



HAL
open science

Etude en mode galvanostatique de
l'intercalation-désintercalation électrochimique de
l'oxygène dans le cuprate supraconducteur
La₂CuO₄+delta
Christophe Monroux

► To cite this version:

Christophe Monroux. Etude en mode galvanostatique de l'intercalation-désintercalation électrochimique de l'oxygène dans le cuprate supraconducteur La₂CuO₄+delta. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT : 1996BOR10531 . tel-00150532

HAL Id: tel-00150532

<https://theses.hal.science/tel-00150532>

Submitted on 30 May 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.

N° d'ordre : 1465

THESE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Christophe MONROUX**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCE DES MATERIAUX

**ETUDE EN MODE GALVANOSTATIQUE
DE L'INTERCALATION-DESINTERCALATION ELECTROCHIMIQUE
DE L'OXYGENE DANS LE CUPRATE SUPRACONDUCTEUR**

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Soutenue le 16 février 1996

Après avis de : MM. B. RAVEAU
J-P. LOCQUET

Rapporteurs

Devant la Commission d'Examen formée de :

M. POUCHARD Professeur

Président

S. ANGELOV
J. ETOURNEAU
J-C. GRENIER

Directeur de Recherche de l'Académie des Sciences Bulgare
Professeur
Directeur de Recherche CNRS

Examineurs

A Marie Jo,

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux du CNRS

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

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

Mr. B. RAVEAU, Professeur à l'Université et Directeur du Laboratoire CRISMAT à Caen, m'a fait l'honneur de juger ce travail et de participer au Jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Mr. J-P. LOCQUET, Ingénieur de Recherche au Laboratoire de Recherche d'I.B.M. à Zürich, a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je le remercie vivement d'avoir accepté de le juger, de participer au Jury de thèse et de m'avoir accueilli dans son groupe pendant plusieurs semaines.

Mr. S. ANGELOV, ancien membre de l'Académie des Sciences Bulgare m'a fait l'honneur de juger ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

Mr. J-C. GRENIER, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé ce travail en me faisant bénéficier de son expérience et de toutes ses compétences en de nombreux domaines. Je souhaite lui exprimer ma gratitude pour tout ce qu'il m'a apporté au cours de ces trois années de thèse.

J'adresse également ma sincère reconnaissance à Mr. A. WATTIAUX, Ingénieur de Recherche au CNRS pour avoir co-dirigé ce travail, pour m'avoir fait profiter de l'ensemble de ses connaissances et de ses compétences en Electrochimie. Pour son enthousiasme et sa sincérité, je lui renouvelle mes plus vifs remerciements.

Je remercie aussi tous mes amis de l'équipe "Oxydes à Valences Mixtes" pour leur aide, leur humour et leur bonne humeur quotidienne.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	
I- La₂CuO₄ : ASPECTS STRUCTURAUX	1
II- OXYDATION ET REDUCTION ELECTROCHIMIQUE D'ELECTRODES DE LA₂CUO₄ DE TYPE CERAMIQUE	19
II-1- PREPARATION DES ELECTRODES	21
II-1-1- Produits de départ	21
II-1-2- Préparation par réaction à l'état solide	22
II-1-3- Obtention des électrodes de type céramique	22
II-2- ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE	22
II-3- OXYDATION ET REDUCTION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE (MODE GALVANOSTATIQUE)	26
II-3-1- Oxydation galvanostatique des phases La ₂ CuO _{4+δ}	26
II-3-1-1- Mise en évidence de composés définis dans le système La ₂ CuO _{4+δ}	26
II-3-1-2- Choix du courant d'oxydation	33
II-3-2- Réduction galvanostatique des phases La ₂ CuO _{4+δ}	37
II-4- DETERMINATION DES CONDITIONS ELECTROCHIMIQUES EXPERIMENTALES RELATIVES A LA PREPARATION DES PHASES La₂CuO_{4+δ} (δ=0, 0.04, 0.09)	42
III- CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET PHYSIQUES DES COMPOSES LA₂CUO_{4+δ} (δ =0, 0.04, 0.09)	47
III-1- ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	47
III-2- MESURES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES	49
III-3- ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION	55
III-3-1- Observations sur des cristallites de La ₂ CuO _{4.01} (produit de départ)	56
III-3-2- Observations sur des cristallites de La ₂ CuO _{4.00} (matériau réduit)	64
III-3-3- Observations sur des cristallites de La ₂ CuO _{4.04} (phase α)	65
III-3-4- Le matériau oxydé La ₂ CuO _{4.09} (phase β)	65
III-3-4-1- Observations faites à 100 K	65
III-3-4-1-1- Détermination d'une maille simple	71
III-3-4-1-2- Détermination d'une maille multiple	76
III-3-4-2- Evolution des clichés de diffraction en fonction de la température.	77
III-3-5- Observations faites sur un matériau de composition La ₂ CuO _{4.00} obtenu par réduction électrochimique du composé La ₂ CuO _{4.09} .	81
III-3-6- CONCLUSION	85
IV- OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE MATERIAUX MONOCRISTALLINS	97
IV-1- OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE COUCHES MINCES DE La₂CuO₄	97
IV-1-1- Introduction	97
IV-1-2- Préparation des couches minces	97
IV-1-2-1- Epitaxie par Jets Moléculaires ou technique M.B.E. (Molecular Beam Epitaxy)	97
IV-1-2-2- Obtention des couches minces de La ₂ CuO ₄	98
IV-1-3- Phénomène de dégradation	100

IV-1-4- Etude préliminaire du comportement électrochimique de couches minces de La_2CuO_4	101
IV-1-5- Oxydation en mode potentiostatique	104
IV-1-6- Oxydation en mode galvanostatique	108
IV-2- OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE MONOCRISTAUX DE La_2CuO_4	111
IV-3- CONCLUSION	116
V- REDUCTION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE (MODE GALVANOSTATIQUE) DES PHASES $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x < 1$) DE TYPE CERAMIQUE	118
V-1- INTRODUCTION	118
V-2- OBTENTION DES PHASES $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$	120
V-2-1- Préparation des échantillons	120
V-2-1-1- Produits de départ	120
V-2-1-2- Préparation des poudres par voie nitrate	120
V-2-1-3- Obtention des céramiques	121
V-3- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES PHASES INITIALES	121
V-3-1- Analyse chimique	121
V-3-2- Analyse radiocristallographique par diffraction des rayons X	124
V-3-3- Mesures électriques	126
V-3-4- Potentiels de repos	128
V-4- ETUDE DES PHASES REDUITES $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$ ($0 \leq x < 1$)	130
V-4-1- Réduction par voie électrochimique (en mode galvanostatique) des phases initiales	130
V-4-2- Application de la réduction de l'électrode au dosage coulométrique du taux δ de l'oxygène additionnel	135
V-4-3- Analyse radiocristallographique par diffraction des rayons X	139
V-4-4- Mesures électriques	144
V-5- CONCLUSION	144
VI- CONCLUSION GENERALE	149
VII- ANNEXES	152
VIII- LEGENDES DES FIGURES ET DES TABLEAUX	162

INTRODUCTION

Les multiples configurations électroniques que peuvent adopter les éléments de transition dans les oxydes leur confèrent souvent des propriétés physiques remarquables (magnétisme, supraconductivité, électrocatalyse,...). Le cas des valences mixtes induites par une non-stoechiométrie en oxygène qui constitue un dénominateur commun à la plupart des oxydes supraconducteurs, est particulièrement attractif à condition de disposer de moyens de synthèse puissants capables de modifier aisément la composition en oxygène de ces oxydes. Des techniques telles que les hautes pressions d'oxygène (plusieurs dizaines de kbars) [1], l'oxydation chimique en phase gazeuse (F_2 , Cl_2) [2] ou liquide [3], l'oxydation par plasma [4] ou encore l'oxydation électrochimique [5], ont déjà permis de préparer de très nombreux composés originaux.

Cette dernière voie de chimie préparative a été découverte et développée depuis 1990 dans le groupe de recherche du Prof. M. Pouchard "Groupe des Oxydes à Valences Mixtes" au sein duquel j'ai été accueilli durant ces trois dernières années. Dans le but de mieux appréhender le phénomène de la supraconductivité, cette nouvelle méthode de "Chimie Douce" a particulièrement été mise à profit pour étudier le composé de structure et de formulation simple La_2CuO_4 qui initialement semi-conducteur devient métallique avec un comportement supraconducteur en deçà de 44K après oxydation [6] et ceci sans aucune substitution cationique.

Ce composé "modèle" révèle par la modification de ces propriétés électroniques en fonction de sa composition en oxygène l'importance de la non-stoechiométrie dans ce type d'oxydes qui, il y a encore dix ans, n'était que très peu abordée dans la littérature, voire même ignorée. Pourtant, cette particularité est fondamentale car indispensable pour la compréhension des phénomènes observés.

De ce fait, les potentialités offertes par "notre" technique d'oxydation sont parfaitement adaptées à l'étude de ce type de matériaux. Sa puissance est indiscutable puisqu'elle permet de préparer des composés à hauts degrés d'oxydation difficiles à atteindre par les méthodes conventionnelles. De plus, elle est facile à mettre en oeuvre car elle permet d'intercaler de l'oxygène dans un réseau d'oxydes ternaires sous polarisation anodique contrôlée à température ambiante et à l'air.

Toutefois, à ces deux qualités désormais reconnues, il nous a semblé possible d'en rajouter quelques autres.

Nous nous sommes donc intéressés dans un premier temps à rechercher le moyen de rendre cette voie de chimie préparative encore plus performante et attrayante. Pour cela, nous avons exploré un mode de fonctionnement différent du mode potentiostatique (polarisation à potentiel constant) couramment utilisé. Il s'agit du mode galvanostatique (polarisation à courant constant) avec lequel nous avons tenté dans des conditions proches de l'équilibre de maîtriser la cinétique électrochimique d'oxydation et de réduction du composé de départ $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ sous forme de céramique dans le but de confirmer l'existence de plusieurs phases dans le système $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et de déterminer avec précision les conditions électrochimiques d'obtention de chacune de ces phases (chapitre II).

Une fois ces phases mises en évidence et préparées, leurs caractérisations structurales ont été approfondies et pour cela, étudiées principalement par Microscopie Electronique à Transmission (chapitre III). En effet, cette technique d'investigation puissante pour explorer le réseau réciproque et ainsi étudier la microstructure d'un matériau avait déjà révélé la présence de taches supplémentaires dites "de surstructure" autour des taches principales dont l'origine à ce jour n'était pas définitivement établie. Nous avons donc tenté de relier la présence de ces taches à celle de l'oxygène additionnel dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ afin d'établir un éventuel ordonnancement de cet oxygène au sein de la structure du matériau.

Le chapitre IV propose de mettre en avant un autre avantage de l'oxydation électrochimique : la possibilité d'oxyder des électrodes dont la mise en forme est différente de celle des céramiques (couches minces et monocristaux). A ce titre, des études préliminaires en collaboration avec le Centre de Recherche d'I.B.M. à Zürich ont été menées afin :

- de contrôler la cinétique d'oxydation électrochimique et ainsi maîtriser quantitativement l'intercalation de l'oxygène au sein de couches minces de La_2CuO_4 élaborée par Molecular Beam Epitaxy.
- d'améliorer les températures de transition supraconductrices de ces films minces.
- de mieux appréhender l'intercalation des espèces oxygénées au sein de matériaux monocristallins. A ce titre, des essais sur des monocristaux ont également été entrepris.

Le chapitre V est consacré essentiellement à la réduction électrochimique qui ouvre de grandes perspectives pour la préparation de nouveaux matériaux par désintercalation de l'oxygène. A cet effet, nous avons choisi de travailler avec la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ susceptible de posséder un taux de surstoéchiométrie en oxygène croissant avec le taux x de substitution en nickel (pour $x = 1$, $\delta = 0.25$ [5]). Cette étude propose de souligner l'effet de la désintercalation sur les paramètres structuraux et le potentiel d'équilibre de la solution solide. De plus, au cours de ces travaux, une méthode d'analyse coulométrique a été envisagée pour faciliter la détermination du taux de surstoéchiométrie en oxygène d'un oxyde de type K_2NiF_4 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. Demazeau, F. Tresse, Th. Plante, B. Chevalier, J. Etourneau, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, P. Lejay, A. Sulpice et R. Tournier
Physica C, 153, p 824 (1988)
- [2] B. Chevalier, A. Tressaud, B. Chevalier, J. Etourneau, J.B. Goodenough, M.H. Tuilier et J.L. Soubeyroux
J. Alloys and Compounds, 198, p 133-140 (1993)
- [3] E. Takayama-Muromachi et A. Navrotsky
Physica C, 218, p 164-174 (1993)
- [4] B.G. Bagley, L.H. Greene, J.M. Tarascon et G.W. hull
Appl. Phys. lett., 51, 622 (1987)
- [5]. J-C. Grenier, A. Wattiaux, A. Demourgues, M. Pouchard et P. Hagenmuller
Solid State Ionics, 63-65, p 825-832 (1993)
- [6] J-C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J-P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J.B. Goodenough et J.S. Zhou
Physica C, 202, p 209-218 (1992)

CHAPITRE I



ASPECTS STRUCTURAUX

I- La_2CuO_4 : ASPECTS STRUCTURAUX

Rappel de quelques travaux antérieurs

Depuis la découverte de la supraconductivité à haut T_C par Bednorz et Müller dans les oxydes $(\text{Ba},\text{La})_2\text{CuO}_4$ [1] - les "BaLaCuO" - la structure de La_2CuO_4 apparaît avec les phases dites "infinite layers" mises en évidence par le groupe de M. Takano [2] comme une des structures les plus simples donnant naissance à la supraconductivité. Dans une terminologie couramment utilisée, on les nomme les cuprates "2:1:4". Depuis 1987, ce type de matériaux a fait l'objet d'un nombre considérable de travaux et plus particulièrement La_2CuO_4 , avec le secret espoir de trouver quelques éclaircissements sur des phénomènes communs aux cuprates supraconducteurs à haut T_C , comme par exemple la relation entre la (micro)structure, le dopage électronique et les propriétés supraconductrices.

Le composé stoechiométrique La_2CuO_4 est un isolant antiferromagnétique qui, par dopage, peut devenir métallique et supraconducteur avec un T_C d'environ 36 K. Ce dopage peut être réalisé de diverses façons :

- en substituant partiellement le lanthane par divers cations comme Ba, Sr, Ca, Pb, Na, K,...[3-6]
- par insertion dans la structure d'oxygène additionnel pour obtenir un matériau formulé $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

Ce dernier dopage fut dans un premier temps réalisé en utilisant des recuits à 500 °C sous hautes pressions d'oxygène [7,8]. Des pressions de 25 kbars furent même nécessaires pour préparer un matériau apparemment monophasé dont le taux δ semblait cependant relativement faible.

Ce taux de non-stoechiométrie fut et demeure encore l'objet de nombreuses controverses, sa valeur semblant dépendre très fortement de la technique utilisée pour la déterminer. Par exemple les mesures par thermogravimétrie conduisent généralement à des valeurs de δ supérieures à celles obtenues par analyse iodométrique [9]. Pour expliquer ce désaccord, diverses observations complémentaires ont été réalisées et la présence d'espèces oxygénées autres que O^{2-} , a été avancée : O_2^- par spectroscopie de photoémission X, O_2 moléculaire absorbé en surface ou dans des microporosités (ATG) [9,10-12].

En 1990, notre groupe de recherches proposa une nouvelle méthode d'oxydation, l'oxydation électrochimique, plus efficace qui permet d'augmenter significativement δ et T_C . Puis d'autres méthodes furent utilisées (fluoration, chloration, oxydation chimique, cf. réfs. Introduction), mais le problème de la détermination de δ demeura.

Pour résumer les controverses, nous pouvons diviser les résultats en deux catégories. Tout d'abord, par analyse iodométrique, on détermine le degré d'oxydation moyen du cuivre ($2+p$) (p est aussi la concentration en trous). Ce résultat peut alors être comparé à la valeur de δ déterminée par A.T.G.. Sur la base de leurs résultats, certains auteurs ont opté pour une valeur $\delta = p/2$ (tel est notre cas), d'autres pour $\delta \approx p$ ou δ très différent de $p/2$. On mesure alors la difficulté pour comparer les résultats entre divers auteurs ! Pour notre part, suivant les travaux antérieurs du groupe, nous avons fait confiance dans un premier stade à l'analyse iodométrique. Par la suite, ceci nous a amené à proposer un dosage coulométrique de l'oxygène intercalé qui corrobore cette hypothèse (cf. Chap. V).

Le deuxième objet "d'après" discussions fut la localisation de l'oxygène additionnel dans cette structure et sa migration en fonction de la température et les phénomènes de "séparation de phases". De très nombreux articles concernant ce deuxième point furent publiés, plus particulièrement en raison des aspects théoriques qu'il implique pour la compréhension du phénomène de la supraconductivité[13,14]. Quant à la localisation de l'oxygène, du moins la détermination de son site cristallographique, elle fut faite par diffraction de neutrons par C. Chaillout et al. [15] sur la base de travaux de J.D. Jorgensen et al.[16] sur $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. En revanche, à ce jour, leur ordonnancement n'a pas été déterminé et il semble fondamental pour la supraconductivité. Il fera l'objet d'une partie des travaux de ce mémoire.

Description de la structure de La_2CuO_4 :

On a souvent coutume de parler de la structure de type- K_2NiF_4 car ce fluorure constitue effectivement le type structural qu'adoptent aussi de nombreux oxydes A_2MO_4 (A étant un cation de grande taille, une terre rare ou un ion alcalin ou alcalino-terreux) et plus particulièrement les oxydes de formule Ln_2MO_4 ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Pr ou Eu}$; $\text{M} = \text{Cu, Ni, Co, Mg, ...}$). Une représentation de la structure de La_2CuO_4 est donnée à la figure 1.

Cette structure peut-être décrite de diverses façons selon l'aspect que l'on veut mettre en valeur, la difficulté étant de ne jamais oublier l'un d'entre-eux tant leur interconnexion est grande.

i) Une structure dérivée de la perovskite

Une représentation simple de la structure consiste à dire qu'elle est formée de plans d'octaèdres de type perovskite AMO_3 , translétés les uns par rapport aux autres de $1/2(a+b+c)$ de telle sorte qu'ils apparaissent comme liés entre eux par un feuillet AO. Ceci n'est qu'une apparence puisque chaque feuillet a la composition A_2MO_4 . Ceci a cependant le mérite de considérer ces composés comme le terme $n = 1$ de la famille des phases de Ruddlesden-Popper $\text{A}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_{3n+1}$ [17], décrites comme des intercroissances entre des feuillets de type perovskite ($n = \infty$) et un feuillet AO de structure type - NaCl ($n = 0$).

