avec l'oxyde  $\text{CaFeO}_3$ , dont les études par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , avait permis de mettre en évidence aux températures inférieures à 290 K, un phénomène de dismutation [ $2\text{Fe(IV)} \rightarrow \text{Fe(III)} + \text{Fe(V)}$ ], pouvait permettre d'évaluer comment les ions  $\text{Sn(IV)}$  à l'état de dopant dans le réseau perovskite, pouvaient ressentir une telle perturbation.

$\text{CaFeO}_3$ , de structure perovskite de symétrie cubique [119], présente cependant après analyse par diffraction neutronique, une très faible distortion quadratique peu décelable [120] ( $c/a = 1,006$ ). Il est antiferromagnétique avec une température de Néel  $T_N = 115$  K [119,120]. Une étude par diffraction de neutrons a permis de conclure à une structure magnétique hélicoïdale semblable à celle mentionnée pour  $\text{SrFeO}_3$  [108,109].

### VI.2.2. Méthode de préparation de $\text{CaFeO}_3$ : 0,50 %at $^{119}\text{Sn}$

Les échantillons de  $\text{CaFe}_{0,995}\text{Sn}_{0,005}\text{O}_3$  ont été préparés par la même méthode que celle mise en oeuvre pour le dopage de  $\text{SrFeO}_3$ . Un mélange stoechiométrique de  $\text{CaCO}_3$  et d'hydroxyde de fer(III) calciné et préalablement dopé avec de l'étain (0,5 % et  $\text{Sn(IV)}$  enrichi à 92 % en  $^{119}\text{Sn}$ ) est soumis à un traitement thermique en deux étapes.

- La première consistait en une calcination à  $1200^\circ\text{C}$  à l'air, pendant 24h entraînant la formation de  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  de structure de type brownmillérite (symétrie orthorhombique).

- La seconde étape était un traitement sous pression élevée d'oxygène (3 GPa ;  $T = 900^\circ\text{C}$ ) au sein d'un équipement de type "belt" en présence de  $\text{KClO}_3$  comme source "in situ" d'oxygène.

L'analyse radiocristallographique du produit final, après lavage rapide à l'eau distillée -afin d'éliminer le  $\text{KCl}$  issu de la décomposition du perchlorate-, a permis de mettre en évidence la formation de  $\text{CaFeO}_3$  de structure cubique type perovskite [120].

### VI.2.3. Caractérisation magnétique de CaFeO<sub>3</sub> : 0,5 % at <sup>119</sup>Sn

La caractérisation magnétique (Fig. 74) révèle un comportement antiferromagnétique avec une température de Neel  $T_N$  voisine de 115 K. Le dopage à l'étain n'a donc pas modifié la température de Néel du ferrate étudié ( $T_N$  pour CaFeO<sub>3</sub>  $\approx$  115 K) [119,120].

### VI.2.4. Etude par spectrométrie Mössbauer de CaFeO<sub>3</sub> : 0,5 % at. <sup>119</sup>Sn

#### VI.2.4.1. Etude Mössbauer de <sup>57</sup>Fe au sein de CaFeO<sub>3</sub> : 0,5% at. <sup>119</sup>Sn

Les spectres obtenus pour des températures de  $T = 293$  K à 4,2 K sont représentés à la figure 75.

##### VI.2.4.1.a) Spectre Mössbauer de <sup>57</sup>Fe à 293 K.

Le spectre est caractérisé par un singulet associé aux ions Fe(IV) avec un déplacement chimique  $\delta = 0,044$  mm/s et une largeur à mi-hauteur  $\Gamma = 0,385$  mm/s. Ces valeurs sont en accord avec celles annoncées pour CaFeO<sub>3</sub> non dopé [112,121-123].

##### VI.2.4.1.b) Spectres Mössbauer de <sup>57</sup>Fe à diverses températures.

Ils mettent en évidence la dismutation du Fer(IV) conduisant à l'apparition dans les spectres de deux pics (domaine paramagnétique) correspondant au Fe(III) et au Fe(V).

A 4,2 K (domaine ordonné), le spectre de <sup>57</sup>Fe est caractérisé par deux sextuplets correspondant aux deux degrés d'oxydation formels du fer Fe(III) ( $H_1 = 41,8T$  ;  $\delta_1 = 0,30$  mm/s) et Fe(V) ( $H_2 = 28,4T$  ;  $\delta_2 = -0,026$  mm/s).

Tous les spectres Mössbauer caractérisant CaFeO<sub>3</sub> dopé par Sn(IV), sont en accord avec les études antérieures relatives à CaFeO<sub>3</sub> non dopé [112,121-123]. Ces résultats semblent donc suggérer l'absence de toute perturbation associée à la présence de Sn(IV) au sein du réseau.

Afin de vérifier ce premier résultat, une étude par spectrométrie Mössbauer de <sup>119</sup>Sn a été menée.

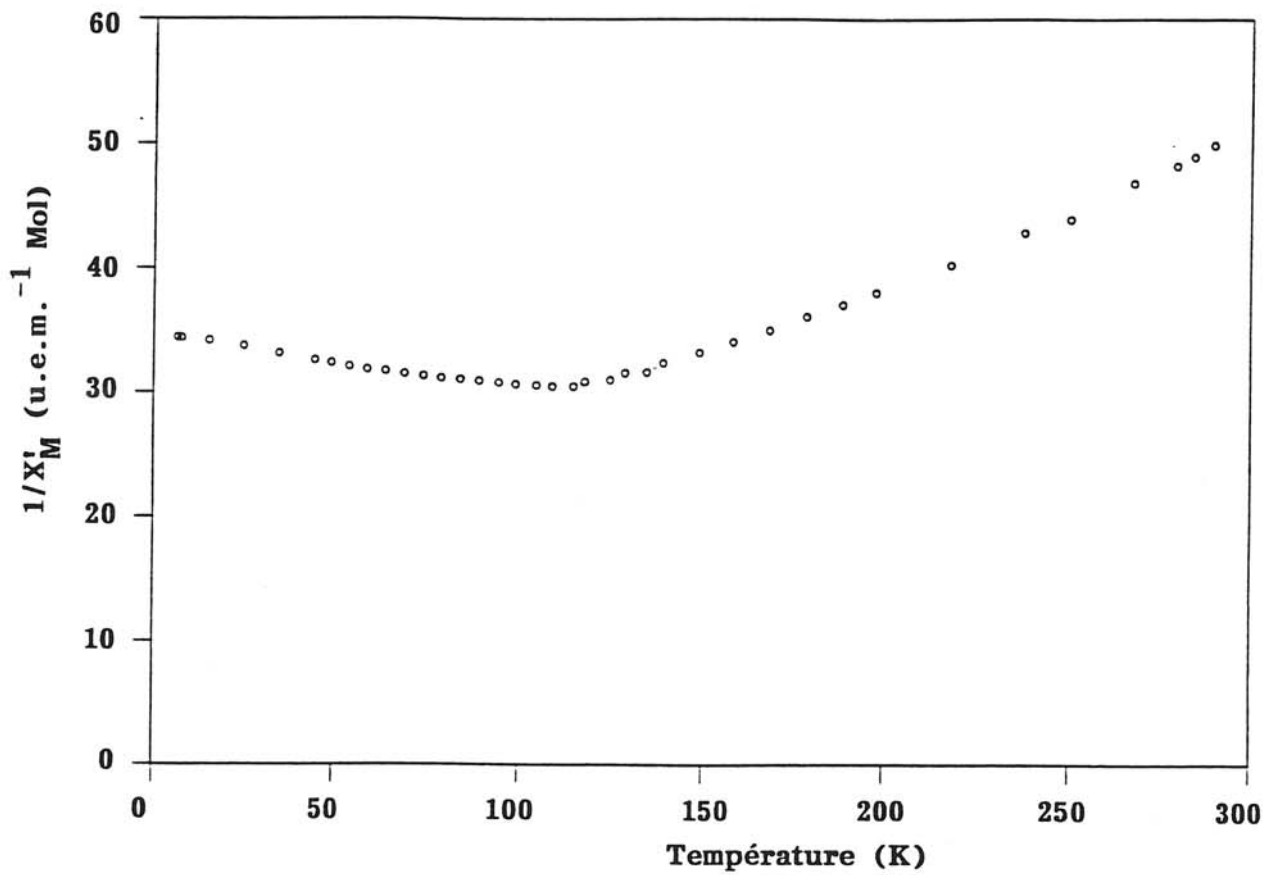


Fig. 74 : Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour l'oxyde  $\text{CaFeO}_3$  dopé avec 0,5%at. d'étain.

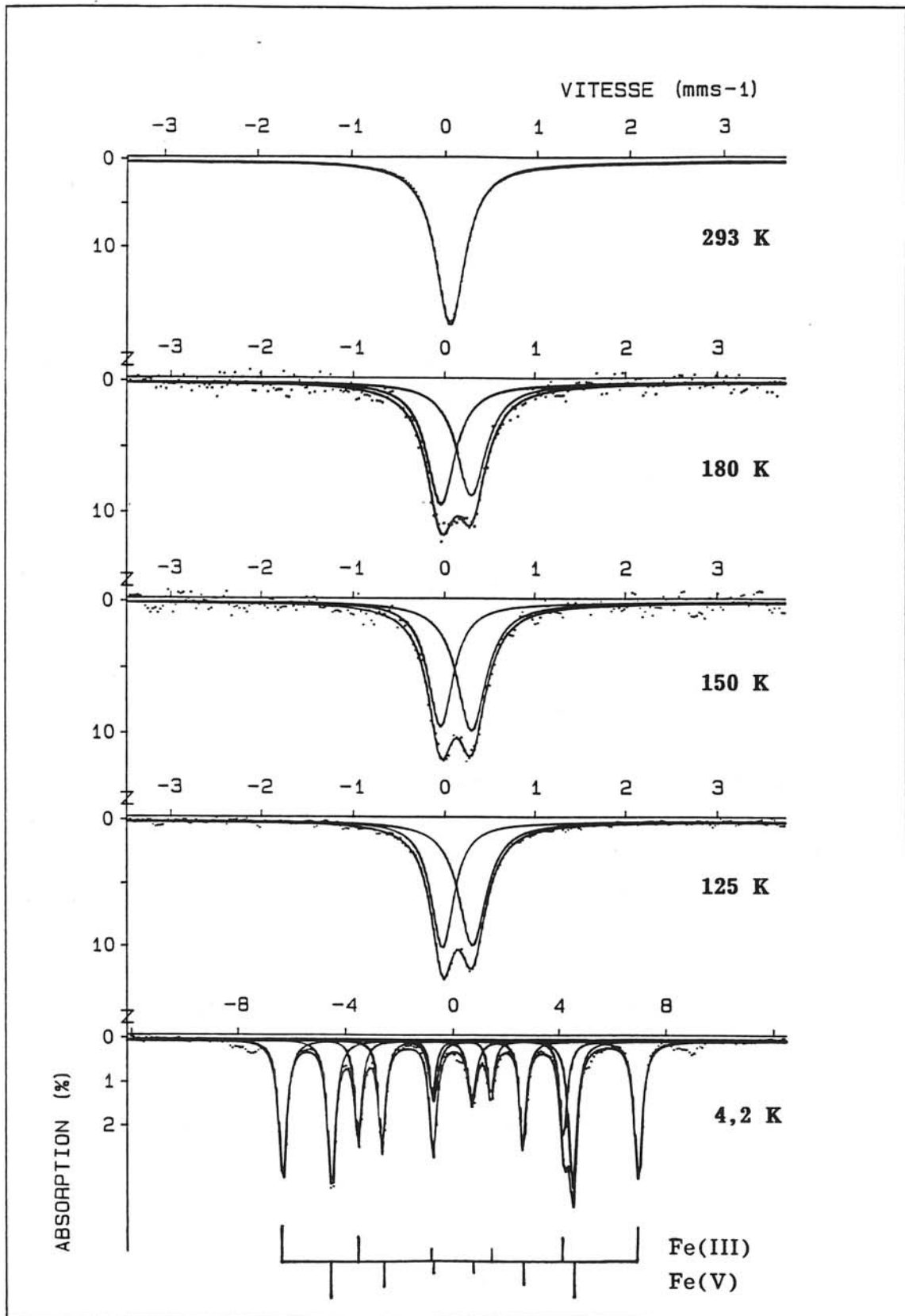


Fig. 75 : Spectre Mössbauer (avec déconvolutions) de  $^{57}\text{Fe}$  au sein de  $\text{CaFeO}_3:0,5\%\text{Sn}$  à diverses températures.

### VI.2.4.2. Etude des spectres Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ au sein du réseau $\text{CaFeO}_3$

Les spectres expérimentaux sont donnés à la figure 76.

#### VI.2.4.2.a) Spectre de $^{119}\text{Sn}$ à $T = 293 \text{ K}$ .

Le spectre à température ambiante (Fig. 76) est constitué d'un singulet caractérisé par un déplacement chimique  $\delta/\text{CaSnO}_3 = 0,12 \text{ mm/s}$  et une largeur à mi-hauteur  $\Gamma = 0,88 \text{ mm/s}$ . Ces valeurs étant analogues à celles trouvées pour  $^{119}\text{Sn}$  dans  $\text{SrFeO}_3 : 1 \% \text{ Sn}$ , nous pouvons en déduire que la valence de Sn n'est pas affectée par les électrons de conduction et que les ions  $\text{Sn(IV)}$  sont localisés dans les sites octaédriques de  $\text{CaFeO}_3$ .

#### VI.2.4.2.b) Spectres de $^{119}\text{Sn}$ pour des températures intermédiaires ( $293 \text{ K} > T > 4,2 \text{ K}$ ).