Une description plus fidèle considère que ces plans d'octaèdres de type ReO_3 (structure voisine de la perovskite) de composition par exemple $(\text{M}^{2+}\text{O}_4)^{6-}$ sont fortement liés entre eux par des atomes Ln^{3+} (deux en l'occurrence) (cf. Fig. 2(a)).

De ce fait comme pour les composés de type perovskite AMO_3 , il est commode d'utiliser la notion de rayon ionique des atomes et de regarder l'influence relative de la taille des divers cations et anions sur la stabilité ou les distorsions qui peuvent apparaître dans les composés A_2MO_4 : c'est le facteur de tolérance dit de Goldschmidt [18] qui est généralement utilisé. Il s'exprime sous la forme :

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_M + r_O).$$

- r_A et r_M sont les rayons ioniques respectivement des gros cations et du métal : r_A est de l'ordre de 1.25 à 1.40 Å et r_M de l'ordre de 0.60 Å.

- r_O est celui de l'oxygène, 1.40 Å [19].

La₂CuO₄

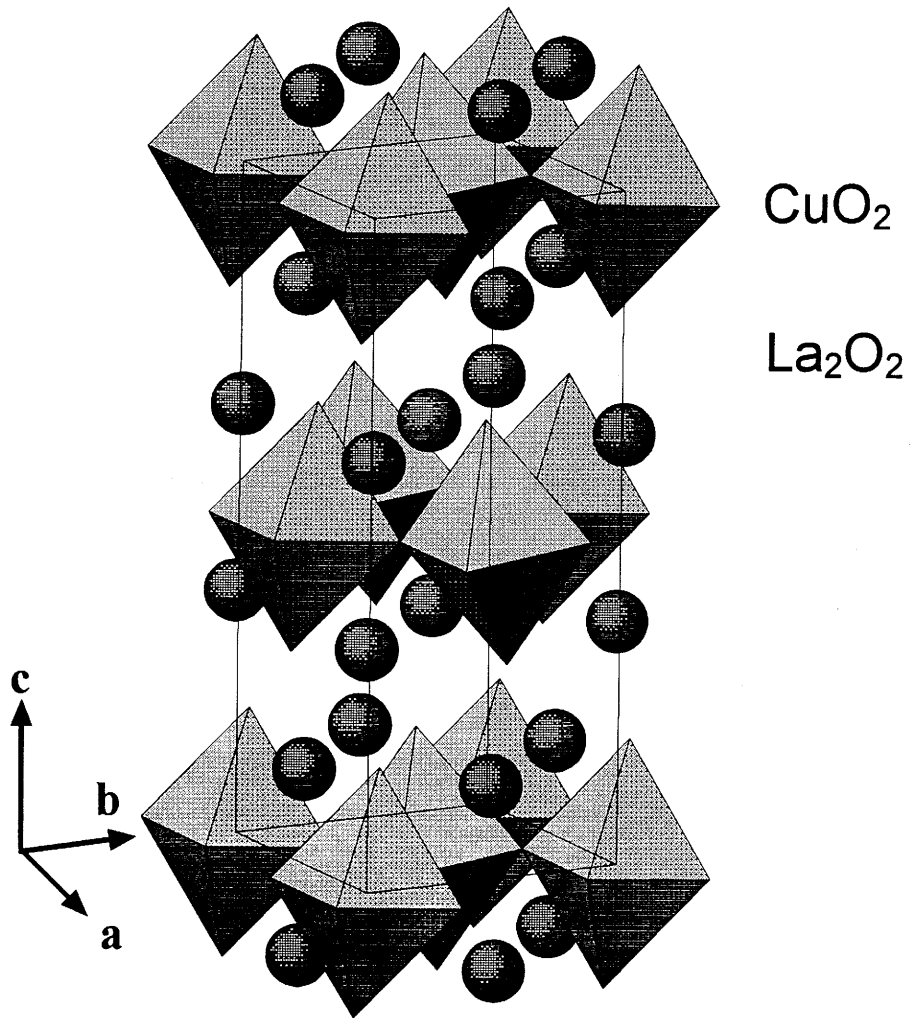
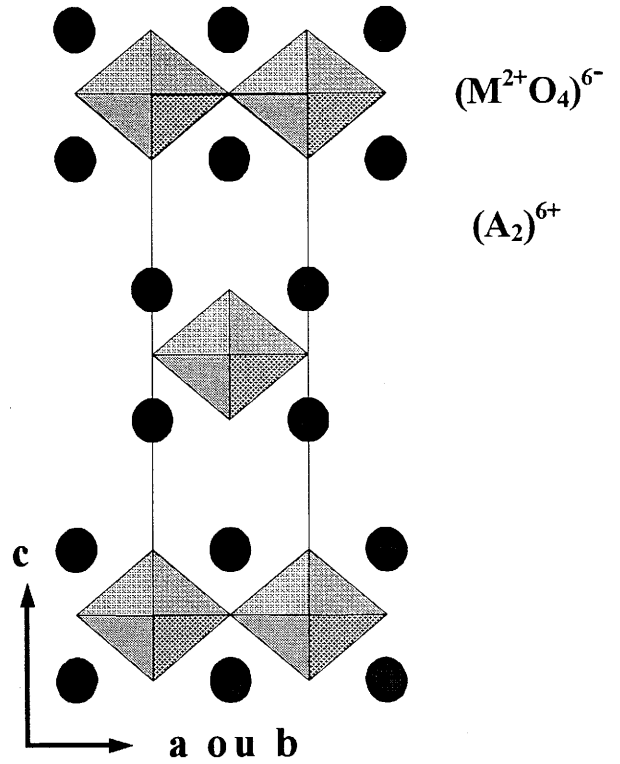
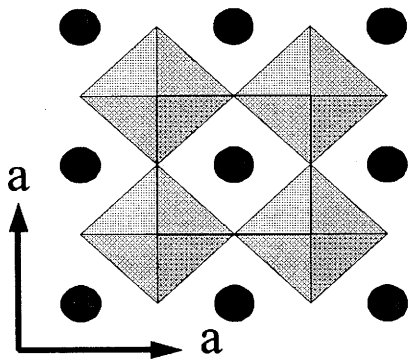


Fig. 1 : Structure de La₂CuO₄ selon la réf. [4]

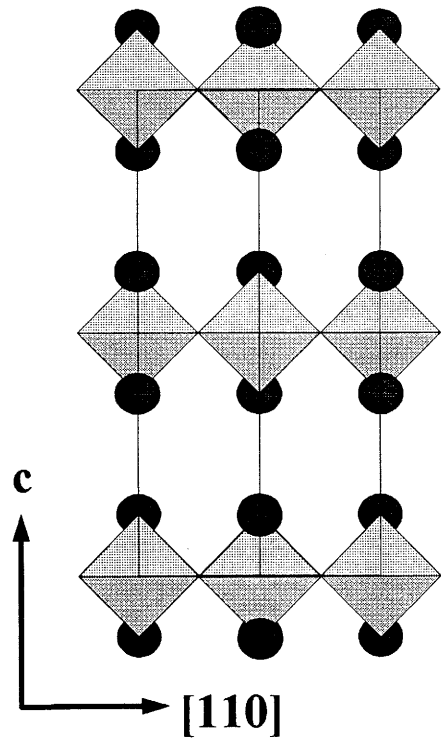
**Structure
idéale
 A_2MO_4
quadratique
 $I4/mmm$**



(a)



(b)



(c)

Fig. 2 : Structure idéalisée d'un composé A_2MO_4 ($I4/mmm$ quadratique).

Selon sa valeur, on peut assez bien prédire les domaines de stabilité de la structure et les distorsions susceptibles d'apparaître.

Pour des valeurs de $t \approx 1$, c'est une structure non distordue de symétrie quadratique $I4/mmm$ qui est stable (cf. Fig. 2). Tel est le cas de LaSrCuO_4 [20] ou La_2CuO_4 à haute température ($T > 540 \text{ K}$) [16]. Dans ce cas, le plan (a, b) est régulier (cf. Fig. 2(b)), le plan équatorial des octaèdres est un carré et les octaèdres sont réguliers (cf. Fig. 2(c)). Cependant, du fait de l'anisotropie de la structure selon l'axe c, cet octaèdre subit généralement une légère élongation qui est assez bien traduite par la valeur du rapport c/a ; elle provient de l'éloignement de l'oxygène apical du plan équatorial. Cet éloignement peut devenir très important lorsqu'il permet la stabilisation d'un cation présentant l'effet Jahn-Teller (tel est le cas des ions de configuration d^9 , $d^7(\text{LS})$, $d^4(\text{HS})$). Cette élongation est particulièrement marquée dans le cas du cuivre puisque $d(\text{Cu-O}_{\text{ap.}}) = 2.437 \text{ \AA}$ et $d(\text{Cu-O}_{\text{equ.}}) = 1.906 \text{ \AA}$ (cf. Fig. 3(a)) [15].

ii) Une intercroissance entre des feuillets de plans carrés $(\text{MO}_2)^{n-}$ et des feuillets A_2O_2

Basée sur cette forte anisotropie, une autre représentation de la structure peut-être faite en considérant que le métal est en coordinence plan-carré (cf. Fig. 3(b)). De ce fait la structure peut alors être considérée comme une intercroissance entre des plans de formulation $(\text{M}^{2+}\text{O}_2)^{2-}$ et des couches A_2O_2 de type NaCl, tel que représenté à la figure 3(c) pour la phase quadratique de La_2CuO_4 de haute température. Cette représentation met en exergue la formation des plans CuO_2 qui jouent un rôle fondamental dans la supraconductivité des cuprates et l'existence des feuillets La_2O_2 dits "réservoir d'électrons" dans lesquels s'effectuent les "manipulations" pour induire l'apparition des trous d'électrons dans les plans adjacents CuO_2 . Une des "manipulations" possibles est l'introduction d'oxygène additionnel dans ce feuillet : l'étude de ce phénomène est l'objet essentiel de ce mémoire.

La stabilisation d'une intercroissance de ce type suppose une épitaxie presque parfaite entre les feuillets. Pour des cations dont la taille est élevée comme le nickel ou le cuivre dans La_2NiO_4 ou La_2CuO_4 , ceci n'est atteint qu'à haute température lorsque l'agitation thermique est importante. A température décroissante, la contraction thermique de ces feuillets est différente, des tensions internes surgissent conduisant à l'apparition de distorsions structurales et d'une transition de phase. Ceci est traduit par la diminution du facteur de tolérance ($t \ll 1$). La conséquence de ceci est que le feuillet

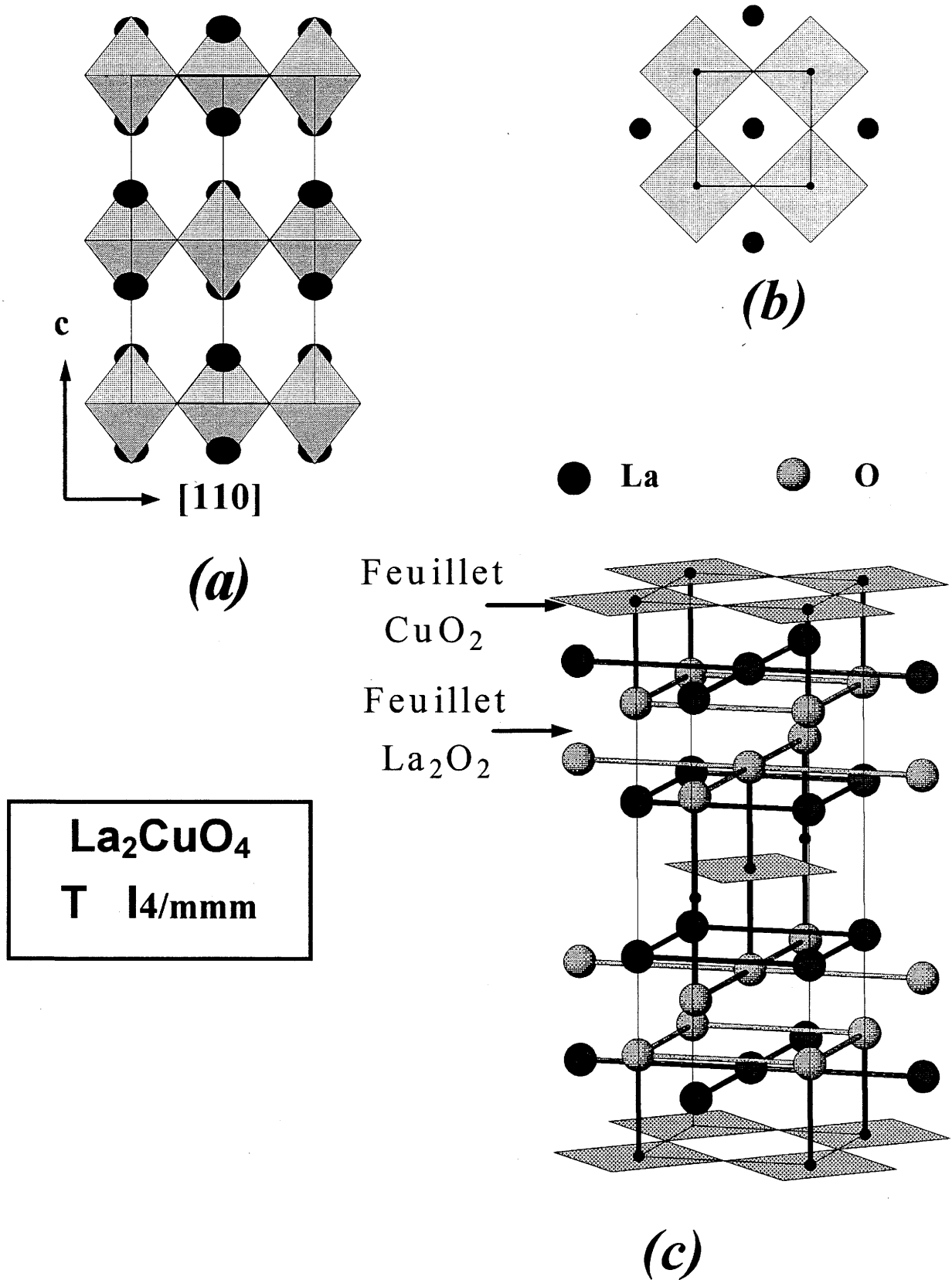


Fig. 3 : Représentation idéalisée de la structure quadratique de La_2CuO_4

- (a) montrant l'allongement de l'octaèdre CuO_6
 (b) et (c) montrant les feuillets " CuO_2 " et " La_2O_2 ".

La_2O_2 est sous extension et celui de CuO_2 en compression au regard de la structure quadratique. Pour accommoder cet état de fait, la Nature a trouvé plusieurs solutions.

La première consiste en un plissement du plan CuO_2 , les octaèdres basculent coopérativement autour de l'axe a et la symétrie devient orthorhombique dite "T/O" (groupe d'espace B_{mab}). La figure 4 représente le basculement de ces octaèdres. Contrairement à ce que plusieurs auteurs antérieurs ont mentionné, le paramètre b le long duquel se produit le plissement demeure le plus grand ($b > a$), ce qui traduit bien l'incomplète adaptation des feuillettes. Ceci est le cas des composés La_2NiO_4 ou La_2CuO_4 quasiment stoechiométriques.

Une accommodation intermédiaire consiste à accepter facilement de l'oxygène additionnel dans les feuillettes La_2O_2 . Ceci a pour effet d'augmenter le volume de ce feuillet et de diminuer celui du plan CuO_2 grâce à l'oxydation qui en résulte. C'est la raison pour laquelle les phases La_2MO_4 , $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$, préparées à l'air sont surstoechiométriques en oxygène. Dans le cas de La_2CuO_4 cet excès est très faible ($\delta \approx 0.01$) et la symétrie demeure de type B_{mab} ; il est beaucoup plus important pour des phases telles que La_2CoO_4 , Nd_2NiO_4 , Pr_2NiO_4 ($\delta \approx 0.20$) [21] et La_2NiO_4 ($\delta \approx 0.14$) [22]. Dans ce dernier cas la structure est alors intermédiaire entre les types T/O (orthorhombique B_{mab}) et T (quadratique $I4/mmm$). La symétrie demeure orthorhombique de type $Fmmm$; les octaèdres ne sont plus basculés et les paramètres a et b sont métriquement assez proches. Cette structure est très voisine de la structure T ($I4/mmm$) de la figure 3. Une certaine "relaxation" s'est faite, relaxation d'ordre stérique mais aussi d'ordre électronique comme cela a été montré en détail pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [23]. La figure 5 montre l'évolution (volontairement accentuée) de ces diverses structures.

iii) Un empilement hexagonal compact lacunaire

Les perovskites AMO_3 peuvent être décrites de deux façons différentes soit comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres $[\text{MO}_6]$ liés par leurs sommets, le gros cation A occupant une cage de coordinence (12), soit comme un empilement compact de couches AO_3 selon l'axe ternaire $[111]$, empilement dit "...abcabc...", dans lequel 1/4 des sites octaédriques sont occupés [24] (cf. Fig. 6). Trois couches sont en effet nécessaires pour décrire complètement une perovskite de maille unitaire cubique (appelée 3C). Cette description fut proposée par Katz et Ward pour introduire tous les polytypes des perovskites (2H, 6H, 12H, 9R, etc...) qui correspondent à des séquences plus ou moins complexes de ces couches a , b ou c conduisant à des sites octaédriques liés par les

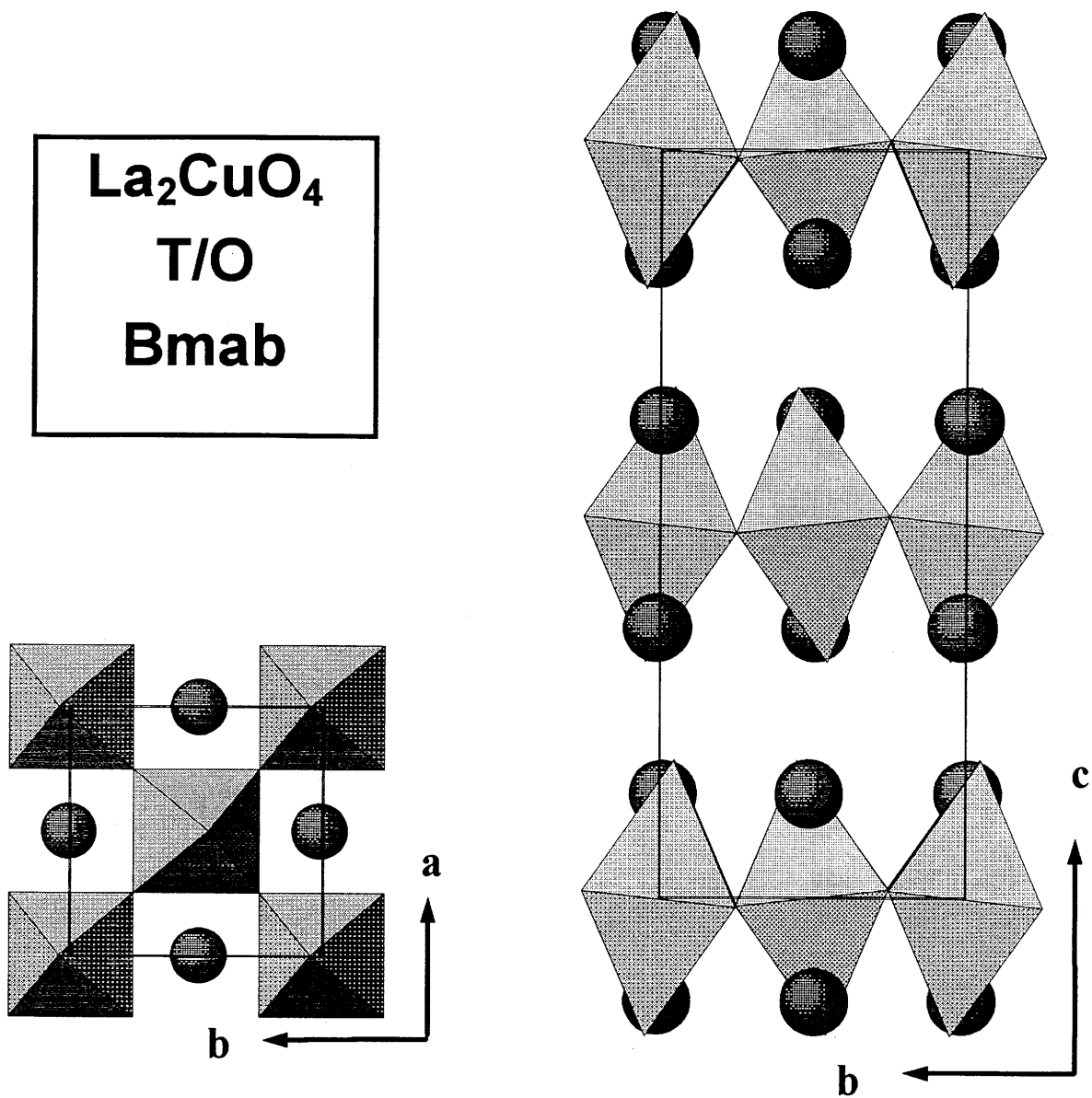


Fig. 4 : Structure de La_2CuO_4 (orthorhombique $Bmab$) montrant le basculement des octaèdres CuO_6 selon la direction b .

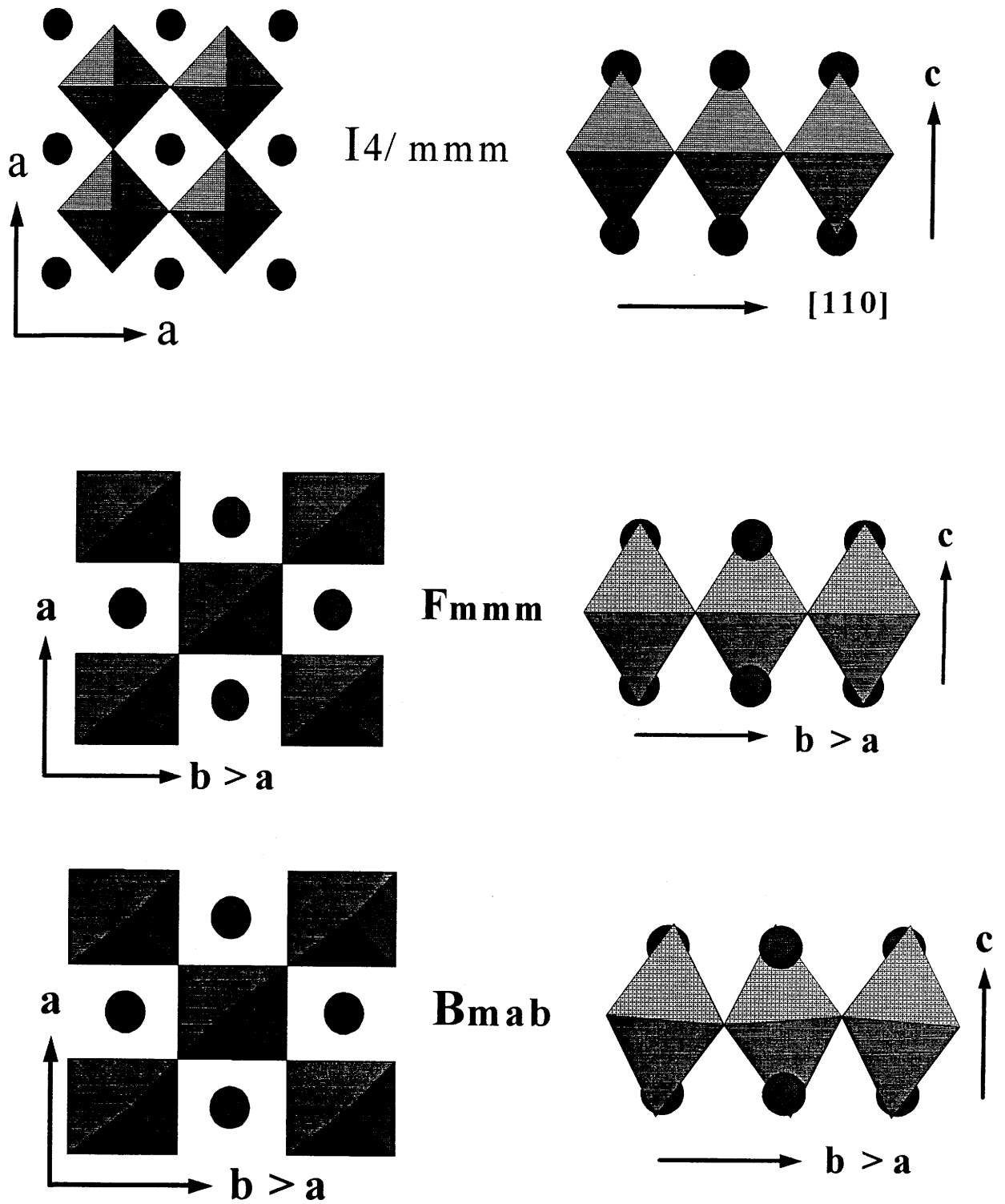
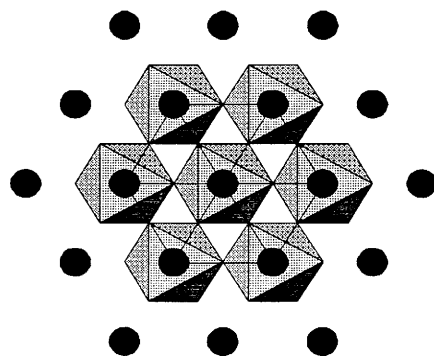
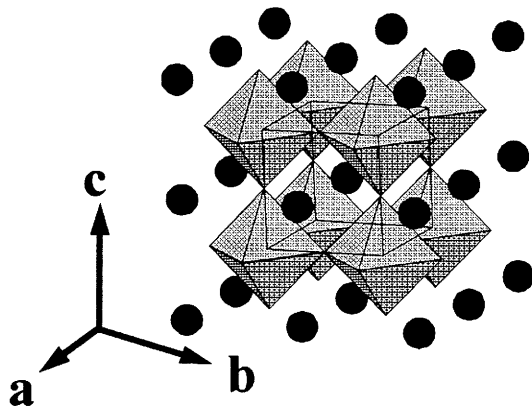
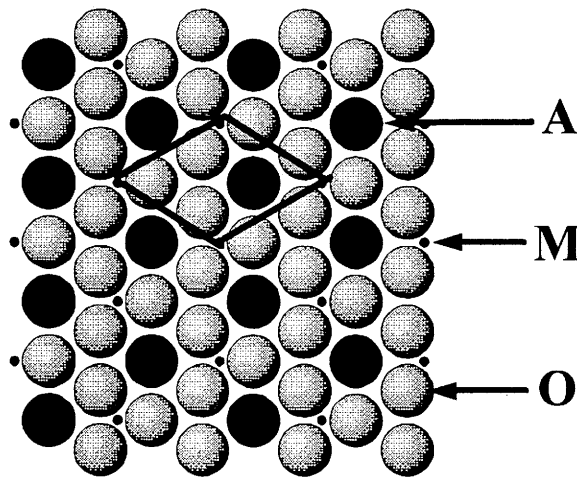


Fig. 5 : Représentation schématique de quelques distorsions structurales des phases A_2MO_4 .



Projection selon la direction [111]



Plan réticulaire (111)

Fig. 6 : Représentation idéalisée de la structure de la perovskite
 (a) maille unitaire cubique (b) projection selon la direction [111]
 (c) plan réticulaire (111) de composition AO_3 .

sommets ou par les faces [25]. Il permet aussi de visualiser plus facilement les phénomènes de non-stoechiométrie en oxygène des phases AMO_{3-x} , en particulier l'arrangement des lacunes d'oxygène dans les couches déficitaires AO_{3-x} comme l'ont récemment montré K.R. Poeppelmeier et al. [26].

Dans un article récent, basé sur ce type de représentation, J. Darriet et M. Subramanian [27] ont établi une systématique pour décrire les structures de nombreux matériaux dérivant de la perovskite: elle consiste en une combinaison de couches mixtes de formulation AO_3 et A_nX_m ($n+m \leq 4$), ces dernières pouvant contenir des cations de petite taille. Comme l'ont montré C. Dussarat et al. [28], cette description est aussi particulièrement intéressante pour les phases de type K_2NiF_4 . En effet elle fait apparaître très clairement des sites disponibles pour accueillir l'oxygène excédentaire des oxydes $A_2MO_{4+\delta}$, ceci levant définitivement le "mystère" de la localisation de l'oxygène additionnel qui avait suscité quelques controverses [29].

Comme le montre la figure 7, la structure peut en effet se décrire comme une succession de plans compacts - les plans (114) - de composition A_2O_4 (déficitaires en oxygène) entre lesquels viennent se positionner les atomes de métal M dans la moitié des sites octaédriques disponibles (cf. Fig. 7(a)). Les rangées de sites vacants sont suivant la direction $[1\bar{1}0]$ et une maille monoclinique (multiple) apparaît. La figure 7(b) montre que quatre plans sont nécessaires pour décrire complètement la structure. Les plans de lacunes sont très facilement observables : ce sont des plans (001) situés en cote $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$, c'est-à-dire entre deux couches LaO du plan La_2O_2 . Ceci conforte bien les études structurales menées antérieurement.

Une représentation idéale de la structure fait apparaître des sites lacunaires d'une taille voisine de celle de l'oxygène. En revanche la structure réelle de ces composés montre une situation moins favorable. La figure 8 représente le cas de $La_2CuO_{4.00}$ sur la base des données cristallographiques de C. Chaillout et al. [15] et la figure 9 montre la succession de ces plans de composition La_4O_8 et La_4O_9 dans $La_2NiO_{4.25}$ ou $La_8Ni_4O_{17}$, seul composé pour lequel la structure a été affinée et l'ordre de l'oxygène additionnel déterminé [23].

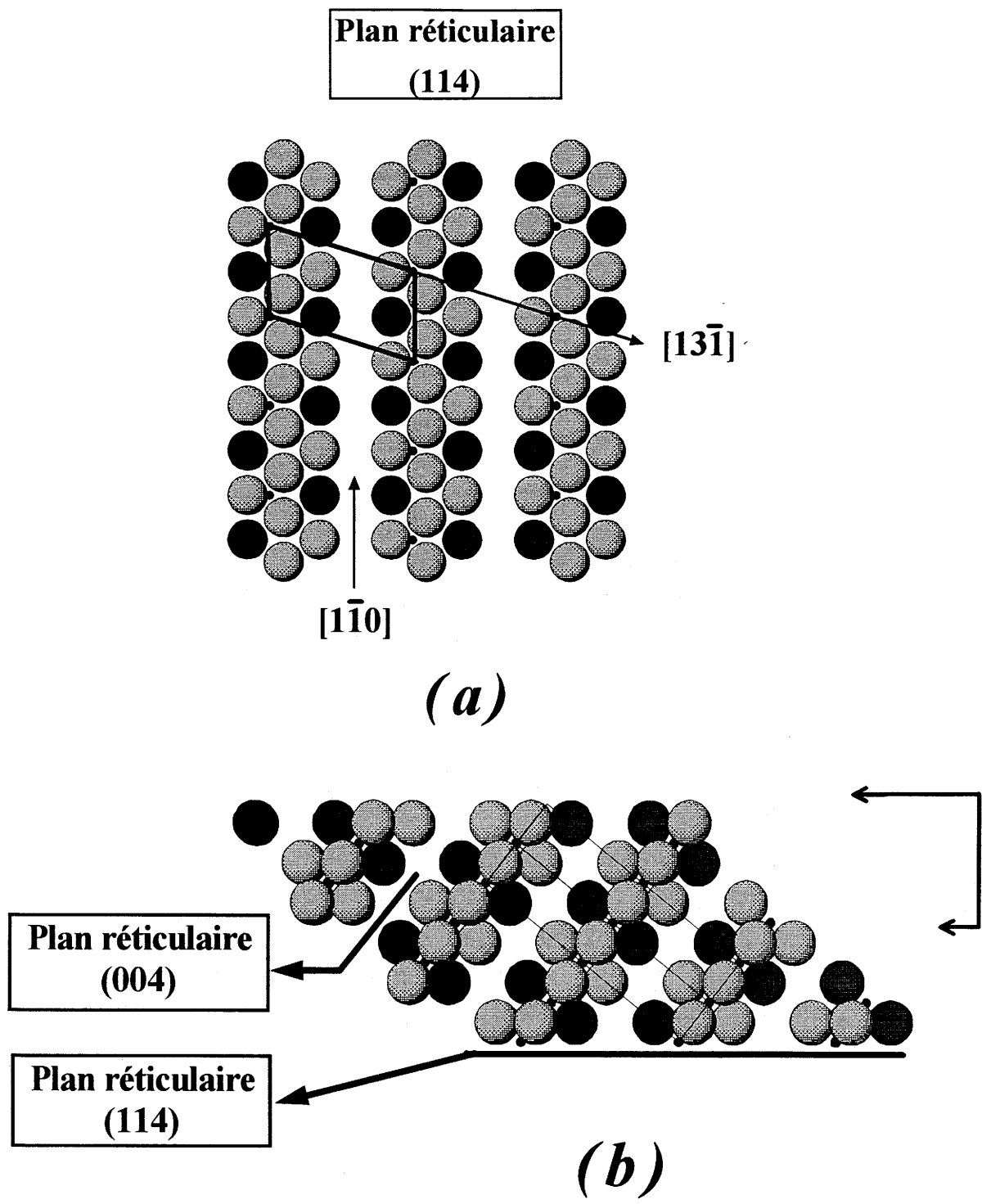


Fig. 7 : Représentation dans la structure A_2MO_4 idéale
 (a) plan réticulaire (114)
 (b) succession des plans (114).

La₂CuO₄
Bmab
Plan (204)

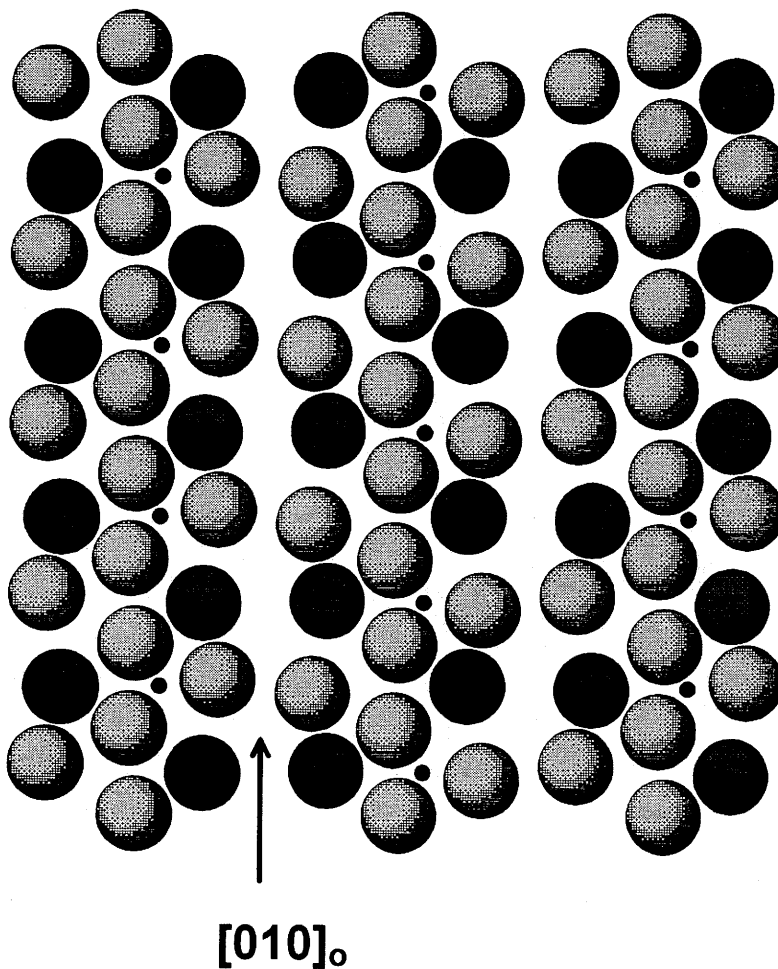


Fig. 8 : Plan réticulaire (204) dans La₂CuO₄ montrant les rangées de lacunes d'oxygène et les sites pour les atomes d'oxygène additionnel. (données cristallographiques selon réf. [15])