Une étude Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  a été effectuée dans le domaine paramagnétique de part et d'autre de la température de dismutation du  $\text{Fe(IV)}$  ( $\leq 280 \text{ K}$  [124]) (Fig. 76). L'analyse des spectres obtenus n'a pas permis de mettre en évidence un effet particulier ressenti au niveau du dopant  $\text{Sn(IV)}$ . Il n'y a aucun changement brutal de la valeur du déplacement chimique. Le décalage progressif du singulet vers les vitesses plus positives lorsque la température diminue s'explique par le déplacement thermique de la raie d'absorption résonante. En revanche, lorsque la température devient inférieure à  $T_N$  (Fig. 76), l'apparition de champs magnétiques transférés sur  $\text{Sn(IV)}$  apporte une complication des spectres. Les spectres mesurés correspondent donc à une répartition des champs ressentis par la sonde  $^{119}\text{Sn(IV)}$ .

#### VI.2.4.2.c) Spectre Mössbauer de $^{119}\text{Sn}$ à $4,2 \text{ K}$ au sein de l'oxyde $\text{CaFeO}_3 : 0,5 \% \text{ at. } ^{119}\text{Sn}$ .

Le spectre mesuré à la température la plus basse ( $4,2 \text{ K}$ ) peut être considéré comme celui correspondant au champ à saturation (Fig. 76). Ce spectre est plus complexe que celui obtenu pour  $^{119}\text{Sn}$  dans le cas de  $\text{SrFeO}_3$ . Il a été analysé comme dans le cas de la matrice  $\text{SrFeO}_3$  par la méthode de Hesse et Rübartsch. Le diagramme de répartition des champs  $[P(H)]$  est représenté à la

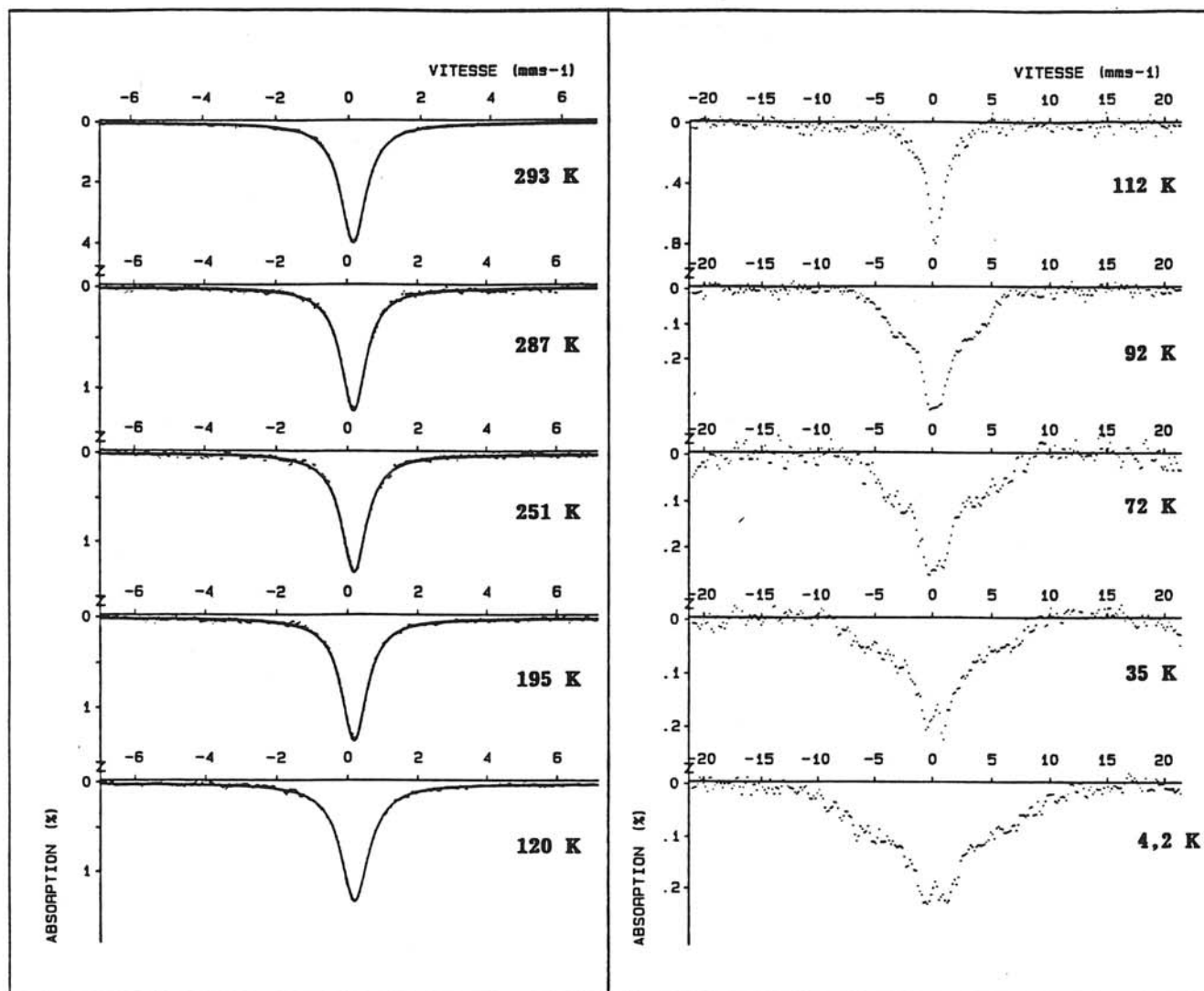


Fig. 76 : Spectre Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  au sein de  $\text{CaFeO}_3:0,5\%\text{Sn}$  à diverses températures.

figure 77. Celui-ci est complètement différent de celui observé pour le composé  $\text{SrFeO}_3 : 1 \% \text{Sn}$ .

On remarque deux maxima très nets :

- le plus intense avec  $\bar{H}(^{119}\text{Sn}) = 22 \text{ kOe}$  [pic (1)],
- le moins intense attribué à  $\bar{H}(^{119}\text{Sn}) = 96 \text{ kOe}$  [pic (2)].

La valeur de  $\bar{H}$  du pic (1) (22 kOe) est analogue à celle trouvée pour  $^{119}\text{Sn(IV)}$  au sein de  $\text{LaCrO}_3$  (30 kOe), ce qui suggère que dans le cas de  $\text{CaFeO}_3$ , les ions  $\text{Sn(IV)}$  sont entourés par les ions  $\text{Fe(V)}$  (6 voisins) isoélectriques des ions  $\text{Cr(III)}$ .

La valeur  $\bar{H}(^{119}\text{Sn}) = 96 \text{ kOe}$  peut être associée à  $\text{Sn(IV)}$  dont l'environnement cationique local constitué de 1  $\text{Fe(III)}$  et 5  $\text{Fe(V)}$  (la contribution  $\Delta H$  provenant d'un ion  $\text{Fe(III)}$  étant trouvé égal à 73 kOe dans le cas de  $\text{SrFeO}_3$ ).

Afin d'expliquer ces résultats, il faut supposer que le processus de dismutation s'effectue de telle manière que les impuretés  $\text{Sn(IV)}$  ( $r = 0,69 \text{ \AA}$ ) soient entourées préférentiellement par les ions  $\text{Fe(V)}$  ( $r = 0,46 \text{ \AA}$ ) de taille plus faible que celui des ions  $\text{Fe(III)}$  ( $r = 0,65 \text{ \AA}$ ), afin de diminuer les effets stériques autour de l'impureté  $\text{Sn(IV)}$ . Le fait que dans notre échantillon une partie des  $\text{Sn(IV)}$  possèdent dans leur environnement local un voisin  $\text{Fe(III)}$  suggérerait que le gain en énergie du réseau associé la répartition de ions en fonction de leur taille, n'est pas suffisant pour supprimer complètement l'existence d'autres configurations possibles [ $\text{Sn(IV)}$  entouré de cation mixte ( $\text{Fe(V)}/\text{Fe(III)}$ )].

La différence observée entre les résultats de l'étude Mössbauer pour les deux ferrates de structure dérivée de la perovskite ( $\text{SrFeO}_3 : 1 \% ^{119}\text{Sn}$  et  $\text{CaFeO}_3 : 0,5 \% ^{119}\text{Sn}$ ) semble confirmer que, dans le cas de  $\text{SrFeO}_3$ , la présence de  $\text{Sn(IV)}$  dans le réseau se traduit par un ralentissement des transferts électroniques. Celui-ci reste suffisamment rapide pour que les atomes du sous-réseau anionique ne puisse réagir aux variations instantanées de l'état d'oxydation des atomes de fer à proximité de  $\text{Sn(IV)}$ .

### VI.3. CONCLUSIONS

La spectrométrie Mössbauer par sonde diamagnétique en utilisant  $^{119}\text{Sn(IV)}$  comme dopant dans le réseau  $\text{SrFeO}_3$  et  $\text{CaFeO}_3$ , a permis de mettre en évidence le ralentissement du transfert électronique au niveau des ions fer dans l'environnement local de  $\text{Sn(IV)}$  pour le composé  $\text{SrFeO}_3$ . Ce comportement avait jusqu'alors seulement été suggéré par Takano et al [112]. Cette technique a permis en

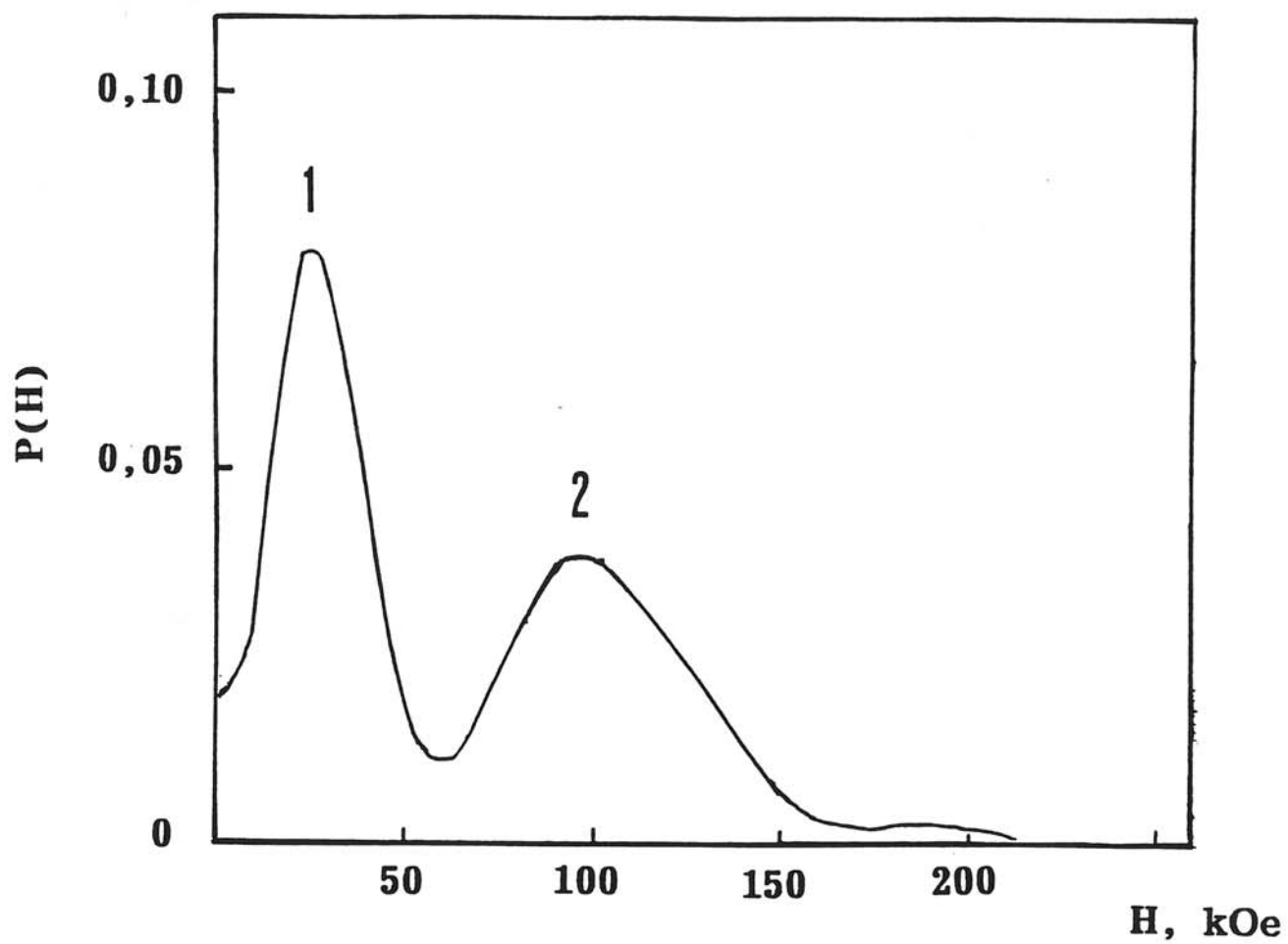


Fig. 77 : Diagramme de répartition des champs  $P(H)$  déduit du spectre expérimental à 4,2K de  $^{119}\text{Sn}$  au sein de  $\text{CaFeO}_3$ .



outre, dans le cas de  $\text{CaFeO}_3$  où une véritable dismutation a lieu, de déterminer l'environnement préférentiel de  $\text{Sn(IV)}$  constitué par les ions  $\text{Fe(V)}$ .

D'autres études par spectrométrie Mössbauer sur des échantillons dopé avec des taux différents de  $\text{Sn(IV)}$  pourraient permettre de déterminer plus précisément l'influence de l'étain.

L'élaboration d'échantillons comportant une meilleure stoechiométrie, avec l'aide complémentaire de l'oxydation par électrochimie par exemple (des composés comme  $\text{SrCoO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  ayant été déjà préparés par cette voie [52,53]), faciliterait la mise en oeuvre d'études par spectroscopie Mössbauer et permettrait une meilleure compréhension des phénomènes de transferts électroniques au niveau des ions fer.