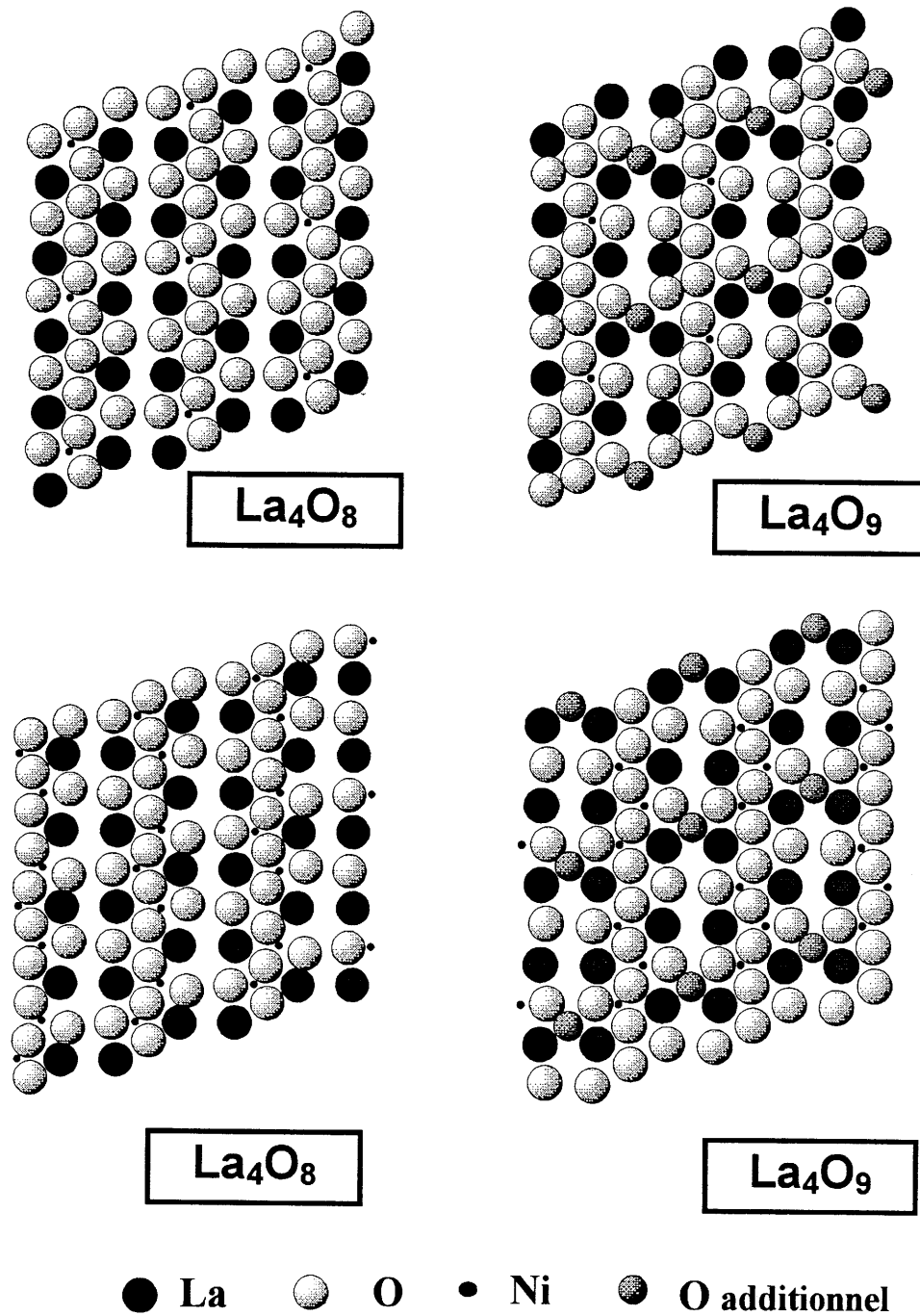


Fig. 9 : Succession des plans La_4O_8 et La_4O_9 (contenant l'oxygène additionnel) dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ (ou $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.G. Bednorz et K.A. Müller
Z. Phys. B 64, p189 (1986)
- [2] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma et Y. Takeda
Nature, 364, p 315 (1993)
- [3] J.B. Torrance, A. Bezinge, A.I. Nazzal, T.C. Huang, S.S. Parkin, D.T. Keane, S.J. Laplaca, P.N. Horn et G.A. Held
Phys. Rev. B 40, p 8872 (1989)
- [4] J.D. Axe, A.H. Moudden, D. Hohlwein, D.E. Cox, K.M. Mohanty, A.R. Moodenbaugh et Y. Xu
Phys. Rev. Lett., 62, p 2751 (1989)
- [5] K. Oh-Ishi et Y. Syono
J. Solid State Chem., 95, p 136 (1991)
- [6] C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J. Gopalakrishnan et A.W. Sleight
Physica C 158, p 465 (1989)
- [7] E. Schirber, E.L. Venturini, B. Morosin, J.K. Kwak, D.S. Ginley et R.J. Baughman
"High-temperature Superconductors" (eds. M.B. Brodsky, Materials Research Society, Pittsburgh, 1988), p 479
- [8] G. Demazeau, F. Tresse, T. Plante, B. Chevalier, J. Etourneau, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, P. Lejay, A. Sulpice et R. Tournier
Physica C 153-155, p 824 (1988)
- [9] J.E. Schirber, B. Morosin, R.M. Merrill, P.F. Hlava, E.L. Venturini, J.F. Kwak, P.J. Nigrey, R.J. Baughman et D.S. Ginley
Physica C, 152, p 121 (1988)
- [10] J. Zhou, S. Sinha et J.B. Goodenough
Phys. Rev. B 39, p 12331 (1989)
- [11] J.W. Rogers, Jr., N.D. Shinn, J.E. Schirber, E.L. Venturini, D.S. Ginley et B. Morosin
Phys. Rev. B 38, p 5021 (1988)
- [12] B. Andraka, U. Ahlheim, J.S. Kim, G. Fraunberger, G.R. Stewart, B. Morosin, E.L. Venturini, D.S. Ginley et J.E. Schirber
Phys. Rev. B 42, p 10016 (1990)
- [13] K.A. Müller et G. Benedek
"Phase Separation in Cuprate Superconductors"
World Scientific - Singapore (1992)

- [14] E. Sigmund et K.A. Müller
"Phase Separation in Cuprate Superconductors"
Springer - Verlag - Berlin (1993)
- [15] C. Chaillout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin et J.E. Schirber
Physica C, 170, p 87 (1990)
- [16] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyou Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm, B. Morosin, J.E. Schirber, E.L. Venturini et D.S. Ginley
Phys. Rev. B, 38(16), p 11337 (1988)
- [17] S.N. Ruddlesden et P. Popper
Acta Crystallogr., 10, p 538 (1957)
- [18] F.S. Galasso
"Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds"
(Pergamon Press)
- [19] R.D. Shannon et C.T. Prewitt
Acta Crystallogr., A32, p 751 (1976)
- [20] J.B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard et P. Hagenmuller
J. Sol. State Chem., 8, p 325 (1973)
- [21] J.D. Sullivan, D.J. Buttrey, D.E. Cox et J. Hriljac
J. Solid State Chem., 94, p 337-351 (1991)
- [22] D.J. Buttrey, P. Ganguly, J.M. Honig, C.N. Rao, R.R. Schartman et J.N. Subbanna
J. Sol. State Chem., 74, p 233 (1988)
- [23] A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J.-C. Grenier, P. Gravereau et M. Pouchard
J. Solid State Chem., 106, p 317 (1993)
J. Solid State Chem., 106, p 330 (1993)
- [24] B.G. Hyde et S. Andersson
Inorganic crystal structures (J. Wiley Ed.) 1989
- [25] L. Katz et R. Ward
Inorg. Chem., 3, p 205 (1964)
- [26] M.T. Anderson, J.T. Vaughey et K.R. Poeppelmeier
Chem. Mater., 5(2), p 151 (1993)
- [27] J. Darriet et M.A. Subramanian
J. Mater. Chem., 5(4), p 543 (1995)

[28] C. Dussarat, F. Grasset et J. Darriet
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 32, p 557 (1995)

[29] J. Galy
Acta Cryst., B48, p 777 (1992)

CHAPITRE II

OXYDATION ET REDUCTION ELECTROCHIMIQUE D'ELECTRODES DE La_2CuO_4 DE TYPE CERAMIQUE

II-OXYDATION ET REDUCTION ELECTROCHIMIQUE D'ELECTRODES DE La_2CuO_4 DE TYPE CERAMIQUE

L'intercalation électrochimique de l'oxygène au sein de réseaux hôtes d'oxydes ternaires, découverte par A. Wattiaux et al. [1], a suscité ces dernières années un réel intérêt de la part de la communauté scientifique en raison de sa relative facilité de mise en oeuvre et de son efficacité pour l'obtention d'oxydes contenant des éléments de transition à haut degré d'oxydation (Cu^{3+} [2,3], Ni^{3+} [4], Fe^{4+} [5], Co^{4+} [6]). Ainsi, cette technique de "Chimie Douce" s'est révélée originale et une alternative à l'utilisation des hautes pressions d'oxygène pour préparer des composés comme SrFeO_3 ou SrCoO_3 à partir des oxydes $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ou $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ fortement lacunaires en oxygène ou encore pour l'obtention du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ pour lequel jamais une surstoéchiométrie en oxygène aussi élevée n'avait été obtenue par des techniques de Chimie de Solide classiques [7-9].

Bien que controversée au moment où le groupe de Bordeaux l'avait proposée [10], la réaction générale d'oxydation, pour un oxyde donné, s'écrit sous la forme :



Elle se produit en milieu basique et nombre de caractérisations ont vraiment montré que c'était réellement de l'oxygène qui était intercalé [11-14].

Des travaux récents [15] ont permis d'optimiser les conditions électrochimiques requises pour oxyder efficacement et massivement La_2CuO_4 en mode potentiostatique jusqu'à la composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$, composé qui devient supraconducteur en deçà de 44K. Ces études ont montré l'importance de certains paramètres régissant cette oxydation tels que la densité des électrodes, le pH du milieu électrolytique ou encore le temps de polarisation.

Ainsi, il est apparu nécessaire de préparer des céramiques de densité comprise entre 60 et 80%. Une polarisation anodique de 48 h à 450 mV a permis d'obtenir la phase surstoéchiométrique $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$. Par contre, pour des potentiels d'oxydation E_{ox} supérieurs à 450 mV, l'oxydation du matériau se limite au taux de surstoéchiométrie $\delta \approx 0.09$ [16]. Toutefois, ce mode de fonctionnement «forcé» permet d'atteindre rapidement (temps de polarisation ≤ 12 h) la composition limite caractéristique d'un composé métallique et supraconducteur en deçà de 44K.

Une étude en fonction du temps de polarisation, à potentiel constant, tous les paramètres étant maintenus par ailleurs constants, a permis d'obtenir diverses compositions intermédiaires dans le système $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, la composition en oxygène variant entre 0.00 et 0.09. Grâce à ce nouveau procédé, l'intercalation électrochimique d'oxygène, il était démontré la possibilité non seulement d'augmenter le taux de surstoéchiométrie en oxygène δ mais également de le contrôler de façon quantitative. Ainsi l'étude de l'évolution des propriétés structurales et physico-chimiques de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0.09$) a pu être réalisée en fonction de δ et un diagramme de phases a été proposé. Il ressort de cette étude [15] :

-l'existence d'une transition isolant-métal en fonction de la composition conduisant à température ambiante, à la présence de deux domaines de composition, l'un isolant ($\delta < 0.05$), l'autre métallique ($\delta > 0.05$).

- pour la phase isolante, il a été largement démontré l'existence d'une décomposition de type spinodal [17-19] à température décroissante conduisant à la formation de deux phases :

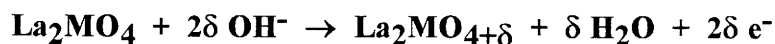
* - l'une antiferromagnétique dont la composition est $\delta \approx 0$, avec un petit domaine d'existence ($0.00 < \delta < 0.02$), la température d'ordre magnétique décroissant brutalement avec le taux de cuivre trivalent, soit encore avec δ .

* - l'autre dont la composition est proche de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.05}$, métallique et supraconductrice avec une température de transition de 32 K.

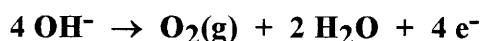
Dans le domaine métallique, les résultats sont moins bien établis. Cependant l'accord semble être fait sur l'existence d'une phase riche en oxygène dont la température de transition supraconductrice est 44 K que le groupe fut le premier à mettre en évidence. En effet ces résultats ont été corroborés par de nombreux auteurs, parmi lesquels citons W. Paulus et al. [20], R. Suryanarayanan et al. [21], F.C. Chou et al [22], N. Casan-pastor et al. [23], P.G. Radaelli et al. [12] et M.K. Crawford et al. [24] avec toutefois des différences plus ou moins notables sur les valeurs de δ liées bien souvent aux choix des paramètres expérimentaux.

Ainsi, dans le cas de l'oxydation électrochimique de La_2CuO_4 en mode potentiostatique ($E_{\text{ox}} = \text{cte}$), même la détermination du potentiel d'oxydation, fortement liée à l'élaboration de l'électrode, semble très délicate. En effet, celui-ci varie suivant les auteurs de 400 à 900 mV pour des temps de polarisation bien souvent non mentionnés. Pour palier à ce problème concernant le choix de E_{ox} , des travaux relatifs aux phases

$\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$ (M = Ni [25-27], Cu [28,29]) ont permis de montrer qu'il était possible d'utiliser le mode galvanostatique pour oxyder ces composés ; travailler à courant constant ($I_{\text{ox}} = \text{cte}$) devrait permettre le contrôle de la cinétique (cf. § II-3) et ainsi de suivre l'état d'avancement de la réaction d'oxydation :



Toutefois, l'existence d'un phénomène mixte lié à la présence de la décomposition de l'électrolyte selon la réaction :



dans le domaine de potentiel étudié [30-32] rend très difficile un dosage coulométrique quantitatif. Ceci est d'autant plus vrai que les valeurs des courants généralement utilisées pour ce type d'étude sont très élevées ($50\mu\text{A}$ [25] à $100\mu\text{A}$ [22,27,28] compte tenu de la masse et de la densité des électrodes étudiées). Ceci a conduit certains auteurs à annoncer des valeurs de δ parfois surprenantes et erronées ($\delta = 0.32$ [22]) !

Des différences aussi notables dans la composition en oxygène de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ rend difficile des comparaisons de la caractérisation de chacune des phases mises en évidence par des auteurs divers. Ceci nous a amené à entreprendre des travaux en mode galvanostatique en utilisant des valeurs du courant d'oxydation plus faibles, plus proches de l'état d'équilibre, avec l'espoir que le dosage coulométrique soit quantitatif, ceci afin de confirmer l'existence de phases de compositions définies dans le système $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et ainsi de mieux les caractériser.

II-1-PREPARATION DES ELECTRODES

II-1-1-Produits de départ

Les produits utilisés sont des produits commerciaux :

-L'oxyde de lanthane La_2O_3 (Rectapur de Prolabo, pureté $\geq 99\%$) est systématiquement déshydraté et décarbonaté à 900°C pendant 12 heures à l'air.

-L'oxyde de cuivre CuO (Proanalysis de Merck, pureté $\geq 99\%$) est préalablement séché à 120°C à l'air.

II-1-2-Préparation par réaction à l'état solide

La phase $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\epsilon}$ a été préparée à l'état solide à partir d'un mélange intimement broyé des oxydes pris en proportions stoechiométriques. Elle a été obtenue à partir de La_2O_3 et CuO chauffés à 1050°C à l'air pendant deux fois 24 heures. Après le premier recuit, un broyage de la poudre est effectué manuellement pendant une heure.

La poudre ainsi obtenue est de couleur noire et très homogène.

II-1-3-Obtention des électrodes de type céramique

Après un second broyage manuel d'une heure, les divers échantillons sont pressés sous forme de pastilles cylindriques : $m \approx 400$ mg, $\varnothing = 8$ mm, épaisseur ≈ 2 mm, sous une pression uniaxiale de 2000 kgf.cm^{-2} .

Les conditions de frittage des pastilles ainsi pressées sont les suivantes :

- Température de frittage : 1050°C
- Durée du traitement : une heure suivie d'une trempe à l'air
- Atmosphère de travail : air

Les céramiques obtenues ont une compacité de l'ordre de 60-65%. Un dosage iodométrique (cf. annexe A) révèle que la composition du matériau de départ est $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ ($\delta_i = 0.01$).

II-2-ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

Dans un premier temps, une étude par voltammétrie cyclique (cf. annexe B) a été réalisée afin de décrire le comportement électrochimique, en milieu alcalin, du composé La_2CuO_4 obtenu sous la forme d'une électrode de type céramique. L'ensemble de cette étude peut être résumé par la figure 1 représentant la courbe (I,E) réalisée dans les conditions suivantes :

- gamme de potentiel : $0 \leq E \leq 800$ mV
- vitesse de balayage : $v = 120 \text{ mV.s}^{-1}$

Cette courbe est typique de celles obtenues lors d'études similaires réalisées sur divers oxydes d'éléments de transition tels que $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{MO}_{4\pm\delta}$ (A= Sr, Nd [31],

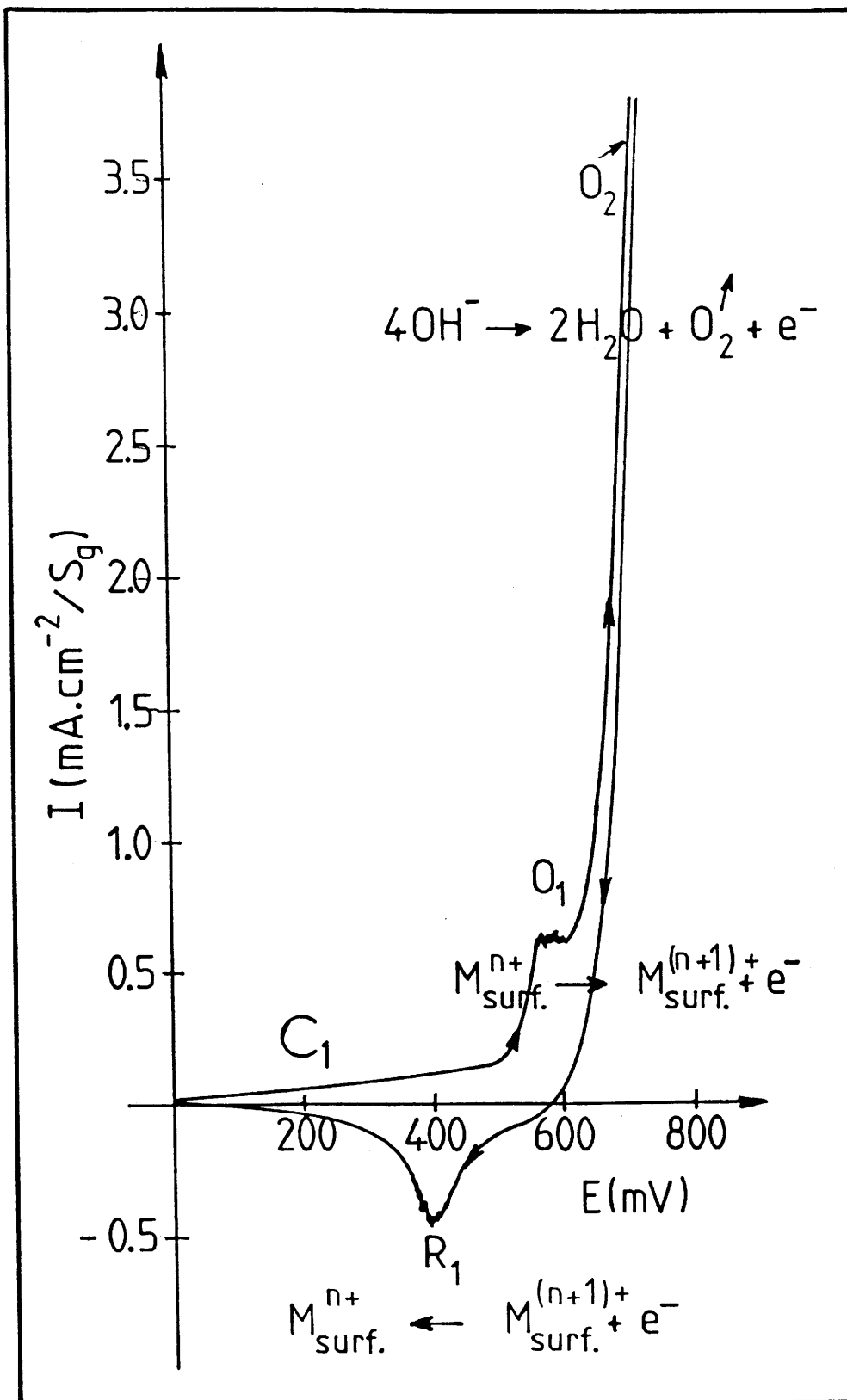


Fig. 1 : Courbe de polarisation (I,E) obtenue sur électrode de type La_2CuO_4 en milieu KOH (1M).

M=Ni, Cu [30,33]) de structure K_2NiF_4 ou encore $SrMO_{3-y}$ (M=Fe [5], Co [6]) de structure dérivée de la perovskite. Elle traduit divers phénomènes d'oxydation et de réduction et peut être décrite de la façon suivante:

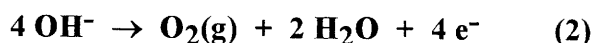
-La première partie (C_1) est fortement liée à la charge de la double couche d'Helmoltz au sein de l'interface électrode-électrolyte [34]. Celle-ci se traduit sur la courbe par une variation linéaire du courant en fonction du potentiel.

-La seconde partie (O_1) est caractéristique d'un mécanisme d'oxydation ($I > 0$). Ceci corrobore les nombreux travaux antérieurs [1,5,35-38] réalisés sur ce type de matériaux. Ainsi, la réaction globale de diffusion relative à cette vague d'oxydation ($I=$ constante pour $550 \leq E \leq 600$ mV) peut s'écrire sous la forme:



Ce phénomène d'oxydation a été largement décrit en terme d'intercalation électrochimique de l'oxygène au sein du réseau hôte La_2CuO_4 ; il a conduit à l'obtention de la phase $La_2CuO_{4+\delta}$ ($\delta \geq 0.07$) [38], composé devenant supraconducteur en deçà de 45K.

-La troisième partie correspondant à une augmentation brutale du courant au delà de 650 mV (O_2) est relative à la réaction de dégagement de l'oxygène liée à la décomposition de l'électrolyte suivant la réaction :

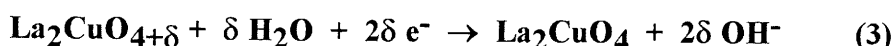


Il a été possible par voltammétrie cyclique de confirmer et de préciser les domaines d'existence de cette réaction (2). Ainsi, l'étude de la surtension à l'électrode de travail, considérée comme électrode à oxygène, en fonction du courant I a permis de mettre en évidence que le mécanisme de dégagement de l'oxygène en milieu KOH (1M) prenait place de manière significative pour des potentiels supérieurs à 450 mV (cf. annexe C pour plus de détails).

En ce qui concerne le phénomène de réduction ($I < 0$) correspondant au pic R_1 , il peut être attribué :

-soit à la réduction de l'oxygène moléculaire absorbé à la surface de l'électrode lors de la décomposition de l'électrolyte.

-soit à la réduction du composé par désintercalation de l'oxygène suivant la réaction :



traduisant la réversibilité de la réaction (1).

Toutefois, il semble difficile, par de simples études de voltammétrie cyclique réalisées sur des électrodes poreuses, de préciser lequel des deux phénomènes est prépondérant.

Choix du mode d'oxydation

Les deux modes d'oxydation électrochimique que sont le mode potentiostatique ($E_{ox} = cte$) et le mode galvanostatique ($I_{ox} = cte$) peuvent être utilisés pour obtenir des matériaux suroxygénés. Cependant, l'existence d'un phénomène mixte lié à la superposition des réactions (1) et (2) dans un domaine de potentiels très étendu ($E > 450$ mV) rend difficile le choix du potentiel d'oxydation E_{ox} relatif à la réaction (1). Ceci explique en grande partie les divergences entre les divers travaux [12,15,24] relatifs à l'insertion électrochimique de l'oxygène au sein de réseaux d'oxydes ternaires en mode potentiostatique ($E_{ox} = cte$) pour lequel le potentiel d'oxydation a été choisi bien souvent de façon très arbitraire.

De plus, dans des travaux récents, F. Arrouy et al. ont montré que l'oxydation électrochimique à potentiel contrôlé (E_{ox}) était fortement influencée par la texture, la morphologie, la porosité de l'électrode [31]. Toutefois, aucune relation directe entre le potentiel d'oxydation et ces divers paramètres n'a été obtenue. Ceci entraîne un manque notable de reproductibilité des résultats obtenus par une telle technique pour laquelle le potentiel d'oxydation varie suivant les auteurs pour le même composé de 400 mV à 900 mV par rapport à l'électrode de référence Hg/HgO.

En revanche, il semblerait que le mode galvanostatique ($I_{ox} = cte$) qui permet le contrôle de la cinétique de ou des réactions mises en jeu soit plus approprié pour de telles études. Il permet par le choix du courant I_{ox} :

-de séparer des phénomènes pouvant intervenir simultanément. Ceci est d'autant plus favorable dans notre cas que les réactions (1) et (2) correspondent à des types de surtension différentes (diffusion en ce qui concerne la réaction (1) ($I = cte$ quel que soit E), activation pour la réaction (2) ($\ln I = f(E)$)) (annexe C).

-de contrôler la cinétique de la réaction (1) et de ce fait le taux δ_{coul} de surstoechiométrie en oxygène inséré par voie électrochimique par la relation :

$$\delta_{\text{coul}} = \delta_i + \Delta\delta \quad [1]$$

$$\text{avec} \quad \Delta\delta = (M I_{\text{ox}} t / 2 F m) \quad [1]'$$

dans laquelle M représente la masse molaire du composé de départ, I_{ox} le courant d'oxydation, t le temps de polarisation, m la quantité de matière à oxyder, F la constante de Faraday (96484 C), δ_i le taux de surstoechiométrie en oxygène du matériau initial et $\Delta\delta$ la variation de stoechiométrie engendrée par la polarisation anodique. La relation [1]' découle directement du calcul du nombre de Coulomb via le processus d'oxydation décrit par la relation [1].

La suite de ce travail sera donc consacrée à l'étude de l'oxydation et de la réduction par voie galvanostatique du matériau La_2CuO_4 .

II-3-OXYDATION ET REDUCTION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE (MODE GALVANOSTATIQUE)

II-3-1-Oxydation galvanostatique des phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

II-3-1-1- Mise en évidence de composés définis dans le système $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

Il est déjà bien établi que l'oxydation électrochimique sous courant imposé conduit à l'obtention de composés suroxygénés [22,25,28]. Ainsi, la détermination de la valeur du courant d'oxydation I_{ox} s'effectue par une étude galvanostatique ($I = \text{cte}$). Afin de se placer dans des conditions quasi-stationnaires, il est évident que la valeur du courant doit rester faible ceci afin de limiter au maximum les phénomènes d'activation c'est-à-dire en d'autres termes de limiter au maximum le dégagement de l'oxygène. Ceci impose par voie de conséquence d'après la relation [1] des temps de polarisation importants. Ainsi, un compromis doit être trouvé dans le choix de I_{ox} et celui du temps de polarisation afin d'éviter toute dégradation de l'électrode par des séjours trop prolongés dans l'électrolyte mais également celle du contact ohmique entre l'électrode et le circuit extérieur.

De plus, si la densité de courant de diffusion ou d'oxydation i_{ox} , qui est proportionnelle à la vitesse v de la réaction considérée est une grandeur intrinsèque de celle-ci ($i_{\text{ox}} = nFv$ où n représente le nombre d'électrons échangés), il n'en est pas de

même de la valeur du courant I_{ox} de diffusion. En effet, la valeur de ce courant dépend directement de la surface électroactive S_a de l'électrode ($I_{ox} = i_{ox} \cdot S_a$), soit en d'autres termes de la texture, de la morphologie, de la porosité de la céramique étudiée, permettant, contrairement au mode potentiostatique, d'établir un lien direct entre ces divers paramètres. Ceci a été mis en évidence lors de récents travaux [31] relatifs à l'étude de l'influence de la porosité d'électrodes poreuses ($La_{2-x}Nd_xCuO_{4+\delta}$) sur le courant limite de diffusion ou d'oxydation. Ainsi il apparaît évident qu'une étude galvanostatique sur électrode poreuse ne peut être entreprise que dès l'instant où la surface électroactive est maintenue constante. Cela impose une préparation rigoureusement identique des électrodes étudiées (cf. § II-1) pour lesquelles leur surface électroactive S_a devient alors comparable voire égale. Cette condition, que nous supposons respectée dans le cas de nos électrodes, permettra la comparaison des diverses valeurs du courant d'oxydation.

Deux études galvanostatiques ont été réalisées sur des électrodes poreuses (65% de porosité) de $La_2CuO_{4+\delta}$. La première concerne une étude sous courant imposé ($I=2\mu A$), la seconde, l'étude de l'évolution du potentiel de repos $E_{i=0}$ en fonction du temps de polarisation déduite de la méthode dite "d'interruption de courant". Cette méthode consiste à imposer un faible courant d'oxydation et à l'interrompre de façon périodique de manière à mesurer le potentiel de repos $E_{i=0}$ de l'électrode. Cette valeur du potentiel de repos est déterminée après une relaxation de 1 heure, temps pour lequel aucune variation significative de δ n'est observée. Dans ces conditions, la valeur $\Delta E/\Delta t$ ne permet pas de qualifier réellement le potentiel obtenu de potentiel d'équilibre. En effet, l'état d'équilibre est considéré comme atteint pour des valeurs de $\Delta E/\Delta t$ de l'ordre de 0.1 mV.h^{-1} communément fixées pour de telles études. Ainsi la relaxation ne peut pas être décrite comme l'homogénéisation de l'espèce insérée au sein du réseau hôte comme dans le cas, par exemple, de l'intercalation du lithium au sein de matrice d'oxydes [39,40] mais plutôt comme la réduction du composé par l'électrolyte. Par ailleurs, des études menées par F. Arrouy et al. [31] et N. Lagueyte et al. [30] ont permis de mettre en évidence que la relaxation du potentiel de repos s'accompagnait d'une diminution de la valeur du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène indiquant que pour $I=0$ l'électrolyte devenait réducteur vis à vis de la phase suroxygénée obtenue après polarisation anodique. Ceci montre que les phases obtenues par oxydation électrochimique sont instables vis-à-vis de l'électrolyte en l'absence de courant.

A la figure 2 ont été reportées les courbes chronopotentiométriques relatives à l'ensemble de cette étude. Afin de pouvoir comparer directement les courbes entre elles, l'axe des abscisses est exprimé en valeurs de δ , taux d'oxygène inséré, directement relié au temps de polarisation par la relation [1]. Le comportement électrochimique ($E = f(\delta)$) ainsi obtenu sous polarisation anodique à courant imposé est "classique". L'allure des courbes traduit:

- l'existence de phases de compositions intermédiaires révélées par des augmentations (parfois drastiques) du potentiel pour les compositions relativement bien définies $\delta_{\text{coul}} = 0.04$ et $\delta_{\text{coul}} = 0.09$.

- l'existence de mélanges de phases caractéristiques de l'apparition de plateaux de potentiel plus ou moins bien définis. Le tableau 1 résume ces résultats.

De plus, la différence entre ces deux courbes, reportée à la figure 3, rend compte de l'écart à l'équilibre stationnaire de la courbe obtenue pour une valeur du courant de $2\mu\text{A}$ c'est-à-dire de l'évolution de la surtension $\Delta E = (E - E_{J=0\mu\text{A}})$ en fonction de δ . Trois domaines apparaissent :

- Pour $0 < \delta_{\text{coul}} < 0.04$, la variation ΔE est pratiquement constante et n'est que de quelques millivolts. La relaxation du potentiel de repos est alors suffisamment faible pour dire que le matériau est dans un état pseudo-stationnaire à l'instant t c'est-à-dire pour un δ_{coul} donné. Le tableau 2 compare les taux δ de surtoechiométrie en oxygène obtenus par analyse chimique (δ_{iodo}) et par coulométrie (δ_{coul}) de divers échantillons (A à E) préparés en mode galvanostatique pour des temps de polarisation donnés correspondant à des valeurs $\Delta\delta$ définies à partir de la relation [1]. La bonne concordance entre les valeurs de δ (échantillons A et B), montre dans ce domaine de compositions que seule l'oxydation du matériau a lieu selon la réaction (1).

- Pour $0.04 < \delta_{\text{coul}} < 0.09$, la surtension ΔE augmente progressivement de quelques millivolts à une centaine de millivolts traduisant ainsi un écart à l'équilibre de l'électrode de travail de plus en plus important. Dans ce domaine de compositions (échantillons C et D), les valeurs de δ obtenues par dosage iodométrique (δ_{iodo}) restent inférieures aux valeurs de δ déterminées par coulométrie (δ_{coul}) et tendent même à s'en écarter notablement (cf. Tableau 2). Ainsi, il apparaît évident qu'un autre phénomène vient se superposer à l'oxydation du matériau. Ceci est en accord avec l'étude voltampérométrique qui a montré que la réaction de dégagement de l'oxygène ne peut

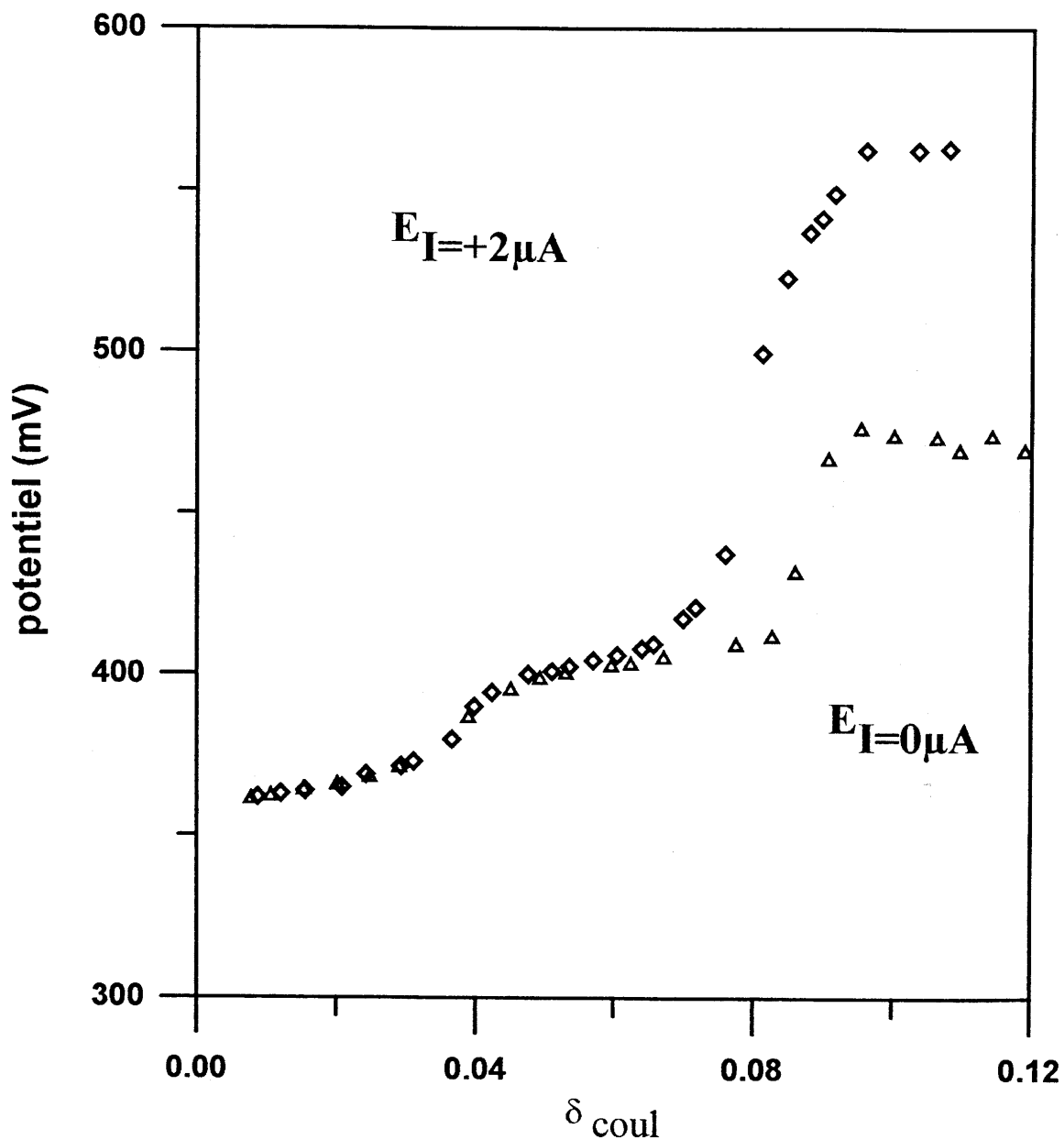


Fig. 2 : Evolution du potentiel pour $I=+2\mu A$ ($E_{I=+2\mu A}$) et du potentiel obtenu après interruption de courant ($E_{I=0\mu A}$) en fonction du taux d'oxygène δ estimé par coulométrie.

Tableau 1 : Domaines de composition relatifs à des plateaux de potentiel caractéristiques de solutions solides ou de mélanges de phases dans le système $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

Domaine de composition	Valeur du potentiel des plateaux
$0.00 < \delta < 0.04$	$\approx 360 \text{ mV}$
$0.04 < \delta < 0.09$	$\approx 400 \text{ mV}$
$0.09 < \delta$	$\approx 460 \text{ mV} (E_{I=0\mu\text{A}})$ ou $\approx 550 \text{ mV} (E_{I=2\mu\text{A}})$

Tableau 2 : Valeurs de δ obtenues par analyse chimique (δ_{iodo}) et par coulométrie (δ_{coul}) de divers échantillons de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ soumis à un courant d'oxydation de $+10\mu\text{A}$ pour des temps de polarisation croissants.