**CONCLUSION  
GENERALE**

Ce travail s'inscrivait dans le cadre général de la stabilisation d'un degré d'oxydation inusuel [le cuivre (III)] au sein d'un réseau oxygéné dérivé de la perovskite.

La première partie du chapitre I de ce mémoire avait pour objectif de redéfinir l'influence de quelques facteurs (taille des ions, stoechiométrie anionique..) sur la distorsion du réseau perovskite.

La seconde partie a permis de repréciser les principales conditions induisant la stabilisation d'un degré d'oxydation inusuel d'un élément de transition, soit seul, soit au travers d'une valence mixte.

Si la structure et les liaisons chimiques locales jouent un rôle important dans la stabilisation d'un degré d'oxydation inusuel, l'utilisation de la pression d'oxygène permet d'abaisser la valeur de  $\Delta G$  de la réaction et de faciliter ainsi la synthèse de l'oxyde recherché. C'est pourquoi la troisième partie du chapitre I a décrit les principaux équipements mis en oeuvre pour l'élaboration des matériaux étudiés.

Le second chapitre avait pour but de faire le point sur les différentes phases observées selon la valeur  $\delta$  de la non-stoechiométrie en oxygène de l'oxyde  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ . Il ressortait alors des travaux de Bringley et al. que  $\text{LaCuO}_3$  stoechiométrique pouvait présenter deux types de structures : celle quadratique, celle rhomboédrique.

Afin de lever cette ambiguïté, une étude de la structure de  $\text{LaCuO}_3$  en fonction de la pression a été entreprise.

Le chapitre III a permis en effet de montrer, au travers des conditions expérimentales de synthèse, que si  $\text{LaCuO}_3$  de structure quadratique est obtenue à une pression inférieure ou voisine de 50 kbar (5 GPa), en revanche c'est la forme rhomboédrique qui est observée à plus hautes pressions. Ce résultat explique pourquoi, en 1972, G. Demazeau et al avaient uniquement trouvé ce type structural.

Les propriétés physiques (électriques et magnétiques) de ces deux formes structurales de  $\text{LaCuO}_3$  ont été comparées tant au travers des données expérimentales que d'une approche théorique de leur structure électronique sur la base d'un calcul ASW (Augmented Sphere Waves). Cette étude théorique a permis de mettre en évidence les transferts de charges entre le cuivre et l'oxygène conduisant à la stabilisation formelle de cuivre (II), en accord avec la forte covalence de la liaison  $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-O}$  dans le réseau de  $\text{LaCuO}_3$ . Les mesures expérimentales ont permis de souligner un accroissement de la localisation électronique au sein de la phase quadratique en accord avec la distorsion structurale locale au site du cuivre telle que mentionnée par Bringley et al..

Le chapitre IV de ce mémoire avait pour objectif la stabilisation d'une nouvelle valence mixte Cu(III)/Cu(IV), conduisant à un accroissement de la covalence moyenne de la liaison Cu-O, au sein du réseau oxygéné de  $\text{LaCuO}_3$  en remplaçant La(III) par Sr(II). Cette étude a permis de mettre en évidence, selon la valeur de la pression d'oxygène, deux types de matériaux :

- ceux à moyennes pressions ( $40\text{MPa} < P < 5\text{GPa}$ ) isostructuraux des phases de Bringley et al. selon la non-stoechiométrie en oxygène et pour  $x < 0,20$ ,
- ceux préparés sous très hautes pressions ( $P > 5\text{GPa}$ ) comportant la structure rhomboédrique. Dans ce cas, la distorsion structurale diminue lorsque la substitution  $x$  en strontium augmente. Une étude structurale pour  $x \approx 0,25$  a montré que la distorsion rhomboédrique est pratiquement nulle.

Une approximation, sur la base de la méthode de Poix, du rayon ionique du cuivre (IV) a montré pour ce dernier une valeur proche de  $0,49\text{ \AA}$  en accord avec l'évolution attendue en fonction du degré d'oxydation formel du cuivre.

La substitution du strontium au lanthane au sein du réseau de  $\text{LaCuO}_3$  a conduit à un léger accroissement du caractère métallique. Ce résultat a pu être expliqué d'une part par l'augmentation de la covalence moyenne de la liaison Cu-O, d'autre part par l'affaiblissement de la distorsion structurale favorisant le recouvrement orbitalaire.

La distorsion structurale semblant jouer un rôle important sur les propriétés physiques des matériaux dérivés de la perovskite. Nous avons, sans modifier la distance moyenne de la liaison Cu-O, étudié la substitution de l'yttrium au lanthane au sein de  $\text{LaCuO}_3$ .

Comme précédemment, lors du remplacement de La(III) par Sr(II), deux types de matériaux peuvent être observés selon la valeur de la pression d'oxygène utilisée pour la synthèse:

- ceux non-stoechiométriques en oxygène,  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  (avec  $\delta \leq 0,40$ ), conduisent à des phases isostructurales de celles de Bringley et al.
- ceux de structure rhomboédrique conduisent à un léger accroissement de la distorsion structurale et donc à une localisation électronique plus marquée.

L'étude des oxydes du cuivre (III) dérivés de  $\text{LaCuO}_3$  a permis de mettre en évidence le rôle de trois facteurs :

- la distorsion structurale au sein de ce réseau induite par une modification de la taille du cation en coordinence 12 [remplacement de La(III) par Sr(II) ou substitution de La(III) par Y(III)],

- la non-stoechiométrie anionique,
- l'accroissement de la covalence de la liaison Cu—O au travers de la stabilisation d'une nouvelle valence mixte Cu(III)/Cu(IV).

Dans les trois cas, on observe une modification des propriétés physiques des matériaux résultants, notamment en ce qui concerne la localisation électronique pour les deux premiers et un léger accroissement du caractère métallique pour le troisième.

Cette étude a permis en outre de montrer, en collaboration avec Bringley et l'équipe de IBM à Yorktown-Heights (USA), que le paramètre pression jouait un rôle essentiel, lors de la synthèse, sur la structure de la perovskite stoechiométrique  $\text{LaCuO}_3$ .

La seconde partie de ce travail concernait l'étude du fer tétravalent au sein d'un réseau oxygéné de structure perovskite de formule  $\text{AFeO}_3$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Fe}$ ).

La technique mise en oeuvre, afin de mieux cerner la configuration électronique du fer(IV) et son aptitude à la dismutation, était la spectroscopie Mössbauer. La méthode de la sonde ponctuelle a été sélectionnée en utilisant  $^{119}\text{Sn(IV)}$  au site du fer afin de mieux évaluer les champs locaux transférés. Une telle étude a permis, dans le réseau de  $\text{SrFeO}_3$ , de mettre en évidence autour de  $\text{Sn(IV)}$ , un ralentissement du transfert électronique au niveau des ions fer, alors qu'une dismutation du fer est observée dans le cas de  $\text{CaFeO}_3$ . Cette différence de comportement entre les deux réseaux peut s'expliquer sur la base des propriétés électriques des perovskites  $\text{SrFeO}_3$  et  $\text{CaFeO}_3$ .

Le fer(IV) au sein de ces réseaux de type perovskite a donc, au travers de la valeur des champs transférés, une configuration électronique à spin fort. La technique de spectrométrie Mössbauer des sondes diamagnétiques  $^{119}\text{Sn(IV)}$  a permis de définir pour les deux oxydes la nature des ions fers voisins de  $^{119}\text{Sn(IV)}$ .

L'étude de deux degrés d'oxydation inusuels d'éléments de transitions M tels que Cu(III) et Fe(IV) a permis de mettre en évidence le rôle d'une part de la distorsion structurale du réseau et d'autre part de la covalence de la liaison M-O sur les propriétés physiques des oxydes résultants.

**ANNEXES**

## ANNEXE A

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Celles-ci ont été décrites antérieurement par Demazeau [7].

#### I. REALISATION DE HAUTES PRESSIONS D'OXYGENE EN MILIEU FLUIDE.

##### I.1. APPAREILLAGE GENERATEUR DE HAUTES PRESSIONS D'OXYGENE.

Les gaz étant plus compressibles que les liquides, trois étages successifs de compression constituent l'équipement générateur de pressions qui est ainsi susceptible de fournir de l'oxygène à 450 MPa (4500 bar) à température ambiante (Fig. 78).

Les deux premiers étages sont regroupés au sein d'un même compresseur. Celui-ci permet d'élever la pression de 15 MPa, pression de la bouteille de gaz, à 100 MPa. Des pressions plus élevées nécessitent l'utilisation d'un multiplicateur.

Le troisième et dernier étage de compression est donc formé d'un multiplicateur permettant d'atteindre des pressions supérieures à 100 MPa à température ambiante (de l'ordre de 500 MPa). Le principe de cet élément est d'accroître la pression de gaz par diminution progressive du volume grâce à un dispositif à piston.

Un circuit constitué de vannes, de tubes capillaires et de noix de dérivation en alliage inoxydable permet de distribuer l'oxygène sous haute pression dans les enceintes réactionnelles où sont effectuées les réactions de synthèse.

##### I.2. L'ENCEINTE REACTIONNELLE.

Elle est placée dans un four vertical dont la limite en température est de 900°C. La pression d'oxygène est fixée par la température. La résistance mécanique des alliages diminuant rapidement avec la température, la technique du chauffage externe conditionne le choix de l'enceinte et celui des alliages utilisés.

Les enceintes réactionnelles sont des enceintes à joint froid, en forme de doigt de gant (Fig. 79). L'étanchéité est assurée par le serrage à l'aide de vis du cône mâle de l'obturateur sur le cône femelle de l'enceinte, l'alliage constituant celle-ci est du P.E.R.5 dont la résistance mécanique conduit au domaine d'utilisation en P et T représenté à la figure 80.

Les limites en P et T sont:

$$P = 400 \text{ MPa} \quad T = 25^\circ\text{C}$$

$$P = 50 \text{ MPa} \quad T = 900^\circ\text{C}.$$

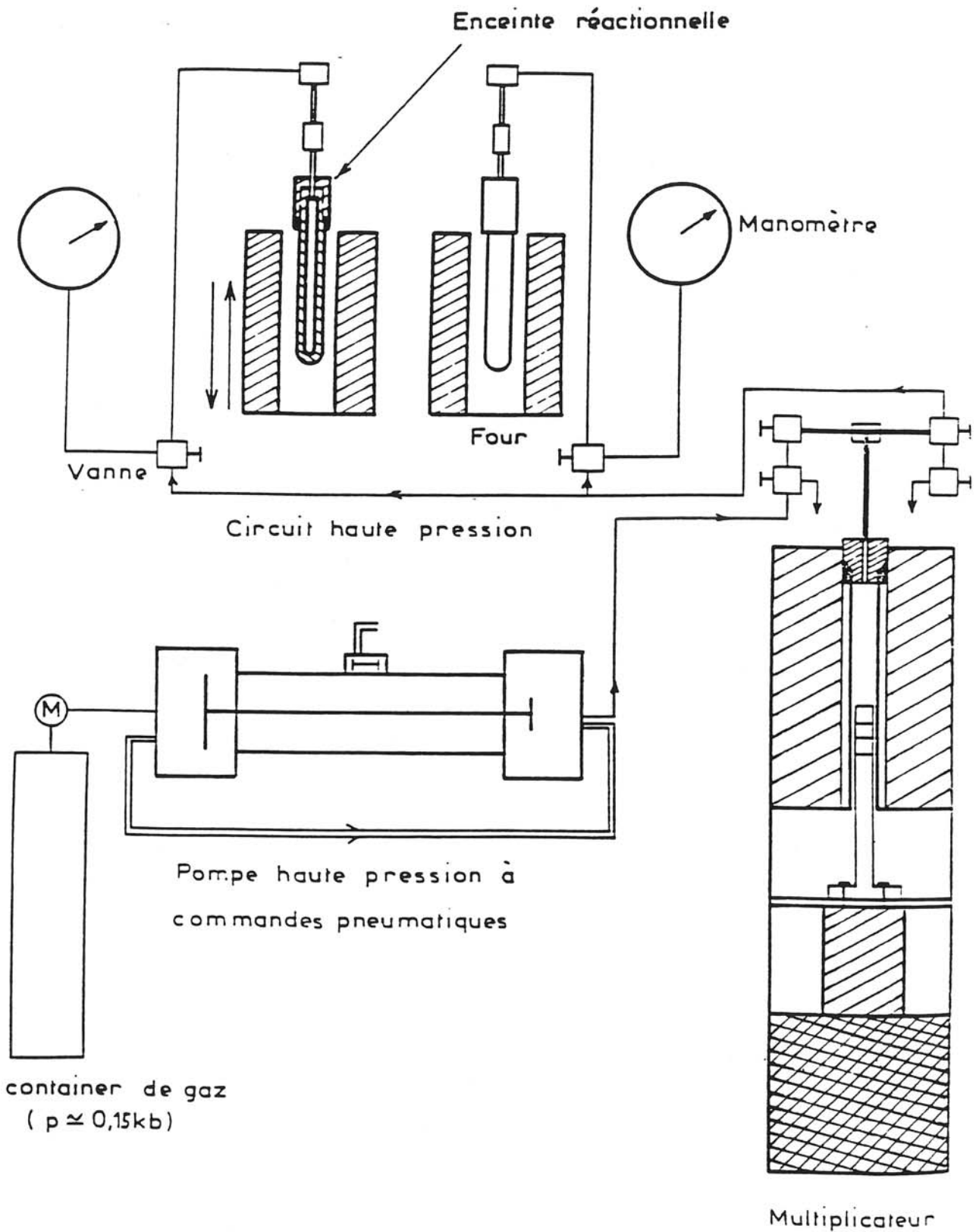
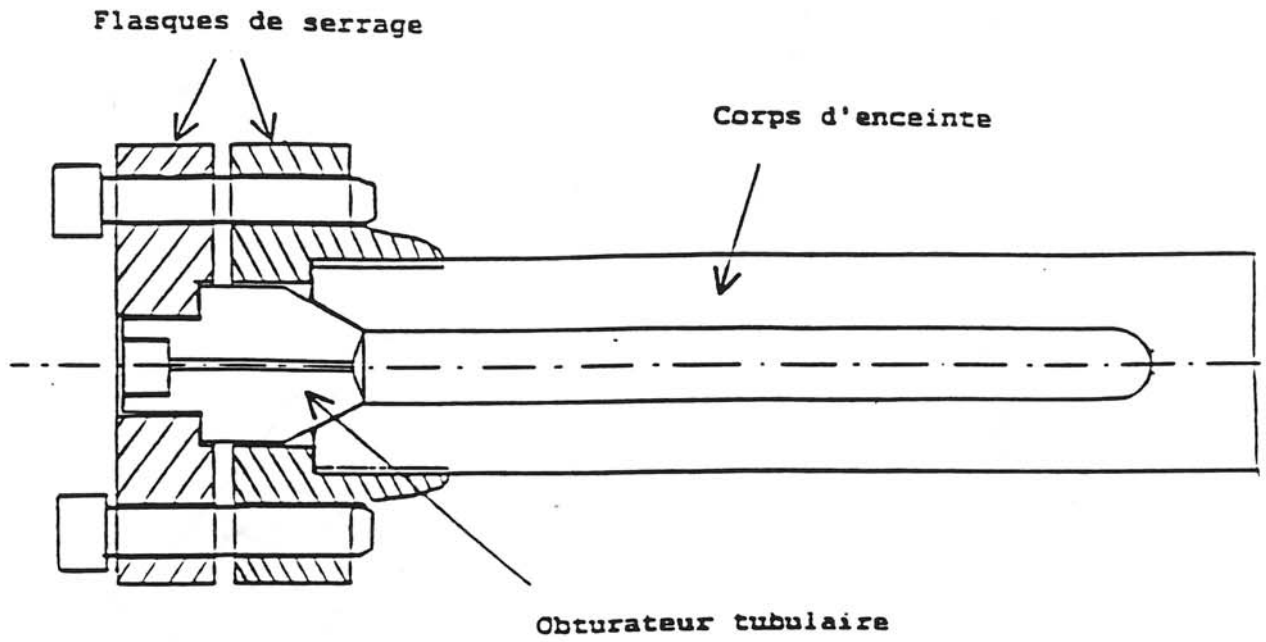


Fig. 78 : Installation permettant de générer de hautes pressions d'oxygène gaz.





**Fig. 79 :** Schéma d'une enceinte réactionnelle utilisée pour les hautes pressions en milieu fluide.

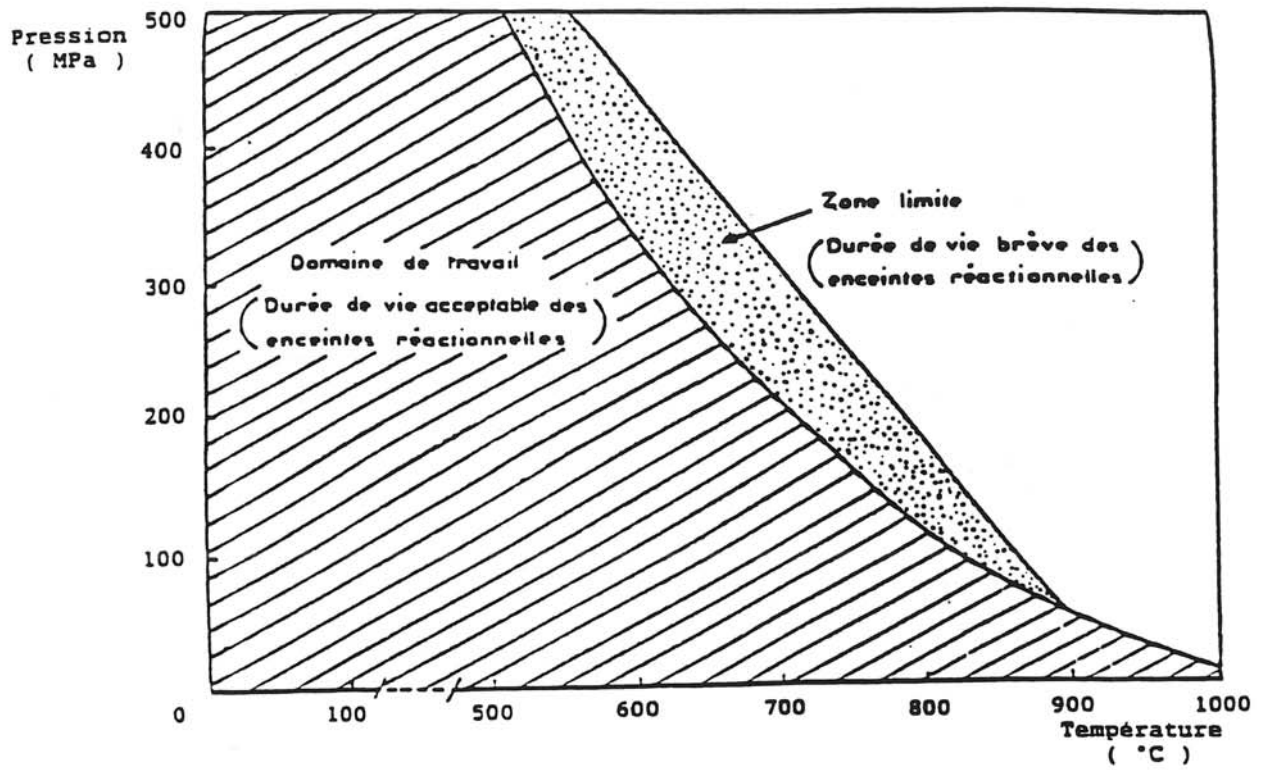


Fig. 80 : Diagramme P, T d'utilisation des enceintes réactionnelles en alliage réfractaire (Ni, Cr, Co, Mo).

### I.3. LA CELLULE DE SYNTHÈSE.

Afin de ne pas polluer les échantillons, ceux-ci sont placés dans un tube d'or qui sera non scellé. Ce tube d'or, de diamètre 6 mm, de longueur de l'ordre de 5 cm, ne permet pas la production d'une grande quantité de poudre.

Les échantillons sont soumis à une trempe douce dans la mesure où le four vertical est abaissé afin de faire refroidir l'enceinte réactionnelle à l'air.

## II. REALISATION DE HAUTES PRESSIONS EN MILIEU LIQUIDE.

Les enceintes réactionnelles sont les mêmes que celles employées en pression d'oxygène (Fig. 79). Elles ont donc les mêmes caractéristiques mécaniques et le même domaine d'utilisation (Fig. 80).

Le liquide, en l'occurrence l'eau, est comprimé à l'intérieur de l'enceinte par l'intermédiaire d'une pompe (Fig. 81).

Cette technique est utilisée dans notre cas, pour compacter à froid les pastilles servant de support à l'étude du comportement électrique des matériaux sensibles à un traitement thermique.

La pastille de diamètre 5 mm est introduite dans un tube de caoutchouc rendu hermétique par le collage de ses extrémités. La pression obtenue est homogène. Le traitement sous une pression de 140 MPa de ces pastilles dure une dizaine de minutes.

Cet équipement peut être utilisé en milieu oxydant (solution diluée de  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) pour la cristallogénèse d'oxydes renfermant un degré d'oxydation inusuel [125].

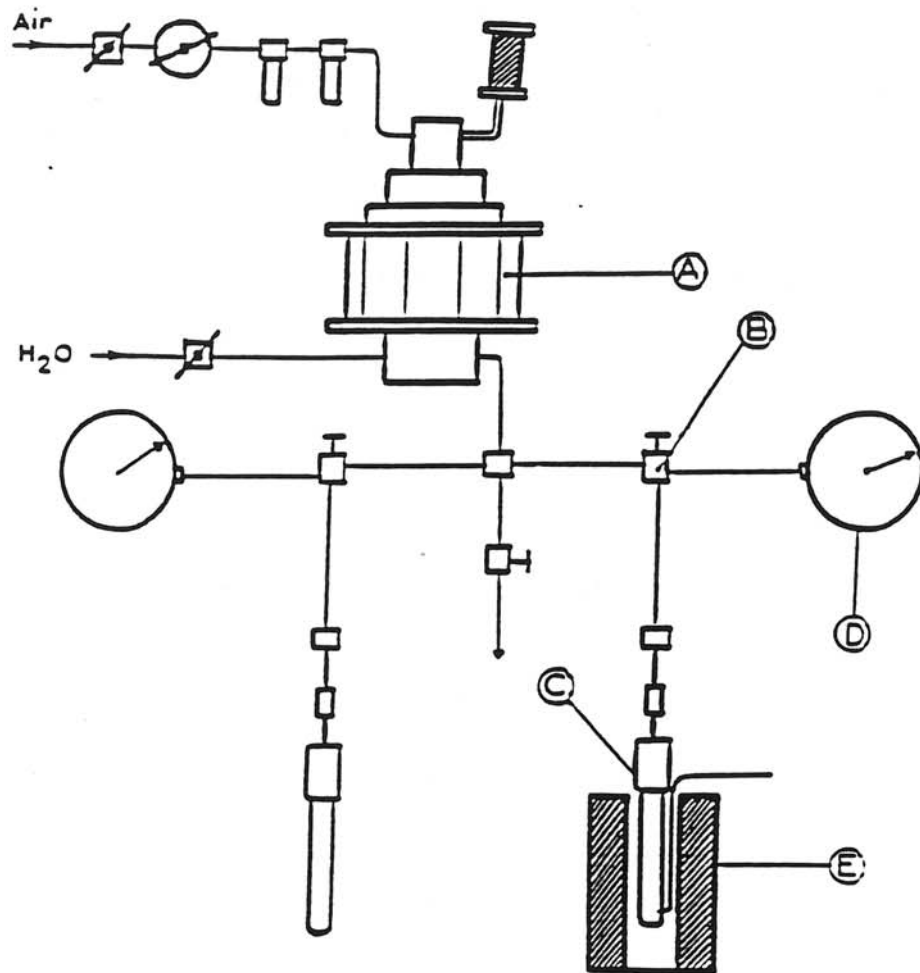
## III. REALISATION DE HAUTES PRESSIONS EN PHASE SOLIDE.

### III.1. EQUIPEMENT DE TYPE BELT.

L'appareillage utilisé est un équipement de type belt (Fig. 82). Il est constitué d'une enceinte annulaire (A) et de deux pistons (B) à base de carbure de tungstène (Fig. 82). Ces pièces sont frettées dans des couronnes métalliques concentriques en acier très dur au voisinage de leur limite élastique (C). L'ensemble est placé entre deux embases métalliques (D) en acier trempé. La pression uniaxiale est fournie par une presse ( $F_{\text{max}} = 300$  tonnes) au travers du plateau supérieur mobile.

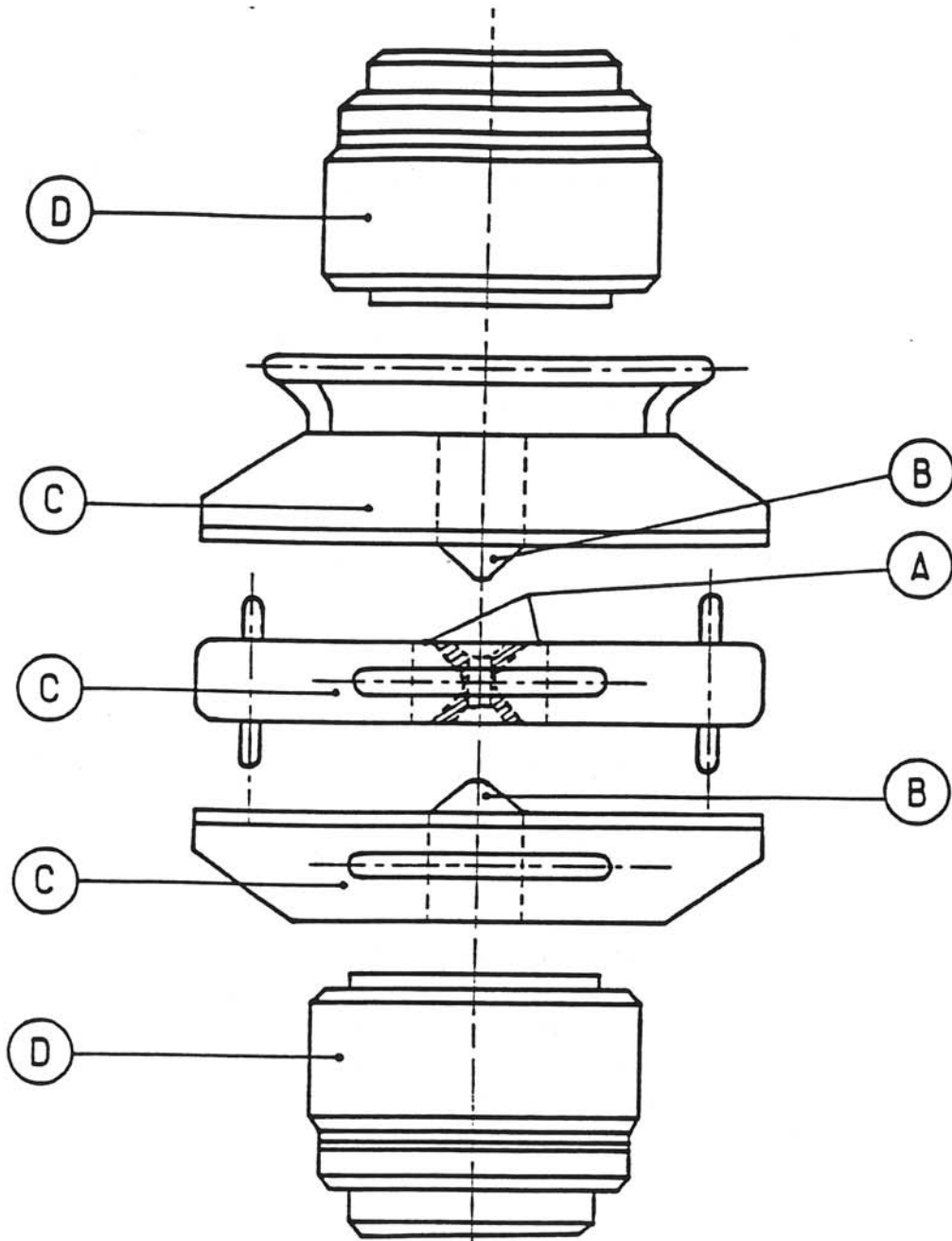
La température atteinte par effet Joule est déterminée par la relation suivante:  
 $T(^{\circ}\text{C}) = U(\text{V}) \times I(\text{A}) \times C^{\text{ste}}$  ( $C^{\text{ste}} = 1,3$ ).