échantillons	A	B	C	D	E
δ_{iodo}	0.01	0.04	0.07	0.08	0.09
δ_{coul}	0.01	0.04	0.08	0.09	0.15
$\Delta\delta$	0.00	0.03	0.08	0.08	0.14

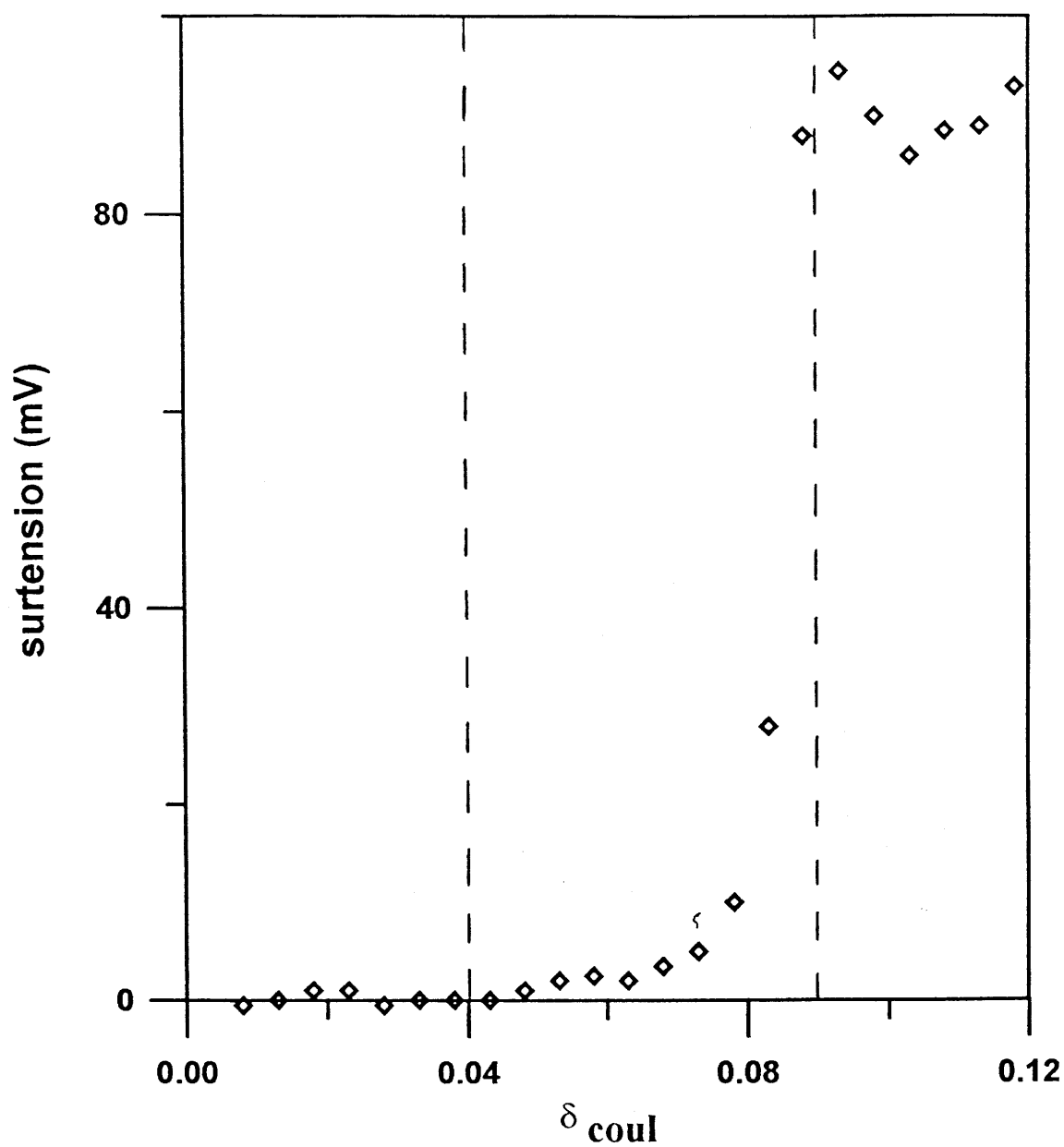


Fig. 3 : Evolution de la surtension ($E_{I=2\mu\text{A}} - E_{I=0\mu\text{A}}$) en fonction du taux δ_{coul} d'oxygène estimé par coulométrie.

plus être négligée pour des surtensions supérieures à environ 400-450 mV. Ainsi, dans ce domaine de composition qui n'est atteint que pour les potentiels élevés, les deux réactions suivantes entrent en compétition :



De plus, la mise en place de ce phénomène mixte qui tend à augmenter de manière significative la résistance à l'interface électrolyte-électrode en raison du dégagement de l'oxygène gazeux contribue à accroître la surtension à l'électrode.

-Pour $\delta_{\text{coul}} > 0.09$, ΔE reste constant et égal à une centaine de millivolts. Dans ce domaine de compositions la valeur du taux δ_{iodo} obtenue par dosage chimique (échantillon E) devient constante mais sensiblement inférieure (cf. Tableau 2) à celle déterminée par coulométrie. Ainsi, après un temps de polarisation défini pour une valeur de courant et une masse d'échantillon données, le taux d'oxygène inséré au sein du réseau hôte La_2CuO_4 tend vers une limite ($\delta = 0.09$) au delà de laquelle le processus d'oxydation semble terminé. De ce fait, pour des surtensions élevées, seule la réaction de dégagement de l'oxygène se produit à la surface de l'électrode.

L'ensemble de ces résultats confirme le rôle néfaste et inhibiteur qu'entraîne le dégagement de l'oxygène sur l'oxydation du matériau. Cependant, rien ne nous empêche de penser qu'il serait possible d'oxyder davantage le matériau en évitant ce processus de décomposition de l'électrolyte à sa surface. Pour cela, il serait nécessaire de travailler avec des électrolytes non aqueux par exemple, susceptibles de contenir des espèces oxygénées capables de s'intercaler au sein de l'électrode, et surtout dont le domaine d'électroneutralité soit très étendu de façon à déconvoluer le mécanisme d'oxydation du composé de celui du dégagement de l'oxygène. Ainsi, des travaux préliminaires réalisés en collaboration avec P. Bezdicka et J. Vondrak de l'Institut de Chimie Inorganique de Prague utilisant comme électrolyte le mélange $\text{NaClO}_4 + \text{DMSO} + \text{KO}_2$ semblent encourageants.

Afin de se placer dans des conditions quasi-stationnaires, il a été mis en évidence lors de cette étude galvanostatique que la valeur du courant devait rester faible ceci afin de limiter au maximum les phénomènes d'activation c'est-à-dire en d'autres termes de limiter au maximum le dégagement de l'oxygène. Ceci a imposé par voie de conséquence d'après la relation [1] des temps de polarisation importants (pour $I=2\mu\text{A} \Rightarrow t = 120$ jours pour le type d'électrodes utilisées dans ce travail). Ainsi, comme nous

l'avons précédemment mentionné, un compromis dans le choix de I_{ox} et du temps de polarisation doit être trouvé afin d'éviter toute dégradation. Ce phénomène de dégradation peut se traduire par des mécanismes de dissolution-précipitation pouvant conduire à l'apparition de composés amorphes ou cristallisés [32,41] en surface, par la destruction du contact ohmique, par la superposition au mécanisme étudié de phénomènes de jonction pouvant devenir prépondérants.

II-3-1-2-Choix du courant d'oxydation

Pour l'obtention de matériaux suroxygénés, compte tenu des temps de polarisation engendrés par des courants d'oxydation aussi faibles ($I = 2\mu A$), il est apparu intéressant de diminuer ces temps de polarisation et de ce fait augmenter les courants d'oxydation tout en contrôlant de façon quantitative la cinétique de la réaction (1). A la figure 4 ont été reportées les courbes chronopotentiométriques ($E = f(t)$) à diverses valeurs du courant d'oxydation ($2 \leq I_{ox} \leq 100\mu A$) dont le choix provient de l'étude de voltammétrie cyclique relative à des électrodes poreuses de $La_2CuO_{4+\delta}$ de densité proche de 65 %. Comme précédemment, la comparaison entre ces diverses courbes n'est possible qu'après avoir converti, à partir de la relation [1], le temps de polarisation en valeur du taux δ_{coul} d'espèces insérées de l'oxygène au sein du réseau hôte de La_2CuO_4 . A la figure 5, est rassemblé l'ensemble des résultats relatifs à cette étude.

Pour des courants supérieurs à $10\mu A$, le comportement observé s'écarte de façon importante de celui obtenu pour un état d'équilibre stationnaire ($E_{I=0\mu A}$). Dans ce cas, la surtension ($\Delta E = E - E_{I=0\mu A} > 200mV$) aux électrodes devient très importante (cf. Fig. 6). Ceci est dû au fait que le mécanisme d'activation relatif au dégagement de l'oxygène (cf. annexe C) se met en place rapidement à la surface de l'électrode. Ainsi pour des valeurs très faibles de δ , l'apparition d'un phénomène mixte ne permet plus de suivre par coulométrie l'état d'avancement de la réaction d'oxydation du composé.

En revanche, pour des courants relativement faibles ($I = 2\mu A$ et $I = 10\mu A$), le comportement observé reste proche de celui obtenu à l'équilibre ($E_{I=0}$) (cf. § II-3-1-1). La surtension reste faible tout au moins pour des valeurs de $\delta_{coul} < 0.08$ (cf. Fig. 3).

Dans les deux cas ($I = 2\mu A$ et $I = 10\mu A$), les valeurs de δ_{iodo} , déterminées par analyse chimique sont égales, aux erreurs expérimentales près, à δ_{coul} déterminé par

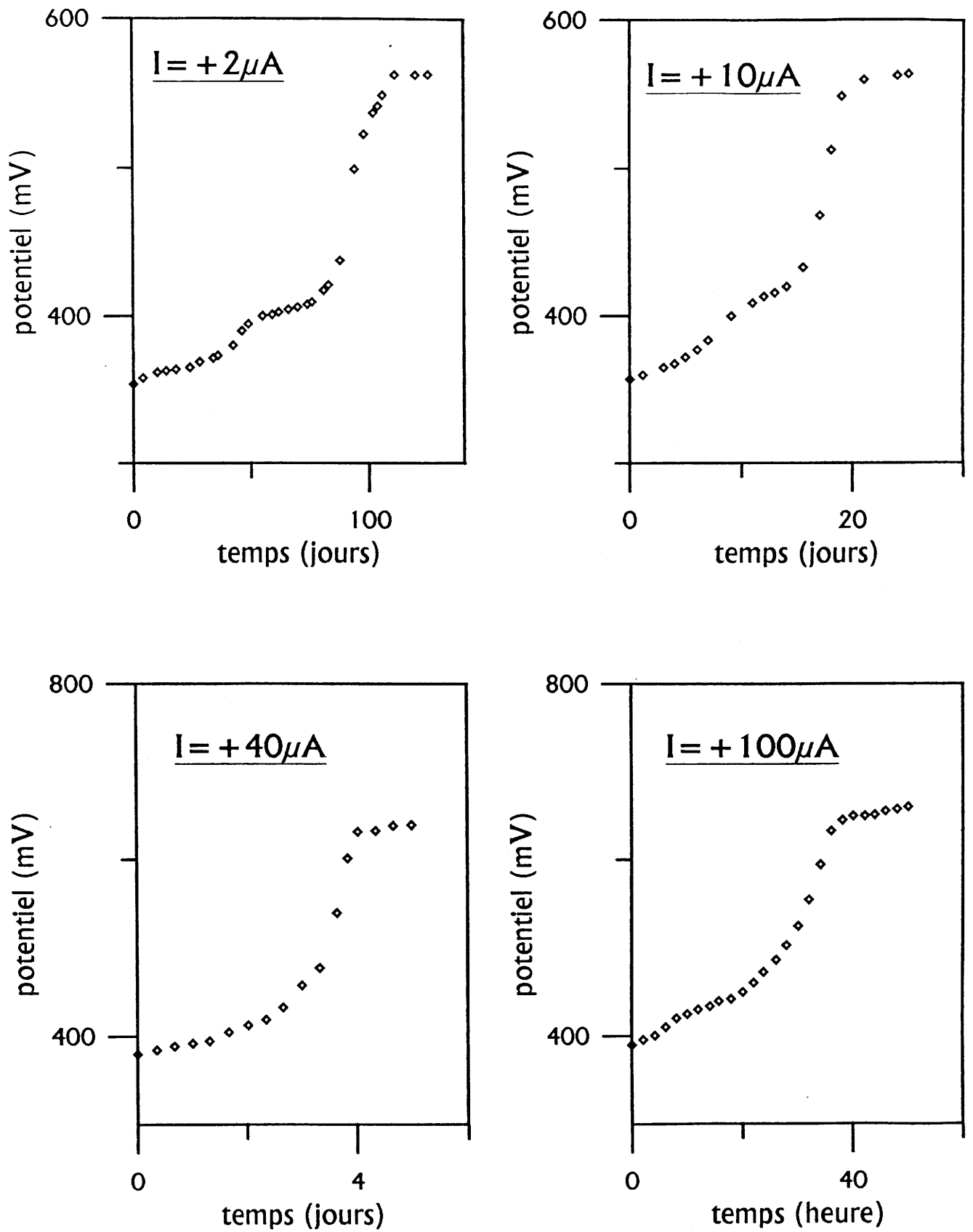


Fig. 4 : Courbes chronopotentiométriques obtenues pour divers courants d'oxydation ($I = 2\mu A$, $10\mu A$, $40\mu A$ et $100\mu A$) (électrode de départ $La_2CuO_{4.01}$).

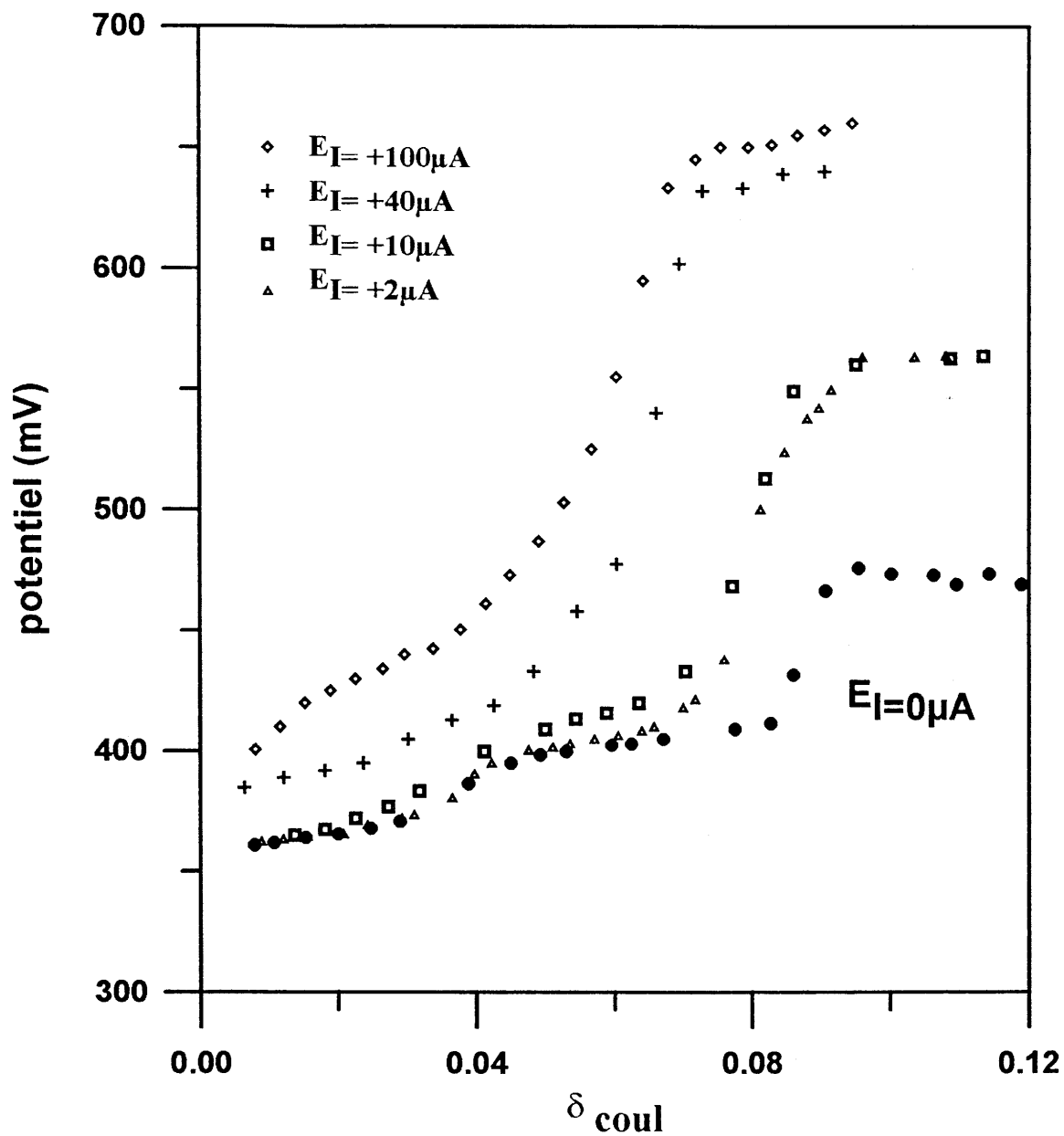


Fig. 5 : Evolution du potentiel d'électrode en fonction du taux d'oxygène surstoichiométrique déterminé par coulométrie d'après la relation [1] pour diverses valeurs du courant imposé ($I = 2, 10, 40$ et $100 \mu A$).