La pression est évaluée à l'aide d'une courbe d'étalonnage définie antérieurement grâce à l'étude des transitions structurales s'accompagnant d'une grande variation de la résistivité pour certains matériaux (Bi, Tl...) [7].



- A Pompe à commande pneumatique,
- B Vanne haute-pression,
- C Enceinte réactionnelle,
- D Manomètre de type Bourdon,
- E Four cylindrique.

**Fig. 81 : Appareillage générateur de hautes pressions en milieu liquide.**



- (A) Enceinte annulaire
- (B) Pistons
- (C) Frettes en aciers spéciaux
- (D) Embases

Fig. 82 : Appareil générateur de hautes pressions en phase solide: le "belt".

Le domaine d'utilisation de cet équipement est compris entre 1,5 GPa et 8 GPa pour une température allant jusqu'à 2000°C.

La limite en pression est due à la résistance mécanique des pièces; quant à celle en température, elle dépend des joints de PTFE de la cellule de haute pression.

### III.2. CELLULE DE HAUTES PRESSIONS.

Cette cellule, placée au centre de l'enceinte annuaire, est constituée (Fig. 83) d'un corps cylindrique et de deux joints en pyrophyllite (e) et (f) (éléments transmetteurs de pression) ainsi que de deux joints en téflon (PTFE) (C) permettant d'éviter l'extrusion de la cellule.

A l'intérieur du corps cylindrique est placé une capsule en or ou platine (suivant la température) contenant le mélange réactionnel, ainsi qu'un microfour (en platine ou en graphite) et un tube d'alumine biscuité permettant l'isolement électrique (Fig. 83).

La capsule d'or ou de platine possède les caractéristiques suivantes:

$$\varnothing = 3 \text{ mm}$$

$$l = 10 \text{ mm}$$

$$m_{\text{éch.}} \approx 120 \text{ mg.}$$

### III.3. PRESSIONS D'OXYGENE AU SEIN DE LA CELLULE.

L'apport d'oxygène se fait par l'intermédiaire de la décomposition thermique "in situ" du chlorate de potassium  $\text{KClO}_3$



Le chlorate de potassium est mélangé intimement au mélange réactionnel afin de faciliter la diffusion de l'oxygène. Après traitement, le chlorure de potassium KCl est éliminé par un lavage rapide de l'échantillon avec de l'eau distillée.

La faible dimension de la capsule réactionnelle, ainsi que la présence de KCl entraînent la synthèse de faible quantité de produit ( $\approx 80 \text{ mg}$ ) ce qui pose des problèmes au niveau des caractérisations physico-chimiques.

## IV. UNITES DE PRESSION.

L'unité usuelle employée dans le cadre des hautes pressions est le bar. Mais l'unité de pression dans le Système International (S.I.) étant le Pascal (Pa), les valeurs de pression mentionnées dans cette thèse ont été exprimées en Pascal ou dans ses multiples.

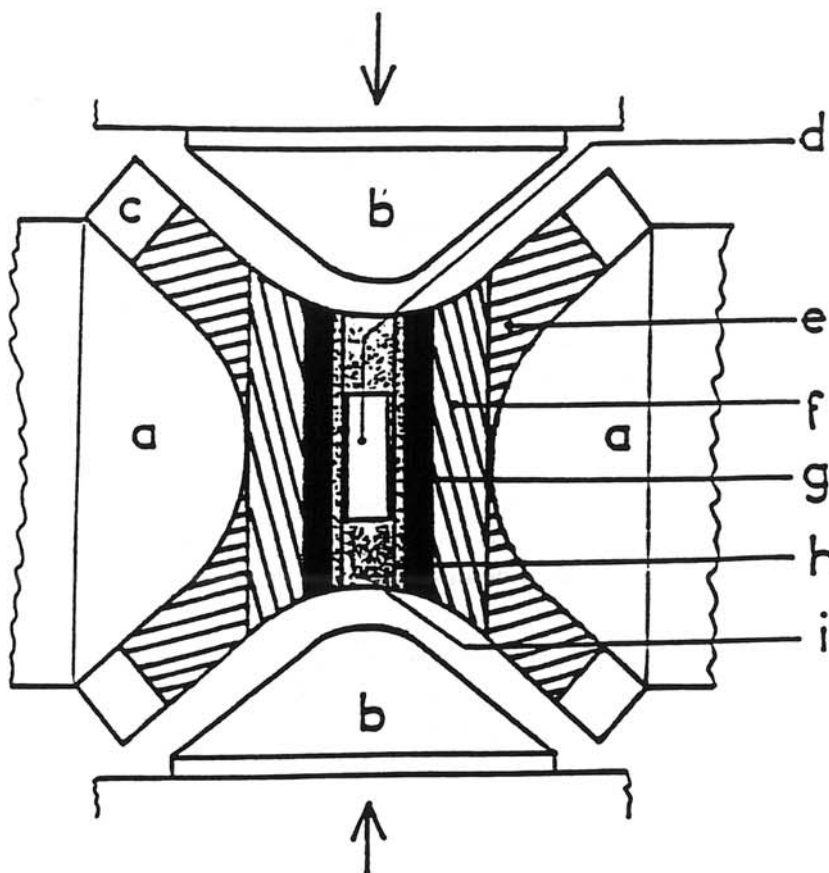
Les correspondances entre Pascal et bar sont données ci-dessous:

$$1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar}$$

$$1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa} = 10 \text{ bar}$$

$$1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ Pa} = 10^4 \text{ bar} = 10 \text{ kbar}$$

$$100 \text{ GPa} = 1 \text{ Mbar.}$$



- (a) enceinte annulaire en carbure de tungstène,
- (b) pistons en carbure de tungstène,
- (c) anneaux de téflon,
- (d) capsule en or contenant le mélange
- (e) et (f) pièces en pyrophyllite,
- (g) micro-four en carbone,
- (h) tube en alumine biscuitée,
- (i) bouchons d'oxyde de lanthane.

Fig. 83 : Schéma d'une cellule réactionnelle au sein de l'appareillage de type "belt".

## ANNEXE B

### TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS.

#### I. ANALYSES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES

Les échantillons ont été identifiés à partir de spectres de diffraction des rayons X obtenus à l'aide d'un spectrogoniomètre Philips P.W. 1050 ( $K\alpha$  du cuivre) par balayage continu de 5 à 60 degrés à une vitesse de 6 °/min.

Pour une détermination plus précise des paramètres cristallins des diffractogrammes ont été ensuite effectués à l'aide d'enregistrement pas à pas de 0,02° à différents temps de comptage.

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de spectres Guinier avec étalon interne de silicium. Ils ont été ensuite affinés grâce à un programme informatique basé sur la méthode des moindres carrés.

Un affinement par la méthode des profils de Rietveld sur un spectre de diffraction des rayons X enregistré pas à pas de 0,02° (10° à 100°), avec un temps de comptage de 10 s/pas a été entrepris.

Cette méthode est basée sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la fonction:

$$M = \sum_i W_i [y_{i(\text{calc})} - y_{i(\text{obs})}]^2$$

où  $W_i$  représente le poids statistique de chaque comptage

$y_{i(\text{obs})}$  est l'intensité observée pour l'angle  $2\theta_i$

$y_{i(\text{calc})}$  est l'intensité calculée pour l'angle  $2\theta_i$ .

Les trois facteurs permettant l'évaluation de l'affinement sont:

- le résidu de Bragg permettant de comparer les intensités des réflexions obtenues expérimentalement et théoriquement:

$$R_i = 100 \times \frac{\sum_j |I_{j(\text{obs})} - I_{j(\text{calc})}|}{\sum_j |I_{j(\text{obs})}|},$$

- le résidu pondéré:

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum W_i (y_{i(\text{calc})} - y_{i(\text{obs})})^2}{\sum W_i |y_{i(\text{obs})}|^2}},$$

- le résidu du spectre:

$$R_p = 100 \times \frac{\sum_i |y_{i(\text{calc})} - y_{i(\text{obs})}|}{\sum_i y_{i(\text{obs})}}.$$



## II. ANALYSE CHIMIQUE.

### II.1. DOSAGE DU CUIVRE ET DU FER.

L'analyse chimique a été effectuée par dosage en retour du sel de Mohr grâce à une solution étalon de bichromate de potassium.

Une masse  $m$  de produit de l'ordre de 40 mg est dissoute à chaud en milieu chlorhydrique dilué en présence d'une solution en excès de sel de Mohr (0,1N). Le fer divalent restant est dosé à l'aide d'une solution de  $K_2Cr_2O_7$  (0,1N) et d'un indicateur de fin de réaction: le diphénylesulfonate de baryum.

Un dosage à blanc (sans produit) est effectué dans les mêmes conditions permettant de déduire exactement la différence volumique avec l'échantillon à doser.

### II.2. DOSAGE DE L'OXYGENE.

L'oxygène a été dosé par analyse thermogravimétrique sous courant réducteur (90%  $N_2$ , 10%  $H_2$ ). Cette analyse effectuée au service des mesures thermiques du laboratoire permet de manière indirecte de déterminer le degré d'oxydation du cuivre.

## III. MESURES ELECTRIQUES.

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées en courant continu selon la méthode "des quatre pointes" sur des pastilles en fonction de la température ( $4,2 \leq T \leq 300K$ )

Dans le cas d'échantillons synthétisés sous  $PO_2$  (gaz) les pastilles sont frittées dans les mêmes conditions de P, T que la poudre pendant 24 heures.

Dans le cas d'échantillons synthétisés grâce à l'équipement de type "belt", les pastilles sont compactées à 140 MPa à température ambiante en utilisant l'eau comme milieu transmetteur de pression(cf. Annexe A.II.).

## IV. MESURES MAGNETIQUES.

Elles ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un susceptomètre automatique (DSM8) couplé à un ordinateur sous un champs de 1,8 Tesla en fonction de la température ( $4,2 \leq T \leq 300K$ )

## V. ANALYSE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE.

Le spectromètre Bruker ER 200 tt utilisé fonctionne en bande X.

L'étude se fait à fréquence  $\nu$  fixe avec un balayage du champs magnétique dans lequel a été placé l'échantillon jusqu'à obtenir la condition de résonance

$$h\nu = g\beta H_r \text{ ce qui conduit à la relation } g = \frac{0,714484 \times \nu(\text{MHz})}{H_r(\text{Gauss})}$$

$$\text{avec } \nu = 9,466 \text{ GHz}$$

Il faut savoir que lorsque la symétrie est quadratique  $g_x = g_y = g_{\perp}$  et  $g_z = g_{\parallel}$  avec  $g_{\parallel} > g_{\perp}$  si le site est allongé et  $g_{\parallel} < g_{\perp}$  si le site est comprimé.

## VI. LA SPECTROSCOPIE XPS.

(X-ray photoelectron spectroscopy)

La méthode est basée sur la photo-ionisation d'une couche de coeur par un faisceau de rayon X monochromatique d'énergie  $h\nu$ . La mesure de l'énergie cinétique  $E_{\text{cin}}$  des électrons éjectés permet de déterminer l'énergie de liaison  $E_l$  des électrons dans les atomes ou molécules constituant la cible:  $E_l = h\nu - E_{\text{cin}} - C$  ( $C$  étant une constante expérimentale atteinte par calibration de l'appareillage).

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer PH1-5100 (résolution 0,2 eV). Le rayonnement utilisé est  $\text{MgK}\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV). La pression à l'intérieur de la chambre expérimentale est proche de  $2 \cdot 10^{-10}$  torr. Le décapage ionique de la surface de l'échantillon a été fait avec les ions Ar selon les conditions suivantes: 1 KeV, 25 mA et  $2 \cdot 10^{-10}$  torr.

Enfin les énergies de liaison ont été corrigées par rapport à la raie 1s du carbone ( $E_l = 284,6$  eV).

L'étude XPS s'est déroulée en Corée avec la collaboration du professeur J.H. CHOY de l'université Nationale de Seoul.

## VII. LA SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER.

Les sources radioactives utilisées sont constituées de  $^{57}\text{Co}$  diffusé dans une matrice de rhodium avec  $E_0 (3/2 \rightarrow 1/2) = 14,4$  keV pour le fer et de  $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$  avec  $E_0 = 23,8$  keV pour le noyau  $^{119}\text{Sn}$ .

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre de type Halder à accélération constante utilisant des sources à température ambiante. Les données sont stockées grâce à un analyseur multicanaux et ensuite traitées par un ordinateur. Tous les spectres ont été obtenus au laboratoire par L. Fournès. Un traitement informatique selon la méthode de J. Hesse et A. Rübartsch des données expérimentales a été exécuté à l'université Lomonosov de Moscou avec la collaboration du professeur P. Fabritchnyi et I. Praesniakov.

**BIBLIOGRAPHIE**

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] W.L.W. LUDEKENS and A.J.E. WELCH,  
Acta Cryst., **5**, 841 (1952).
- [2] G.R. LEVI and G. NATTA,  
Atti. Accad. Lincei[6], **2**, 39-46 (1925).
- [3] C.L. CHIEN, J.E. GREEDAN,  
Phys. Lett. A, **36**(3), 197-8 (1971).
- [4] R.W. ASMUSSEN, H. SOLING,  
Z. anorg. u. allgem. Chem., **283**, 3-12 (1956).
- [5] G. DEMAZEAU, J. GRANNEC, A. MARBEUF, J. PORTIER, P.  
HAGENMULLER,  
C.R. Acad. Sc. C, **269**(17), 987-8 (1969).
- [6] E. LEHRER,  
Z. Elektrochem., **36**, 383 (1930); **37**, 460 (1930)
- [7] G. DEMAZEAU,  
Thèse de doctorat ès-Sciences, Université BORDEAUX I, N° d'ordre 419 (1973)
- [8] G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
J. Sol. St. Chem., **9**, 202-209 (1974).
- [9] G. DEMAZEAU, A. MARBEUF, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
J. Sol. St. Chem., **3**, 582-589 (1971).
- [10] J.B. GOODENOUGH, N.F. MOTT, M. POUCHARD, G. DEMAZEAU et P.  
HAGENMULLER,  
Mat. Res. Bull., **8**, 647-656 (1973).

- [11] G. DEMAZEAU, C. PARENT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
Mat. Res. Bull., **7**, 913-920 (1972).
- [12] R.D. SHANNON,  
Acta Cryst. **A32**, 751 (1976).
- [13] GOODENOUGH et J. LONGO,  
Landolt-Bornstein, Tabellen III.4a, Srpinger V (1970)
- [14] M. MAREZIO, J.P. REMEIKA and P.D. DERNIER,  
Acta Cryst., **B26**, 2008-2022 (1970).
- [15] P. LEVITZ, M. CRESPIAN and L. GATINEAU,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, **79**, 1195-1203 (1983).
- [16] T. ARAKAWA, N. OHARA and J. SHIOKAWA,  
Chemistry Letters, 1467-1470 (1984).
- [17] T. ARAKAWA, N. OHARA, J. SHIOKAWA,  
J. of Mat. Sc., **21**, 1824-1827 (1986).
- [18] M. CRESPIAN, P. LEVITZ and L. GATINEAU,  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, **79**, 1181-1194 (1983).
- [19] J.M. GONZALEZ-CALBET, M.J. SAYAGUES and M. VALLET-REGI,  
Solid State Ionics, **32/33**, 721-726 (1989).
- [20] K. VIDYASAGAR, A. RELLER, J. GOPALAKRISHNAN and C.N.R. RAO,  
J. Chem. Soc., Chem. Commun, pp7-8 (1985).
- [21] J.F. BRINGLEY, B.A. SCOTT, S.J. LA PLACA, R.F. BOEHME, M.W. Mc  
ELFRESH, T.M. SHAW, S.S. TRAIL and D.E. COX,  
Nat. Inst. of St. and Tech. Sp. Pub. 804, Chem. of Elect. Cer. Mat., Proc. of the  
Int. Conf. in Jackson, W.Y. (January 1991)
- [22] J.F. BRINGLEY, B.A. SCOTT, S.J. LA PLACA, R.F. BOEHME, M.W. Mc  
ELFRESH, T.M. SHAW, S.S. TRAIL and D.E. COX,  
Nature, **347**, 263-265 (1990).

- [23] J.F. BRINGLEY, B.A. SCOTT, S.J. LA PLACA, T.R. Mc GUIRE and F. MEHRAN, M.W. McELFRESH and D.E. COX, Phys. Rev. B, **47**(22), 15269-15275 (1993).
- [24] N. EA, Thèse de l'Université BORDEAUX I, N° d'ordre 1838 (1983).
- [25] P.K. GALLAGHER, J.B. Mac CHESNEY and D.N.E. BUCHANAN, J. Chem. Phys., **41**(8), 2429 (1964).
- [26] J.B. MAC CHESNEY, R.C. SHERWOOD and J.F. POTTER, J. Chem. Phys., **43**(6), 1907-1913 (1965).
- [27] Y. TAKEDA, K. KANNO, T. TAKADA, O. YAMAMOTO, M. TAKANO, N. NAKAYAMA and Y. BANDO, J. Sol. St. Chem., **63**, 237-249 (1986).
- [28] H. WATANABE, J. of Phys. Soc. of Jpn., **12**(5), 515-522 (1957).
- [29] B.C. TOFIELD, C. GREAVES and B.E.F. FENDER, Mat. Res. Bull., **10**, 737-746 (1975).
- [30] M. WATANABE, T. TAKEDA, Proc. Inc. Conf. on Ferrites, Kyoto, Univ. Park Press, Baltimore, p. 589 (1971).
- [31] H. TAGUCHI, M. SHIMADA and M. KOIZUMI, J. Sol. St. Chem, **29**, 221-225 (1979).
- [32] H. TAGUCHI, M. SHIMADA and M. KOIZUMI, Mat. Res. Bull., **15**, 165-169 (1980).
- [33] Y. TAKEDA, T. HASHINO, H. MIYAMOTO, F. KANAMARU, S. KUME and M. KOISUMI, J. inorg. nucl. Chem., **34**, 1599-1601 (1972).
- [34] J.C. GRENIER, N. EA et P. POUCHARD, Revue de Chimie Minérale, **21**, 692 (1984).

- [35] D.D. SARMA, A. CHAINANI, R. CIMINO, P. SEN, C. CARBONE, M. MATHEW and W. GUDAT,  
Europhys. Lett., **19**(6), 513-518 (1992).
- [36] N. YAMAZOE, S. FURUKAWA, Y. TERAOKA and T. SEIYAMA,  
Chem. Lett., pp2019-2022 (1982)
- [37] U. SHIMONY and J.M. KNUDSEN,  
Phys. Rev., **144**(1), 361-366 (1966).
- [38] P.K. GALLAGHER and J.B. MAC CHESNEY,  
Symp. Faraday Soc., **1**, 40 (1967).
- [39] M. TAKANO, J. KAWACHI, N. NAKANISHI and Y. TAKEDA,  
J. Sol. St. Chem., **39**, 75-84 (1981).
- [40] A. WATTIAUX, J.C. GRENIER, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER,  
J. Electrochem. Soc., **134**(7), 1714-1718 (1987).
- [41] A. WATTIAUX, J.C. GRENIER, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER,  
J. Electrochem. Soc., **134**(7), 1718-1724 (1987).
- [42] Z. YU, L. GAO, S. YUAN and Y. WU,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **88**(21), 3245-3249 (1992).
- [43] Y. KHAN,  
J. Mat. Sci. Lett., **6**, 1387-1388 (1987).
- [44] N. MURAYAMA, S. SAKAGUCHI, F. WAKAI, E. SUDO, A. TSUZUKI and Y. TORII,  
Jap. J. of Appl. Ph., **27**(1), L55-L56 (1988).
- [45] N. MURAYAMA and Y. TORII,  
Mat. Sc. and Engineering, **A109**, 307-310 (1989).
- [46] L. ER-RAKHO, C. MICHEL and B. RAVEAU,  
J. Sol. St. Chem., **73**, 514-519 (1988).

- [47] B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, L. FOURNES, J.M. DANCE, P. FABRITCHNYI et P. HAGENMULLER, C. R. Acad. Sc. Ser.II, **292**, 509-11 (1981).
- [48] K. HAYASHI, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull., **15**, 461-7 (1980).
- [49] G. DEMAZEAU, D.Y. JUNG, J.P. SANCHEZ, E. COULINEAU, A. BLAISE and L. FOURNES, Sol. St. Comm., **85**(6), 479-84 (1993).
- [50] F. ARROUY, Thèse de l'Université BORDEAUX I, N° d'ordre 779 (1992).
- [51] C.F. GARDINIER, Cer. Bull., **67**(6), 1006-9 (1988).
- [52] A. WATTIAUX, L. FOURNES, A. DEMOURGUES, N. BERNABEN, J.C. GRENIER and M. POUCHARD, Sol. St. Comm., **77**(7), 489-493 (1991).
- [53] P. BEZDICKA, A. WATTIAUX, J.C. GRENIER, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, Z. anorg. allg. Chem., **619**, 7-12 (1993)
- [54] A.W. WEBB, E.F. SKELTON, S.B. QADRI, E.R. CARPENTER, M.S. OSOFSKY, R.J. SOULEN and V. LETOURNEAU, Physica C, **162-164**, 899-900 (1989).
- [55] A.W. WEBB, E.F. SKELTON, S.B. QADRI, E.R. CARPENTER, M.S. OSOFSKY, R.J. SOULEN and V. LETOURNEAU, Physics Letters A, **137**(4,5), 205-206 (1989).
- [56] E.F. SKELTON, A.W. WEBB S.B. QADRI, E.R. CARPENTER, M.S. OSOFSKY, R.J. SOULEN and V. LETOURNEAU, High Pressure Research, **3**, 126-128 (1990).



- [57] A.W. WEBB, E.F. SKELTON, S.B. QADRI, V. BROWNING and E.R. CARPENTER,  
Physical Rev. B, **45**(5), 2480-2483 (1992).
- [58] A.W. WEBB, E.F. SKELTON, S.B. QADRI, and E.R. CARPENTER,  
J. Sol. St. Chem., **102**, 519-33 (1993).
- [59] D.B. CURRIE and M.T. WELLER,  
Acta Cryst., **C47**, 696-698 (1991).
- [60] C. MICHEL, L. ER-RAKHO and M. HERVIEU, J. PANNETIER, B. RAVEAU,  
J. Sol. St. Chem., **68**, 143-152 (1987).
- [61] K.R. POEPELMEIER, M.E. LEONOWICZ, J.C. SCANLON, J.M. LONGO  
and W.B. YELON,  
J. Sol. St. Chem., **45**, 71-79 (1982).
- [62] S. DARRACQ, A. LARGETEAU, G. DEMAZEAU, B.A. SCOTT and J.F.  
BRINGLEY, Eur. J. Sol.. St. Inorg. Chem., **29**, 585-591 (1992).
- [63] S. DARRACQ, S. MATAR and G. DEMAZEAU,  
Sol. St. Comm., **85**(11), 961-65, (1993).
- [64] C-T CHU, B. DUNN,  
J. Am. Ceram. Soc., **70**(12), C375-C377 (1987).
- [65] S. DARRACQ, A.C. PIERRE, J. ETOURNEAU,  
Bull. de la Soc. Chim. de France, **2**, 175-179 (1989).
- [66] A.R. WILLIAMS, J. KUBLER and C.D. GELATT Jr.,  
Phys. Rev., **B19**(12), 6094-6118 (1979).
- [67] J. VAN BARTH and D. HEDIN,  
J. Phys., **C5**, 1629 (1972).
- [68] J.F. JANAK,  
Sol. St. Comm., **25**, 53-8 (1978).

- [69] R.A. EVARESTOV and V.A. VERYAZOV,  
Phys. St. Sol.(b), part I, **157**, 281 (1990).
- [70] R.A. EVARESTOV and V.A. VERYAZOV,  
Phys. St. Sol.(b), part II, **158**, 201 (1990)
- [71] K. TAKEGAHARA,  
Jap. J. of. Appl. Phys., **26**(4), L437 (1987).
- [72] M.J. DEWEERT, D.A. PAPACONSTANTOPOULOS and W.E. PICKETT,  
Phys. Rev. B, **39**(7), 4235-4248 (1989).
- [73] A.W. WEBB, K.H. KIM and C. BOULDIN,  
Sol. St. Comm., **79**(6), 507-8 (1991).
- [74] F. MEHRAN, T.R. McGUIRE, J.F. BRINGLEY and B.A. SCOTT,  
Phys. Rev. B, **43**(13), 11411-14 (1991).
- [75] F. MEHRAN, T.R. McGUIRE, J.F. BRINGLEY and B.A. SCOTT,  
J. of Magn. and Magn. Mat., **104-107**, 637-8 (1992).
- [76] R.C. LOBO, F.J. BERRY and C. GREAVES,  
J. Sol. St. Chem., **88**, 513-9 (1990).
- [77] F.J. BERRY, C. GREAVES, R.C. LOBO and R. STRANGE,  
Polyhedron, **11**(18), 2331-3 (1992).
- [78] K. ALLAN, A. CAMPION, J. ZHOU and J.B. GOODENOUGH,  
Phys. Rev. B, **41**(16), 11572-5 (1990).
- [79] J.H. CHOY, S.H. BYEON, S.T. HONG, D.Y. JUNG, S.Y. CHOI, B.W. KIM,  
J.T. KIM, D.Y. NOH, H.I. YOO, D.N. LEE, D.Y. SHUNG and T.S. PARK,  
J. Kor. Cer. Soc., **25**(2), 154 (1988).
- [80] H. IHARA, M. HIRABAYASHI, N. TERADA, Y. KIMURA, K. SENZAKI, M.  
AKIMOTO, K. BUSHIDA, F. KAWASHIMA and R. UZUKA,  
J. Jpn. Appl. Phys., **26**(4), L460 (1987).