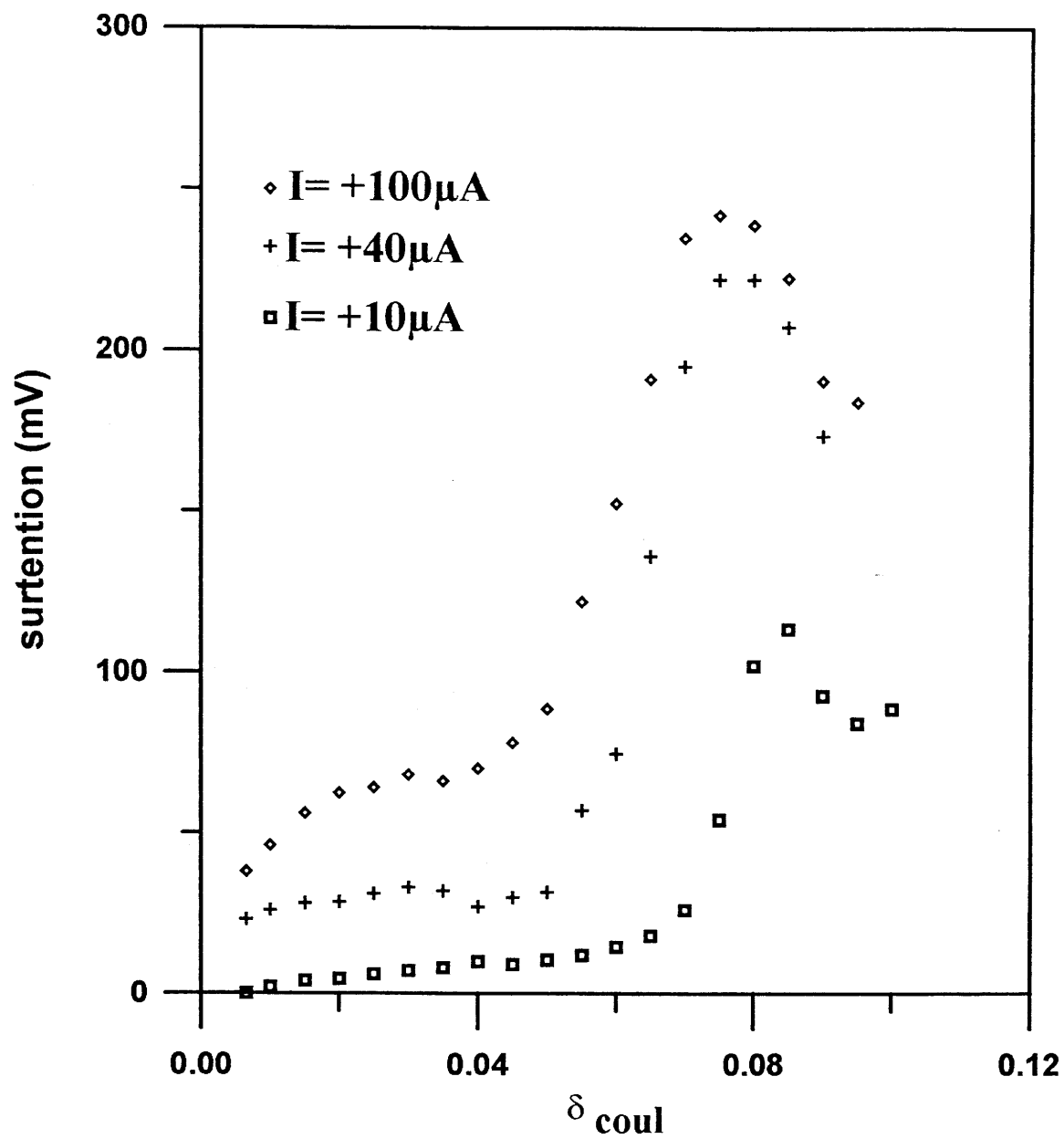


Fig. 6 : Evolution de la surtension à l'électrode en fonction du taux δ_{coul} d'oxygène surstoéchiométrique déterminé d'après la relation [1] pour divers courants d'oxydation ($I = 10, 40$ et $100 \mu\text{A}$).

la relation [1]. Ce sont celles reportées au tableau II. Il apparaît ainsi qu'il est possible de suivre par coulométrie l'intercalation de l'oxygène au sein de ces composés.

De ce fait, la valeur du courant I_{ox} d'oxydation devra être choisie entre $I=2\mu A$ et $10\mu A$ pour des céramiques telles que celles utilisées. Pour les raisons exposées précédemment, l'obtention par voie électrochimique en mode galvanostatique des diverses phases sera effectué avec un courant $I=10\mu A$, un temps de polarisation de l'ordre de 20 jours pour une électrode de masse 400mg.

II-3-2-Réduction galvanostatique des phases $La_2CuO_{4+\delta}$

Si le choix du courant d'oxydation + 10 μA résulte d'une étude préliminaire, il n'en est rien en ce qui concerne celui du courant de réduction. Celui-ci égal à -10 μA a été arbitrairement choisi comme l'opposé du courant d'oxydation précédemment retenu.

La figure 7 représente l'évolution du potentiel en fonction de $\Delta\delta$ déterminée par coulométrie réalisée sur une électrode de composition $La_2CuO_{4.01}$ parcourue par un courant I_{red} de réduction de -10 μA . La courbe potentiel- δ obtenue, se caractérise en réduction uniquement par une variation brutale de potentiel comprise entre 350 et -350 mV. Elle apparaît après deux jours de polarisation pour un δ_{coul} de 0.00. Au delà de ce saut de potentiel, le potentiel se stabilise autour de - 350 mV.

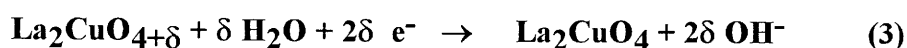
Le tableau 3 ci-dessous rassemble les valeurs de δ_{iodo} obtenues pour trois échantillons (A, B et C) préparés en mode galvanostatique pour des temps croissants de polarisation ainsi que les valeurs de δ_{coul} obtenue par coulométrie. La comparaison entre les taux δ_{iodo} et δ_{coul} rend compte aux erreurs expérimentales près qu' en deçà de la valeur de δ égale à zéro le processus qui se met en place à la surface de l'électrode n'est plus lié à la réduction du composé $La_2CuO_{4.01}$.

Echantillons	A	B	C
δ_{iodo}	0.01	-0.01	0.00
δ_{coul}	0.01	-0.00	-0.03
$\Delta\delta$	0.00	-0.01	-0.04

Tableau 3 : Valeurs de δ obtenues par analyse chimique (δ_{iodo}) et par coulométrie (δ_{coul}) de divers échantillons de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ soumis à un courant de réduction $I = -10\mu\text{A}$ pour des temps de polarisation croissants.

Des études électrochimiques complémentaires devraient permettre de préciser le type de phénomènes mis en jeu. Dans ces conditions les valeurs négatives de δ_{coul} n'ont aucune signification d'autant qu'à ce jour aucune sous-stoechiométrie en oxygène n'a été mise en évidence de façon tangible pour les composés La_2CuO_4 . L'analyse par diffraction des rayons X aussi bien que par microscopie électronique à transmission (cf. Chap. III), ne révèlent aucun changement structural notable. De plus, la valeur du pouvoir thermoélectrique du composé réduit C (cf. Tableau 3 ci-dessus) mesurée à température ambiante est largement positive $+700 \mu\text{V/K}$ et est caractéristique d'une faible concentration de porteurs p (trous d'électrons). Ceci rend très improbable la présence de cuivre monovalent au sein du composé et par conséquent l'existence d'une sous-stoechiométrie en oxygène qui aurait conduit à une valeur négative de α .

En revanche, la chute brutale de potentiel observée à la figure 7 correspond bien aux erreurs expérimentales près à la composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ ce qui en d'autres termes indique la possibilité en mode galvanostatique de suivre de façon quantitative la réaction de désintercalation de l'oxygène au sein du réseau hôte de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. La réaction globale de réduction de ce processus s'écrit:



Il est à remarquer que, contrairement à l'oxydation, le mécanisme de réduction dans le domaine de potentiels considéré ($350 \text{ mV} < E < -200 \text{ mV}$) ne semble pas être perturbé par d'autres réactions.

La possibilité de pouvoir contrôler de façon quantitative la désintercalation électrochimique de l'oxygène au sein de ces matériaux nous a conduit à envisager d'étudier la réduction du composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ obtenue sous polarisation anodique contrôlée ($I=+10\mu\text{A}$). Ainsi, ont été reportées, à la figure 8, les évolutions du potentiel

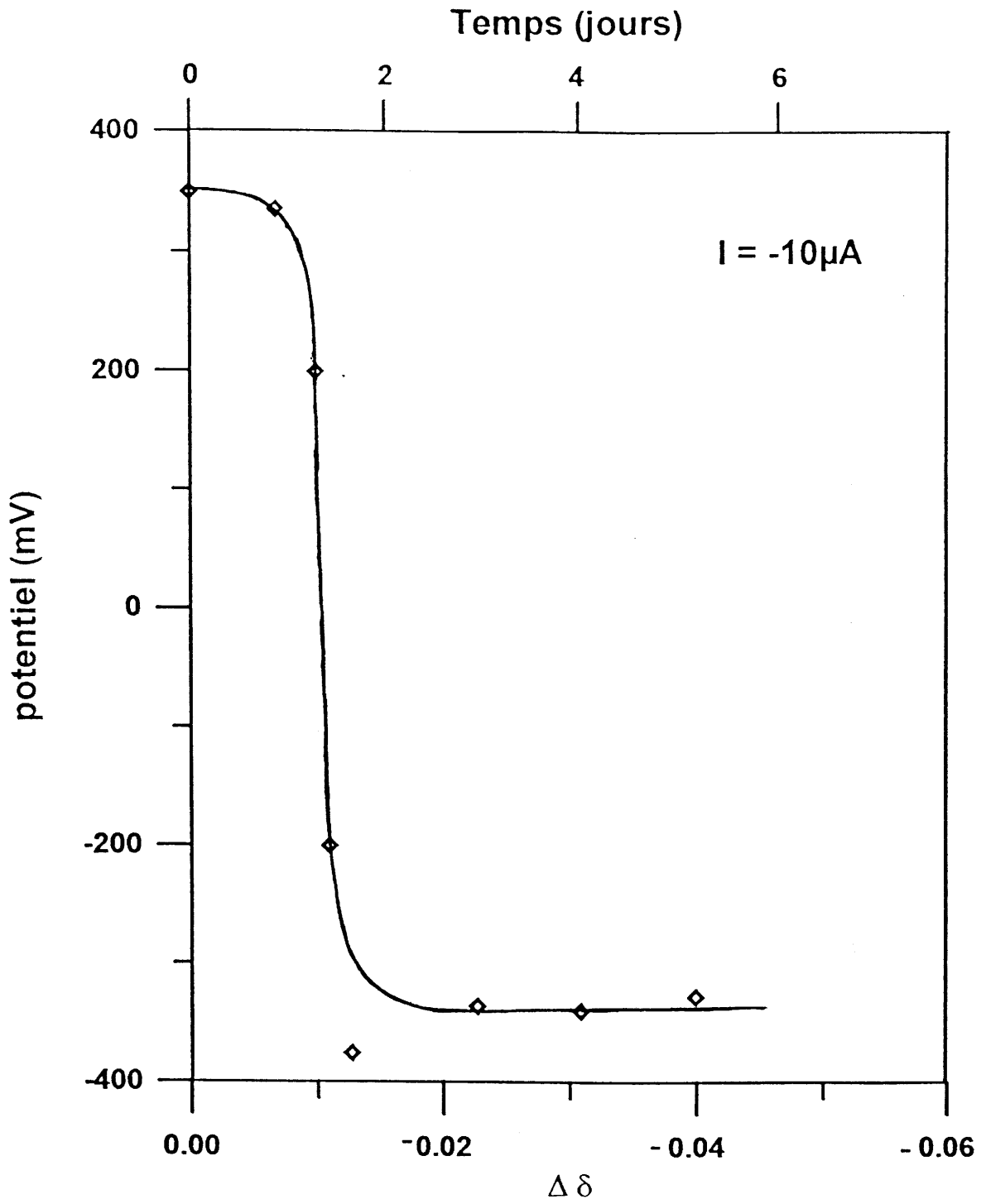


Fig. 7 : Courbe chronopotentiométrique obtenue pour un courant de réduction $I = -10 \mu\text{A}$ relative à la réduction de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$.

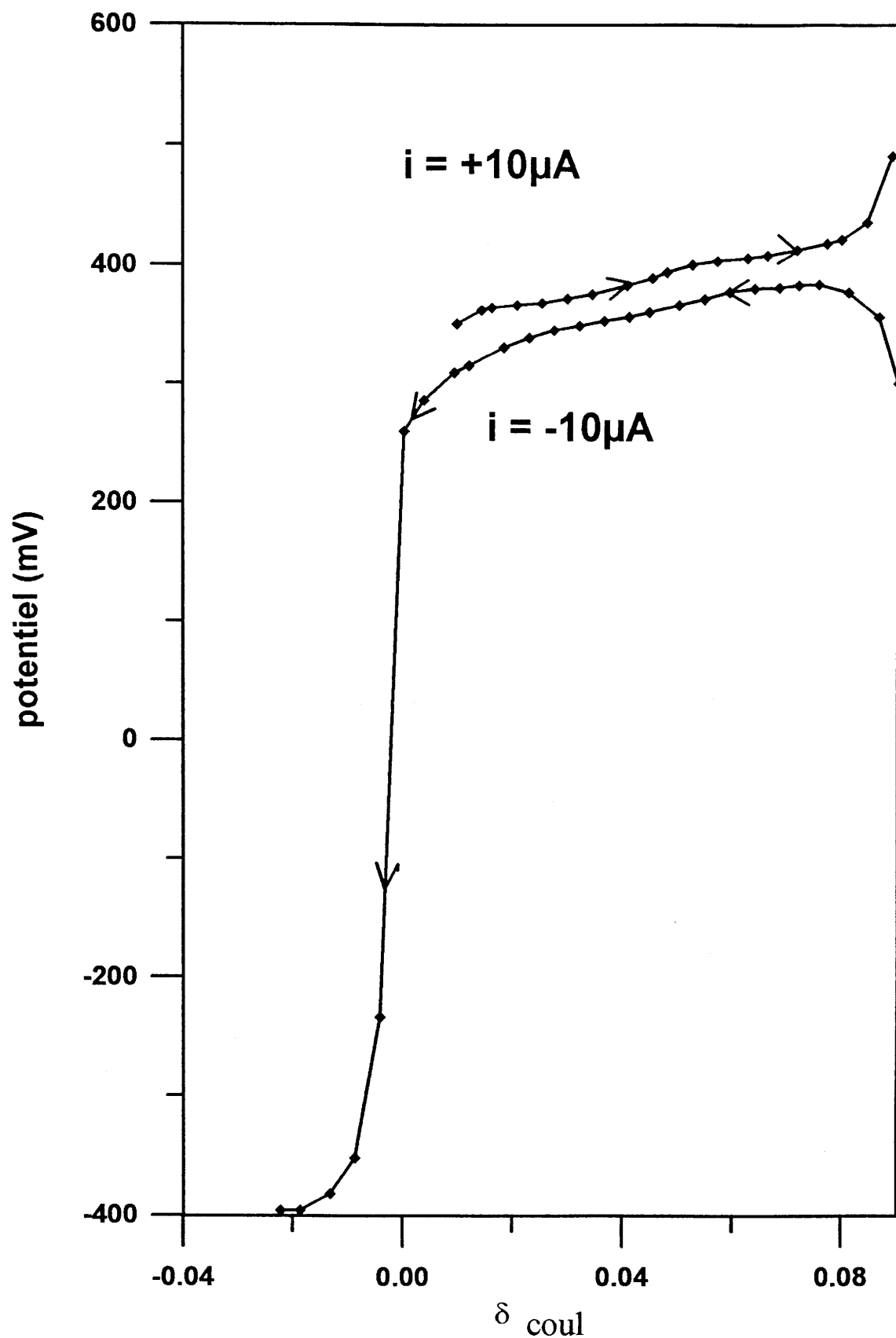


Fig. 8 : Evolution du potentiel d'électrode en fonction de δ déterminé par coulométrie pour un courant d'oxydation de $+10\mu\text{A}$ suivi d'un courant de réduction de $-10\mu\text{A}$. (inversion réalisée après 25 jours de polarisation positive)

en fonction de δ_{coul} relatives d'une part à un courant d'oxydation de $+10\mu\text{A}$ et, d'autre part, à un courant de réduction de $-10\mu\text{A}$ maintenus pendant un temps de polarisation de 25 jours (cf. § II-3-1-2). L'allure de la courbe relative à l'oxydation est similaire à celle décrite précédemment (cf. Fig. 4) et montre l'existence des deux phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$. Dès l'instant où le courant est inversé ($I = -10\mu\text{A}$), pour initier la réduction du composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$, une augmentation brutale du potentiel est observée. Celle-ci pourrait être due soit à des phénomènes faradiques classiques dans le cas de processus hors équilibre pour lesquels, sous courant imposé, l'évolution du potentiel en fonction du temps suit une loi exponentielle, soit à la réduction de l'oxygène moléculaire produit et adsorbé lors de l'oxydation du composé. Pour des valeurs de δ_{coul} , comprises entre 0.08 et 0.01, la courbe se caractérise par une diminution monotone du potentiel qui peut être attribuée à la réduction du composé. Autour de la valeur $\delta_{\text{coul}} = 0.045$ un accident de potentiel à peine discernable peut être observé en relation avec l'existence de la phase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$. En deçà de $\delta_{\text{coul}} = 0.01$, le comportement est identique à celui décrit précédemment avec une chute drastique du potentiel qui passe de $+300\text{ mV}$ à -400mV pour la composition $\delta_{\text{coul}} = 0$. Après réduction, la formulation du composé déterminée par dosage chimique est la suivante: $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$.

L'ensemble de ces résultats rend compte d'une part, de la réversibilité de la réaction d'oxydation pouvant être décrite par la réaction suivante:



et d'autre part, de la capacité à contrôler en mode galvanostatique l'état d'avancement de la réaction aussi bien en oxydation qu'en réduction, ceci constituant un méthode in situ de dosage de l'oxygène pour ce type de composé. De plus, on notera que, dans le cas de la réduction, il semble qu'aucune réaction parasite n'intervienne puisque la quantité d'oxygène désintercalé correspond à la quantité d'oxygène intercalé par oxydation électrochimique. De ce fait, il devient envisageable d'augmenter le courant de réduction de façon à réduire notablement le temps de réduction. Ainsi pour un courant de $-100\mu\text{A}$, celui-ci passerait de 25 jours à 2.5 jours. Une telle étude envisagée dans le cadre de la réduction de la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x < 1$) (cf. Chap. V) a été effectuée de façon à préciser les conditions expérimentales afin de définir le protocole de dosage.

Cette dernière expérience, qui rend compte d'un cycle d'intercalation-désintercalation, permet de confirmer l'étendue du domaine de compositions de

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, soit $\Delta\delta=0.09$, avec les limites $\delta=0$ et $\delta=0.09$. Dans ce domaine, la relation $\delta_{\text{coul}} = \delta_{\text{iodo}}$ est vérifiée (cf. Tableaux 2 et 3). En revanche, au delà de ces limites $|\delta_{\text{coul}}| \gg \delta_{\text{iodo}}$.