- [81] A.F. CARLEY, M. WYN ROBERTS, J.S. LEES and R.J.D. TILLEY,  
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **86**(18), 3129 (1990).
- [82] P. STEINER, V. KINSINGER, I. SANDER, B. SIEGWART, S. HUFNER, C.  
POLITIS, R. HOPPE and H.P. MULLER,  
Z. Phys. B, Cond. Matter, **67**, 497-502 (1987).
- [83] J.H. CHOY, D.Y. JUNG, S.J. KIM, Q.W.. CHOI and G. DEMAZEAU,  
Physica C, **185/189**, 567 (1991).
- [84] E. HERNANDEZ,  
Thèse de l'Université BORDEAUX I, N° d'ordre 70 (1986).
- [85] P. POIX,  
Séminaire de Chimie de l'état solide, VI, 1966-67 (CDU).
- [86] F. TRESSE,  
Thèse de l'Université BORDEAUX I, N° d'ordre 527 (1990).
- [87] F. TRESSE, G. DEMAZEAU, K.A. MULLER,  
High Pressure Research, **7**, 61 (1991).
- [88] A. LETAC et M. PRADIGNAC,  
Projet de 3<sup>ième</sup> année de l'ENSCP (1990).
- [89] H. von HAAS, E. KORDES,  
Z. Krist., **129**, 259-70 (1969).
- [90] I. ISHIGURO, A. KITAZAWA, N. MIZUTANI, M. KATO,  
J. Sol. St. Chem., **49**, 232 (1983).
- [91] J.P. DOUMERC, C. PARENT, Z.J. CHAO, G. LE FLEM et A. AMMAR,  
C. R. Acad. Sci. Ser.II, **306**, 1431-6 (1988).
- [92] H. OKADA, M. TAKANO, Y. TAKEDA,  
Physica C, **166**, 111-114 (1990).

- [93] N. KIMIZUKA, E. TAKAYAMA, S. HORIUCHI, M. YAMAMOTO, T. FUJITA,  
J. Sol. St. Chem., **42**, 322-4 (1982).
- [94] P.B. FABRITCHNYI,  
Zh. Khim. Obchestva, D.I. Mendeleev, **30**, 143 (1985).
- [95] P.B. FABRITCHYI, A.M. BABECHKIN, A.N. NESMEIANOV, V.A. PORTIANOY,  
Fiz. Tverd. Tela (Physique du solide), **12**, 2032-4 (1970).
- [96] P.B. FABRITCHYI, A.M. BABECHKIN, A.N. NESMEIANOV,  
J. Phys. and Chem. of Sol., **32**, 1701-3 (1971).
- [97] P.B. FABRITCHYI, E.V. LAMYKIN, A.M. BABECHKIN et A.N. NESMEIANOV,  
Sol. St. Comm., **11**, 343-8 (1972).
- [98] K.P. MITROFANOV, P.B. FABRITCHNYI, E.V. LAMYKIN, A.M. BABECHKIN, L.P. FEFILATIEV,  
Bull. Univ. Moscou, sci. phys., **16**, 742-4 (1975).
- [99] P.B. FABRITCHNYI et L.P. FEFILATIEV,  
Sol. St. Comm., **28**, 513-5 (1978).
- [100] P.B. FABRITCHNYI, A.N. PROTSKY et V.P. GORKOV, G. DEMAZEAU, P. HAGENMULLER,  
Mat. Res. Bull., **16**, 429-35 (1981).
- [101] P.B. FABRITCHNYI, N.R. SUDAKOVA, V.V. BERENTSVEIG, G. DEMAZEAU, M.I. AFANASOV and J. ETOURNEAU,  
J. Mater. Chem., **2**(7), 763-4 (1992).
- [102] P.B. FABRITCHNYI, M. BAYARD, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER,  
Solid State Comm., **14**, 603-5 (1974).

- [103] P.B. FABRITCHNYI, M. POUCHARD, M. BAYARD, A.M. BABECHKIN, P. HAGENMULLER,  
Fiz. Tverd. Tela ( Phys. du solide), **16**, 2109-2111 (1974).
- [104] P.B. FABRITCHNYI, M.I. AFANASOV, A. A. SHVYRIAIEV, G. DEMAZEAU  
et I.A. PRESNIAKOV,  
Solid State Comm., **74**(5), 337-41 (1990).
- [105] P.B. FABRITCHNYI, L. FOURNES, G. DEMAZEAU, M.I. AFANOSOV et I.A  
PRESNIAKOV,  
J. Sol. St. Chem., **96**, 263-9 (1992).
- [106] G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, P.B.  
FABRITCHNYI, L.P.FEFILATIEV et A.M. BABECHKIN,  
Mat. Res. Bull., **19**, 1337-42 (1984)
- [107] G. DEMAZEAU, P.B. FABRITCHNYI, L. FOURNES, I.A.  
PRESNIAKOV, S. DARRACQ, V.P. GORKOV, K.V. POKHOLOK et J.  
ETOURNEAU,  
Solid State Comm., **87**(2), 109-114 (1993).
- [108] H. WATANABE, H. ODA, E. NAKAMURA, Y. YAMAGUCHI et H. TAKEI,  
in "Ferrites, Proceedings of the International Conference, 1980, Japan" (H.  
WATANABE, S. IIDA and SUGIMOTO, eds), Center for Academic Publications,  
Japan, (1981), p. 381-4.
- [109] T. TAKEDA, S. KOMURA et H. FUJII,  
J. Magn. Magn. Mat., **31 - 34**, 797-8 (1983).
- [110] T. TAKEDA, T. YAMAGUCHI et H. WATANABE,  
J. Phys. Soc. of Japan, **33**(4), 967 (1972).
- [111] A.E. BOCQUET, A. FUJIMORI, T. MIZOKAWA, T. SAITOH, H.  
NAMATAME, S. SUGA, N. KIMIZUKA, Y. TAKEDA et M. TAKANO,  
Phys. Rev. B, **45**(4), 1561 (1992).
- [112] M. TAKANO, N. NAKANISHI, Y. TAKEDA, S. NAKA et T. TAKADA,  
Mat. Res. Bull., **12**, 923-8 (1977).

- [113] M. TAKANO, T. OKITA, N. NAKAYAMA, Y. BANDO, Y. TAKEDA, O. YAMAMOTO et J.B. GOODENOUGH,  
*J. Solid State Chem.*, **73**, 140-150 (1988).
- [114] J. HESSE et A. RUBARTSCH,  
*J. Phys. E.*, **7**, 529 (1974).
- [115] I.S. LYUBUTIN et Y.S. VISHNIAKOV,  
*Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **61**, 1962 (1971).
- [116] V.A. BOKOV, G.V. POPOV, N.N. PARFENOVA et G.G. YUSHINA,  
*Fiz. Tverd. Tela*, **14**, 104 (1972); *Soviet Physics Sol. St.*, **14**(1), 83 (1972).
- [117] P. COPPENS et M. EIBSCHUTZ,  
*Acta Cryst.*, **19**, 524-531 (1965).
- [118] H. ODA, Y. YAMAGUCHI, H. TAKEI et H. WATANABE,  
*J. de Phys.*, **38**(4), C1-121-C1-123 (1977).
- [119] F. KANAMARU, H. MIYAMOTO, Y. MIMURA, M. KOIZUMI, M. SHIMADA, S. KUME, S. SHIN,  
*Mat. Res. Bull.*, **5**, 257-262 (1970).
- [120] H. ODA, Y. YAMAGUCHI, H. WATANABE, Y. TAKEDA and S. NAKA, Technical report, Nippon Genshiryoku Kenkyusho, (Rep.) Jaeri-M, **78**, 39-40.
- [121] Y. TAKEDA, S. NAKA and M. TAKANO,  
*J. de Phys. Coll. C2*, suppl. n° 3, **40**, 331-2 (1979).
- [122] M. TAKANO, N. NAKANISHI, Y. TAKEDA and S. NAKA,  
*J. Phys. Coll. C2*, suppl. n° 3, **40**, 313-315 (1979).
- [123] M. TAKANO and Y. TAKEDA,  
*Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **61**(5-6), 406-426 (1983).
- [124] T. SHINJO, M. TAKANO, N. HOSOITO, Y. TAKEDA and T. TAKADA,  
*Ferrites, Proc. ICF*, 3<sup>rd</sup> 1980, 393-6 (Pub. 1982).

- [125] G. DEMAZEAU, P. MAESTRO, Th. PLANTE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER  
High Pressure Science & Technology, Ed. B. Vodar and Ph. Marteau  
Vol. 1 (Pergamon Press), 1980.

**LEGENDES DES FIGURES**



## LEGENDES DES FIGURES

### CHAPITRE I

Fig. 1: Structure cubique idéale de la perovskite  $ABO_3$ .

Fig. 2: Schéma de la déformation rhomboédrique de la maille idéale de la perovskite.

Fig. 3: Schéma de la déformation quadratique de la maille idéale de la perovskite.

Fig. 4: Schéma de la structure orthorhombique de type  $GdFeO_3$ .  
(la pseudo-maille monoclinique est tracée en traits forts)

Fig. 5: Schémas des principales structures intermédiaires entre la perovskite de structure cubique (a) et la structure hexagonale de type  $CsNiCl_3$  (2H) (b):  
(c) structure hexagonale de type  $BaTiO_3$  (6H),  
(d) structure hexagonale de type  $BaMnO_3$  (4H),  
(e) structure hexagonale de type  $BaRuO_3$  (9H).

Fig. 6: Schéma de la structure brownmillérite (type  $Ca_2Fe_2O_5$ ).

Fig. 7: Schéma de la structure de  $La_4Ni_4O_{11}$  selon Gonzalez-Calbet et al [19].

Fig. 8: Schéma de la structure de  $La_2Ni_2O_5$  selon Gonzalez-Calbet et al [19].

Fig. 9: Schéma de la structure de  $LaNiO_2$  selon Crespin et al [15].

## CHAPITRE II

Fig. 10: Schéma de la structure de type  $K_2NiF_4$ .

Fig. 11: Variation des paramètres de maille des différentes symétries de la perovskite  $LaCuO_{3-\delta}$  en fonction du taux de lacunes d'oxygène  $\delta$ , selon Bringley et al [22].  
(le paramètre  $a$  de la phase de symétrie orthorhombique est égal à  $3,70\text{\AA}$ )

Fig. 12: Schéma de la perovskite  $LaCuO_{3-\delta}$  de symétrie quadratique pour  $\delta \neq 0$ .

Fig. 13: Projection dans le plan  $(1\ 0\ 0)$  de la structure de la perovskite  $La_5Cu_5O_{13+y}$ . (la maille est indiquée en traits forts).

Fig. 14: Projection dans le plan  $(0\ 1\ 0)$  de la structure de la perovskite  $LaCuO_{2,5}$ .

Fig. 15: Schéma de la structure de type  $CaMnO_{2,5}$  (a) et des polyèdres rencontrés au sein de celle-ci (b).

Fig. 16: Diffractogrammes des rayons X de l'oxyde  $LaCuO_{3-\delta}$  en fonction de sa symétrie:

- a) symétrie rhomboédrique,
- b) symétrie quadratique,
- c) symétrie monoclinique,
- d) symétrie orthorhombique.

Fig. 17: Diffractogramme des rayons X de la phase  $LaCuO_{3-\delta}$  mise en évidence par Webb et al [54,55].

## CHAPITRE III

Fig. 18: Courbes de titrage par l'ammoniaque ( $T = 80^\circ\text{C}$ ):

- a) du nitrate de lanthane en solution aqueuse,
- b) du nitrate de cuivre en solution aqueuse.

Fig. 19: Courbes de titrage par l'ammoniaque ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ) du mélange des nitrates de lanthane et de cuivre en solution aqueuse sans complexation par l'acide citrique (a), après complexation par l'acide citrique (b).

(la nature de l'élément hydrolysé ou complexé est indiqué sur la courbe (a) par comparaison avec les courbes de la figure 18).

Fig. 20: Evolution du diffractogramme des rayons X du produit résultant du traitement du gel à différentes températures.

Fig. 21: Organigramme résumant la méthode d'élaboration des matériaux.

Fig. 22: Spectres de diffractions des rayons X de  $\text{LaCuO}_3$  :

- a) phase quadratique préparée directement à 2 GPa (avec  $\text{KClO}_3$ ),
- b) produit obtenu lors du traitement de la phase quadratique à 7 GPa,  $1100^{\circ}\text{C}$ , 20min.
- c) phase rhomboédrique préparée directement à 7 GPa (avec  $\text{KClO}_3$ )

Fig. 23: Schéma de la cellule de réaction.

Fig. 24: Densités d'états de chaque atome La (a), Cu (b) et O (c) pour la perovskite  $\text{LaCuO}_3$  dans le cas d'une symétrie cubique ( $\alpha$ ) et quadratique ( $\beta$ ).

Fig. 25: Diagramme de bandes de  $\text{LaCuO}_3$  dans la première zone de Brillouin pour une symétrie cubique (a) et une symétrie quadratique (b).

Fig. 26: Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 273K pour  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  de symétrie rhomboédrique (7GPa,  $\delta = 0$ ) (a), quadratique (4GPa,  $\delta = 0$ ) (b), quadratique non stoechiométrique (48 MPa,  $\delta \neq 0$ ) (c)

Fig. 27: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  de symétrie rhomboédrique (7 GPa,  $\delta = 0$ ) (a); quadratique (4 GPa,  $\delta = 0$ ) (b) et quadratique (48 MPa,  $\delta \neq 0$ ) (c).

Fig. 28: Evolution thermique de la valeur du paramètre g du cuivre II dans  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  pour  $\delta = 0,03$  (a) et  $\delta = 0,001$  (b) selon Mehran et al [74,75].

Fig. 29: Evolution des spectres RPE à température ambiante pour  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  quadratique en fonction de  $\delta$ .

#### CHAPITRE IV

Fig. 30: Diffractogramme des rayons X du composé  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_{2,53}$  de symétrie quadratique (phase isotype de celle citée par ER. Rakho [46]).

Fig. 31: Diffractogrammes des rayons X des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  monocliniques pour les compositions  $x = 0,05$  (a) et  $x = 0,10$  (b).

Fig. 32: Diffractogramme des rayons X du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique (phase isotype de celle citée par Bringley et al. [22]).

Fig. 33: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) du composé  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_{2,53}$  de symétrie quadratique (phase isotype de celle citée par ER. Rakho [46]).

Fig. 34: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  monocliniques pour les compositions  $x = 0,05$  ( $\delta \approx 0,36$ ) (a) et  $x = 0,10$  ( $\delta \approx 0,31$ ) (b).

En cartouche est représentée la susceptibilité molaire de  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,33$ ) d'après Bringley et al [23].

Fig. 35: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  quadratique (isotype à celle citée par Bringley et al. [22]) pour quatre compositions peu lacunaires en oxygène obtenues à 3 GPa et une très lacunaire en oxygène obtenue à 48 MPa ( $\delta \approx 0,20$ ):

P = 3 GPa :  $x = 0$  (+)                       $x = 0,10$  (O)

$x = 0,05$  (x) et  $x = 0,15$  (\*)

P = 48 MPa :  $x = 0$  (trait plein).

Fig. 36: Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,47$ ) quadratique (phase isotype de celle citée par Er.Rakho [46]) pour deux compositions différentes  $x = 0,20$  (a) et  $x=0,25$  (b).

Fig. 37: Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  monoclinique pour les compositions  $x = 0,05$  (a) et  $0,10$  (b).

Fig. 38: Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  quadratique pour les compositions  $x = 0$  (+);  $0,05$  ( $\times$ );  $0,10$  (o) synthétisés à 3 GPa.

Fig. 39: Schéma de la structure perovskite de distorsion rhomboédrique.

Fig. 40: Variation des paramètres de maille  $a$  et  $\alpha$  en fonction du taux  $x$  de strontium pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  de symétrie rhomboédrique.

Fig. 41: Diffractogrammes des rayons X des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  en fonction du taux de strontium  $x$ .

Fig. 42: Affinement par la méthode des profils de Rietveld du diffractogramme des rayons X sur poudre du composé  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$  sur la base d'une symétrie rhomboédrique.

Fig; 43: Analyses thermogravimétriques des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  :  
 a) sous atmosphère d'argon pour  $x = 0,10$ ,  
 b) à l'air pour  $x = 0,10$  (+ +) et  $x = 0,25$  ( $\ominus$ ).

Fig. 44: Diffractogrammes des rayons X en fonction de la température du composé  $\text{La}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{CuO}_3$  rhomboédrique.

Fig. 45: Diffractogrammes des rayons X en fonction de la température du composé  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$  rhomboédrique.

Fig. 46: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire (corrigée des contributions diamagnétiques des ions présents dans le réseau) des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  de compositions  $x = 0$  (trait plein);  $x = 0,05$  ( $\times$ );  $x = 0,10$  (+);  $x = 0,15$  (o);  $x = 0,20$  (\*);  $x = 0,25$  (•).

Fig. 47: Evolution thermique de la conductivité électrique des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  de compositions  $x = 0$  (a); 0,05 (b); 0,10 (c); 0,15 (d); 0,20 (e); 0,25 (f).

Fig. 48: Evolution thermique du pouvoir thermoélectrique pour  $\text{LaCuO}_3$  et  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3$ .

Fig. 49: Spectre XPS des niveaux  $\text{Cu}2p_{3/2}$  et  $\text{Cu}2p_{1/2}$  pour l'échantillon  $\text{LaCuO}_3$ .

Fig; 50: Spectres XPS des niveaux  $\text{Cu}2p_{3/2}$  et  $\text{Cu}2p_{1/2}$  pour l'échantillon  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{CuO}_3$ :

- a) avant décapage par les ions Ar,
- b) après décapage par les ions Ar.

Fig. 51: Variation du rayon ionique de plusieurs éléments de transition en fonction du degré d'oxydation.

Fig. 52: "Domaine de stabilité" des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  en fonction de la pression selon nos conditions expérimentales.

## CHAPITRE V.

Fig. 53: Diffractogrammes des rayons X de matériaux de différentes structures:

- a) type  $\text{GdFeO}_3$ ,
- b)  $\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{CuO}_3$  selon F. Tresse [86],
- c) type  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $\delta \approx 0,33$ ) selon Bringley et al [22].

Fig. 54: Diffractogrammes des rayons X des composés  $\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{CuO}_2$  et  $\text{La}_{0,50}\text{Y}_{0,50}\text{CuO}_2$ .

Fig. 55: Profils des traitements thermiques utilisés lors de la synthèse de  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  sous hautes pressions selon F. Tresse (a) [86] et notre travail (b).

Fig. 56: Evolution des diffractogrammes de  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  de structure rhomboédrique en fonction du taux d'yttrium  $x$  (I : impureté).

Fig. 57: Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  pour différentes compositions:  $x = 0$  (a); 0,10 (b) et 0,20 (c).

Fig. 58: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  avec  $x = 0$  (a); 0,10 (b); 0,15 (c) et 0,20 (d).

Fig. 59: Diffractogrammes des rayons X des composés  $\text{La}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{CuO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,14$ ) et  $\text{La}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{CuO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,29$ ).

Fig. 60: Evolution thermique de la résistivité électrique normalisée à 290K des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique et monoclinique pour  $x = 0,10$  (a) et 0,15 (b).

Fig. 61: Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique pour  $x = 0$  (a) et  $x = 0,15$  (b).

Fig. 62: Variation thermique de la susceptibilité molaire des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie monoclinique pour  $x = 0,10$  (a) et 0,15 (b).  
En cartouche est représentée  $\chi = f(T)$  du composé  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  selon Bringley et al [23].

Fig. 63: Diffractogramme des rayons X du composé  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ .

Fig. 64: Diffractogramme des rayons X de  $\text{La}_{0,60}\text{Y}_{0,40}\text{CuO}_3$  rhomboédrique (a) (I: impureté) et du produit  $\text{YCuO}_3$  obtenu sous hautes pressions (b).

## CHAPITRE VI.

Fig. 65: Diffractogramme des rayons X de la phase  $\text{SrFeO}_3:1\%\text{Sn}$  cubique obtenue à  $P = 6 \text{ GPa}$  et  $T = 900^\circ\text{C}$ .

Fig. 66: Spectres Mössbauer à 290K de  $^{57}\text{Fe}$  (a) et  $^{119}\text{Sn}$  (b) du ferrate de strontium dopé avec de l'étain (1%at.).

Fig. 67: Spectre Mössbauer à 4,2K de  $^{119}\text{Sn}$  dans  $\text{SrFeO}_3$ .

Fig. 68: Contributions des sextuplets d'éclatement Zeeman de  $^{119}\text{Sn}$  en fonction de  $H$  à 4,2K. Diagramme  $P(H)$  (trait plein) déduit du spectre expérimental en admettant pour les sextuplets le rapport 3:2:1:1:2:3 entre les intensités des pics ( $\Gamma_i = 0,9$

mm/s);  $\varepsilon \equiv 0$  mm/s;  $\delta = 0,12$  mm/s. Les points correspondants aux configurations calculées pour une dismutation des ions Fe(IV) pour  $\text{SrFeO}_3$  (o) et pour  $\text{Sr}(\text{Fe}_{0,88}^{4+} \text{Fe}_{0,12}^{3+})_{0,99}\text{Sn}_{0,01}\text{O}_{2,94}$  ( $\Delta$ ).

Fig. 69: Spectres Mössbauer à 4,2K de  $^{57}\text{Fe}$  au sein de  $\text{SrFeO}_{2,94}$  (a) et de  $\text{SrFeO}_3$  selon Gallagher et al (b) [25].

Fig. 70: Diagramme P(H) pour les ions Fe calculé par la même méthode (avec  $\Gamma = 0,3$  mm/s;  $\varepsilon = 0$  mm/s) en admettant en outre, une corrélation linéaire entre les valeurs de  $\delta_i$  et  $H_i$  ( $C = 0,0015$  mm/s.kOe;  $\delta_{(H = 330\text{kOe})} = 0,142$  mm/s).

Fig. 71: Spectre Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  au sein de  $\text{SrFeO}_{2,94}$  pour  $T = 45\text{K}$ .

Fig. 72: Spectre Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  au sein de  $\text{SrFeO}_{2,94}$  pour  $T = 77\text{K}$ .

Fig. 73: Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour les oxydes  $\text{SrFeO}_{2,94}:1\%\text{Sn}$  (a) et  $\text{SrFeO}_{2,88}:1\%\text{Sn}$  (b).

Fig. 74: Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour l'oxyde  $\text{CaFeO}_3$  dopé avec 0,5%at. d'étain.

Fig. 75: Spectre Mössbauer (avec déconvolutions) de  $^{57}\text{Fe}$  au sein de  $\text{CaFeO}_3:0,5\%\text{Sn}$  à diverses températures.

Fig. 76: Spectre Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  au sein de  $\text{CaFeO}_3:0,5\%\text{Sn}$  à diverses températures.

Fig. 77: Diagramme de répartition des champs P(H) déduit du spectre expérimental à 4,2K de  $^{119}\text{Sn}$  au sein de  $\text{CaFeO}_3$ .



**ANNEXES.**

Fig. 78: Installation permettant de générer de hautes pressions d'oxygène gaz.

Fig. 79: Schéma d'une enceinte réactionnelle utilisée pour les hautes pressions en milieu fluide.

Fig. 80: Diagramme P, T d'utilisation des enceintes réactionnelles en alliage réfractaire (Ni, Cr, Co, Mo).

Fig. 81: Appareillage générateur de hautes pressions en milieu liquide.

Fig. 82: Appareil générateur de hautes pressions en phase solide: le "belt".

Fig. 83: Schéma d'une cellule réactionnelle au sein de l'appareillage de type "belt".

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>LISTE DES TABLEAUX</b>
---------------------------

**CHAPITRE I:**

- Tableau I : Type structural et coefficient de Goldschmidt  $t$  en fonction de l'élément de transition pour les perovskite  $\text{LaMO}_3$
- Tableau II : Structure et facteur de Goldschmidt  $t$  de différents composés stabilisant un élément de transition à degré d'oxydation unique
- Tableau III : Symétries rencontrées en fonction du taux de lacunes pour les oxydes  $\text{LaMO}_{3-\delta}$  avec  $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$
- Tableau IV : Variation du taux de lacunes d'oxygène  $\delta$  du composé  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  en fonction de la pression
- Tableau V : Symétrie du composé  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  en fonction du taux de lacunes d'oxygène  $\delta$
- Tableau VI : Exemples de conditions de pressions d'oxygène pour la stabilisation de quelques oxydes renfermant un élément de transition à degré d'oxydation inusuel

**CHAPITRE II :**

- Tableau VII : Conditions expérimentales de synthèse et paramètres de maille pour  $\text{LaCuO}_3$  de symétrie rhomboédrique
- Tableau VIII : Conditions de synthèse et d'existence en fonction de  $\delta$  des phases de type  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$
- Tableau IX : Coordonnées réduites des ions au sein de la maille quadratique  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  ( $\delta = 0,05$ )

**CHAPITRE III:**

- Tableau X : Comparaison des paramètres de maille et de  $V/Z$  pour les deux phases  $\text{LaCuO}_3$
- Tableau XI : Structures et paramètres cristallins des phases  $\text{LaCuO}_{3-\delta}$  en fonction de la valeur de la pression
- Tableau XII : Coordonnées réduites des atomes dans la phase  $\text{LaCuO}_3$  cubique

Tableau XIII : Coordonnées réduites des atomes pour la phase  $\text{LaCuO}_3$  quadratique

Tableau XIV : Charges locales partielles pour  $\text{LaCuO}_3$

Tableau XV : Valeurs des résistivités  $\rho$  en fonction du taux de lacunes anioniques.

#### CHAPITRE IV :

Tableau XVI : Paramètres de la maille cristalline selon les conditions de synthèse des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique

Tableau XVII : Paramètres de maille cristalline et pourcentage de cuivre (III) présent pour les phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie monoclinique obtenues pour les conditions expérimentales :  $P = 40 \text{ MPa}$  et  $T = 900^\circ\text{C}$

Tableau XVIII : Paramètres cristallins et compositions chimiques des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  de symétrie quadratique décrite par Bringley et al.

Tableau XIX : Paramètres cristallographiques des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$  rhomboédriques

Tableau XX : Facteurs de confiance et paramètres cristallins selon la structure attribuée à la phase  $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{CuO}_3$

Tableau XXI : Domaine d'existence des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{3-\delta}$  en fonction de la température et de  $\delta$

Tableau XXII : Energies de liaison ( $E_l$ ) associées au cuivre III pour quelques composés oxygénés.

Tableau XXIII : Surface des pics  $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$  en fonction de l'énergie de liaison

#### CHAPITRE V :

Tableau XXIV : Evolution des paramètres des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  de structure rhomboédrique en fonction de la valeur de  $x$

Tableau XXV : Evolution des paramètres des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiO}_3$  de structure rhomboédrique en fonction de la valeur de  $x$

Tableau XXVI : Degré d'oxydation moyen du cuivre au sein des phases  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$  rhomboédriques

Tableau XXVII : Valeurs de  $\chi'_M$  à 295 K pour les oxydes de formule  $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{MO}_3$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}$ )

Tableau XXVIII : Composition et caractéristiques structurales de quelques phases  
 $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_{3-\delta}$

#### CHAPITRE VI :

Tableau XXIX : Paramètres Mössbauer du spectre de  $^{57}\text{Fe}$  à 293 K  
Comparaisons avec les valeurs de la littérature

Tableau XXX : Valeurs de l'éclatement quadrupolaire pour  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

Tableau XXXI : Valeurs de champs transférés  $H(^{119}\text{Sn}^{\text{IV}})$  pour divers oxydes

Tableau XXXII : Probabilités P des configurations possibles pour le fer et champs moyens associés

Tableau XXXIII : Caractéristiques Mössbauer correspondant aux principaux pics du diagramme  $p(H)$ , H

Tableau XXXIV : Caractéristique magnétique ( $T_N$ ) des composés de type  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  dopé ou non par Sn(IV)