II-4-DETERMINATION DES CONDITIONS ELECTROCHIMIQUES EXPERIMENTALES RELATIVES A LA PREPARATION DES PHASES $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta=0, 0.04, 0.09$)

L'ensemble des résultats précédents a permis d'une part d'établir l'existence des phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$, $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ et d'autre part de préciser les conditions expérimentales permettant l'élaboration par voie électrochimique en mode galvanostatique ($I=\text{cte}$) en milieu KOH (1M) de ces diverses phases. Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des résultats pour une électrode poreuse de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ de type céramique de masse égale à 400 mg et d'une densité de 65%.

Composés	$\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$	$\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$	$\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$
Mode galvanostatique	$I_{\text{ox}} = -10\mu\text{A}$ $t \approx 2$ jours	$I_{\text{ox}} = +10\mu\text{A}$ $t \approx 7$ jours	$I_{\text{ox}} = +10\mu\text{A}$ $t \approx 18$ jours
Domaine d'existence de la phase	$-200\text{mV} \leq E \leq 300\text{mV}$	$370\text{mV} \leq E \leq 400\text{mV}$	$400\text{mV} \leq E \leq 470\text{mV}$
Mode potentiostatique	$E_{\text{ox}} \approx 0$ mV $t = 5$ jours	$E_{\text{ox}} \approx 390$ mV $t = 5$ jours	$E_{\text{ox}} \approx 430$ mV $t = 5$ jours

En mode galvanostatique la détermination du temps de polarisation a été réalisée à partir de la relation $t = (2.\Delta\delta.F.m) / (I_{\text{ox}}.M)$ dans laquelle la signification des divers paramètres a été donnée précédemment.

Cette étude galvanostatique a aussi permis, en établissant la courbe $E_{I=0\mu\text{A}} = f(\delta_{\text{coul}})$, de définir, dans des conditions proches de l'équilibre de l'électrode, les potentiels d'oxydation (E_{ox}) de chacune des trois phases, la valeur de E_{ox} pouvant être considérée approximativement comme le potentiel de demi vague ou d'équilibre de la phase étudiée. Ainsi, il apparaît maintenant possible de travailler en mode potentiostatique ($E_{\text{ox}} = \text{cte}$) avec des potentiels d'oxydation cette fois-ci déterminés dans

des conditions d'équilibre. Dans ce cas là, la détermination du temps de polarisation correspond au moment à partir duquel la valeur du courant I atteint la valeur du courant résiduel I_r relative au milieu électrolytique. Au delà de ce temps le phénomène d'oxydation ou de réduction n'a plus lieu au sein de l'électrode qui est alors considéré comme non modifiable dans les conditions électrochimiques expérimentales ainsi définies.

Selon la phase à préparer, le mode de polarisation, galvanostatique ou potentiostatique, peut conduire à des résultats différents même si en toute rigueur les deux peuvent être utilisés. Ainsi, pour les phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$, qui correspondent aux compositions limites du système $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, les électrodes respectives peuvent être considérées comme des électrodes non modifiables dans les conditions expérimentales utilisées. Dans ce cas, le mode galvanostatique a été utilisé puisque ce qui limite le phénomène d'oxydation ou de réduction est la composition en oxygène. En revanche dans le cas de la phase $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$, le mode potentiostatique a été préféré au mode galvanostatique. En effet en fixant la valeur du potentiel d'oxydation égale à celle du potentiel d'équilibre de la phase considérée, il est alors plus facile d'imposer une composition en oxygène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Wattiaux, J.C. Park, J.C. Grenier and M. Pouchard
C.R. Acad. Sci. Paris, 310(II), p 1047 (1990)
- [2] N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.C. Park, J-C. Grenier, L. Fournès et M. Pouchard
J. Phys. III France, p 1755-1764 (1991)
- [3] J.C. Park, A. Wattiaux, J-C. Grenier, K. Fröhlich, P. Dordor, M. Pouchard et P. Hagenmuller
Z. anorg. allg. Chem., 608, p 153-158 (1992)
- [4] A. Demourgues, A. Wattiaux, J-C. Grenier, M. Pouchard, J.L. Soubeyroux, J.M. Dance et P. Hagenmuller
J. Sol. state Chem., 105, p 458-468 (1993)
- [5] A. Wattiaux, L. Fournès, A. Demourgues, N. Bernaben, J-C. Grenier et M. Pouchard
Sol. State Comm., 77 (7), p 489 (1991)
- [6] P. Bezdicka, A. Wattiaux, J-C. Grenier, M. Pouchard et P. hagenmuller
Z. anorg. allg. Chem., 619, p 7-12 (1993)
- [7] A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J-C. Grenier, P. Gravereau et M. Pouchard
J. Sol. State Chem., 106, p 330-338 (1993)
- [8] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.R. Richards et D.G. Hinks
Phys. Rev. B 40 , p 2187 (1989)
- [9] T. Freltoft, D.J. Buttrey, G. Aeppli, D. Valkin et G. Shirane
Phys. Rev. B 44 (10), p 5046 (1991)
- [10] P. Rudolf, W. Paulus et R. Schöllhorn
Adv. Mat. 3 (9), p 438-440 (1991)
- [11] R.D. Sanchez, R.M. Torresi, C. Rettori, S. Oseroff et Z. Fisk
Electrochem. Acta, 40 (2), p 209-212 (1995)
- [12] P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, A.J. Schultz, B.A. Hunter, J.L. Wagner, F.C. Chou et D.C. Johnston
Phys. Rev. B, 48 (1), p 499-510 (1993)
- [13] M. Strongin, S.L. Qiu, J. Chen, C.L. Lin et E.M. Mc Carron
Phys. Rev. B 41, p 7238 (1990)
- [14] J. Zhou, S. Sinha et J.B. goodenough
Phys. Rev. B 39, p 12331 (1989)

- [15] J.C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau and M. Pouchard
Physica C 202, p 209 (1992)
- [16] J.C. Park
Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 535
Université de Bordeaux I, 1990
- [17] J. Ryder, P.A. Midgley, R. Exley, R.J. Beynon, D.L. Yates, L. Afalfiz and J.A. Wilson
Physica C 173, p 9-24 (1991)
- [18] P.C. Hammel, A.P. Reyes, E.T. Ahrens, D.D. Mac Laughlin, J.D. Thompson, Z. Fisk, P.C. Canfield, S-W. Cheong et J.E. Schirber
Physica B, 199-200, p 235-238 (1994)
- [19] P.G. Radaelli, J. D. Jorgensen, R. Kleb, B. A. Hunter, F. C. Chou et D. C. Johnston
Phys. Rev. B, 49 (9), p 6239-6245 (1994)
- [20] W. Paulus, G. Heger, P. Rudolf et R. Schollhorn
Physica C, 235-240, p 861-862 (1994).
- [21] R. Suryanarayanan, O. Gorochov, M.S.R. Rao, L. Ouhammou, W. Paulus et G. Heger
Supercond. Sci. Technol., 5, p 82-84 (1992).
- [22] F.C. Chou, J.H. Cho et D.C. Johnston
Physica C, 197, p 303 (1992)
- [23] N. Casan-Pastor, P. Gomez-Romero, A. Fuertes, J.M. Navarro, M.J. Sanchis et S. Ondono
Physica C, 216, p 478-490 (1993)
- [24] M.K. Crawford, R.L. Harlow, E.M. Mc Carron, N. Herron, W.E. Farneth, W.J. Donahue, B.A. Parkinson et J. Schirber
J. Phys. Chem. Solids, 56(10), p 1459-1469 (1995).
- [25] I. Yazdi, S. Bhavaraju, J.D. Dicarolo, D.P. Scarfe et A.J. Jacobson
Chem. mater., 6, p 2078-2084 (1994)
- [26] , S. Bhavaraju, J.D. Dicarolo, D.P. Scarfe, I. Yazdi et A.J. Jacobson
Mater., 6, p 2172-2176 (1994)
- [27] J.F. Dicarolo, I. Yazdi, S. Bhavaraju et A. Jacobson
Chem. Mater., 5, p 1692-1693 (1993)
- [28] R. Suryanarayanan, O. Gorochov, M.S.R. Rao, L. Ouhammou, W. Paulus et G. Heger
Physica C, 185-189, p 573-574 (1991)

- [29] J-C. Grenier, F. Arrouy, J-P. Locquet, C. Monroux, M. Pouchard, A. Villesuzanne et A. Wattiaux
 Proceedings of the second international workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors" E. Sigmund and K.A. Müller (Eds.)
 September 4-10 (1993), Cottbus, Germany
- [30] N. Lagueyte
 Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 699
 Université de Bordeaux I, 1992
- [31] F. Arrouy
 Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 779
 Université de Bordeaux I, 1992
- [32] P. Bezdicka
 Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 988
 Université de Bordeaux I, 1993
- [33] A. Demourgues
 Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 817
 Université de Bordeaux I, 1992
- [34] H.M. Carapuça, M.I. Da Silva Pereira et F.M.A. Da Costa
 Mat. Res. Bull., 25, p 1183 (1990)
- [35] T. Kudo, H. Obayashi et M. yoshida
 J. Electrochem. Soc., 131, p 290 (1984)
- [36] S. Trasatti
 Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A, 261
 Elsevier, New York, 1980
- [37] J'O.M. Bockris et T. Otagawa
 J. Electrochem. Soc., 131, p 290 (1984)
- [38] J-C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J.C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau et M. Pouchard
 Physica C, 173, p 139, (1991)
- [39] S-H. Chang
 Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 365
 Université de Bordeaux I, 1989
- [40] A. Rougier
 Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 1320
 Université de Bordeaux I, 1995
- [41] J-C. Park, A. Wattiaux, J-C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagemmuller
 Eur. J. Solis State Inorg. Chem., 29, p 361-370 (1992)

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET PHYSIQUES DES COMPOSES $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0, 0.04, 0.09$)

III-CARACTERISATIONS STRUCTURALES ET PHYSIQUES DES COMPOSES $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0, 0.04, 0.09$)

III-1-ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Le résultat de l'affinement des paramètres cristallins et du volume de maille des trois phases mises en évidence dans le chapitre précédent est reporté dans le tableau suivant :

Compositions	a (Å) ± 0.002	b (Å) ± 0.002	c (Å) ± 0.005	Volume (Å ³) ± 0.5	Groupe Spatial
$\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$	5.359	5.409	13.147	381.1	Bmab
$\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$	5.366	5.386	13.209	381.7	Fmmm
$\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$	5.336	5.417	13.219	382.1	Fmmm

La figure 1 représente l'évolution des paramètres cristallins de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène obtenue à partir d'une série d'échantillons traités en mode potentiostatique (450 mV) [1] à laquelle ont été rajoutés les valeurs des paramètres cristallins des trois phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0, 0.04, 0.09$) obtenues par mode galvanostatique dans ce travail. Ces valeurs corroborent assez bien celles obtenues pour les phases homologues traitées en mode potentiostatique.

Les résultats relatifs aux travaux de N. Lagueyte et al. ont montré que, lorsque δ augmentait, le matériau de départ voyait, dans un premier temps jusqu'à une composition proche de $\delta=0.05$, ses paramètres a et b tendre vers une valeur commune jamais atteinte et c augmenter. Pour des taux de surstoéchiométrie en oxygène plus importants ($0.05 < \delta < 0.09$), la divergence entre a et b réapparaissait alors que le paramètre c demeurait quant à lui constant (cf. Fig. 1). Ces modifications structurales sont de plus associées à un changement remarquable des propriétés électroniques du matériau (passage d'un comportement semi-conducteur $0 \rightarrow 0.05$ à un comportement métallique $0.05 \rightarrow 0.09$). De ce fait, les trois phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta = 0, 0.04, 0.09$), de part leur composition respective et leurs paramètres de maille correspondants, semblent bien illustrer les limites des deux domaines de composition pour lesquels s'opère un changement à la fois structural et électronique important induit par l'augmentation de δ .

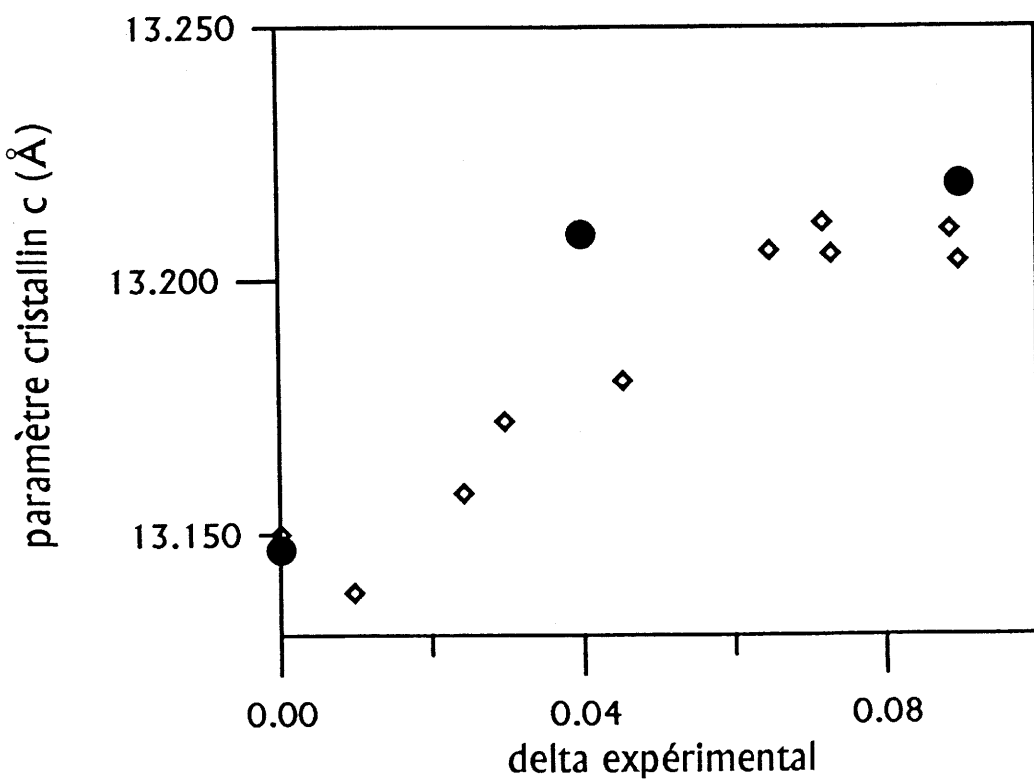
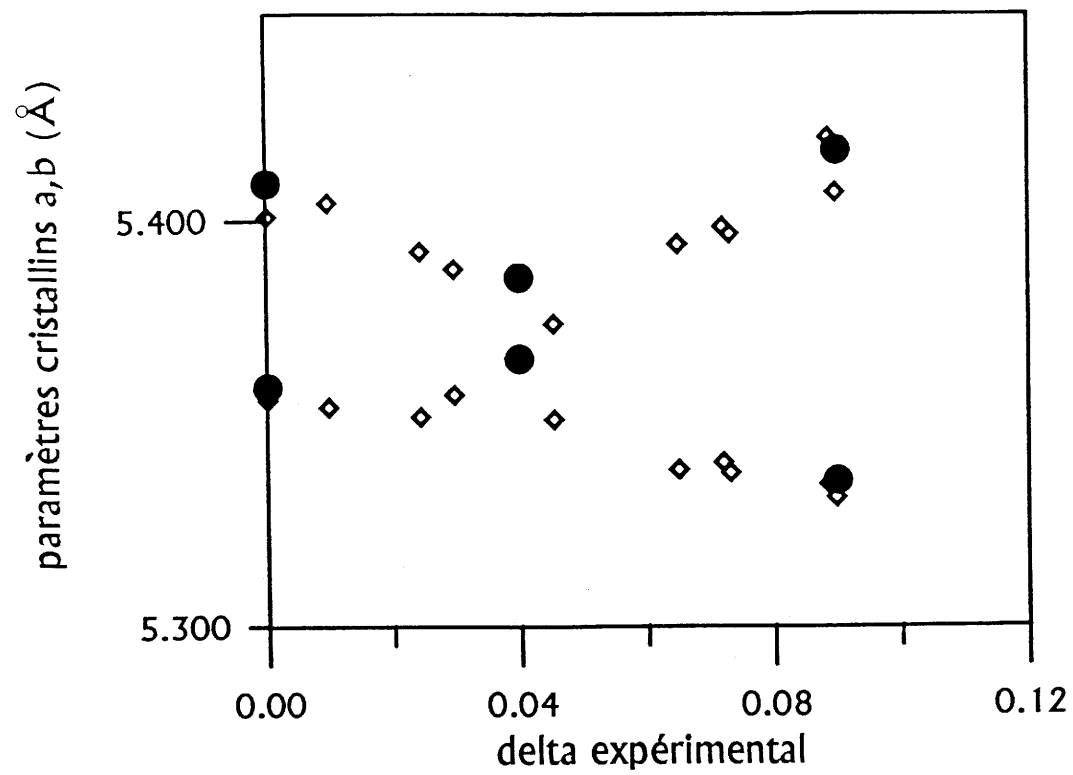


Fig. 1 : Evolution des paramètres cristallins (a, b, c) de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction de δ .

◇ mode potentiostatique

● mode galvanostatique

De nombreux auteurs ont tenté, à partir d'études menées par diffraction des rayons X ou de neutrons, de déterminer l'ordre de l'oxygène additionnel. A ce jour, des divergences existent en particulier concernant les groupes spatiaux avancés : Bmab [1,2], Fmmm [3], "Fmmm+surstructures" [4]. Cependant, les raies qui seraient susceptibles de différencier les groupe Bmab et Fmmm, sont de faible intensité, de même que les pics qui pourraient être attribués à des surstructures. Nous avons donc envisagé, plutôt que de reprendre une étude par diffraction des rayons X, de caractériser nos matériaux par Microscopie Electronique à Transmission afin de déterminer la symétrie et le groupe spatial de chacune de ces phases (cf. § III-3).

III-2-MESURES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES

La figure 2 représente l'évolution en $1/T$ du logarithme de la conductivité électrique du composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4,00}$: elle est caractéristique d'un comportement semi-conducteur. La conductivité de $\text{La}_2\text{CuO}_{4,00}$ suit une loi de type Arrhénius dans toute la gamme de température étudiée ($100 < T < 300$ K), $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ avec une faible valeur de l'énergie d'activation $E_a = 0.04$ eV.

Le schéma de bandes couramment adopté pour La_2CuO_4 est représenté à la figure ci-dessous [5]. Il est typique d'un isolant antiferromagnétique, dit de "Mott-Hubbard".

On peut cependant noter :

- du fait de la forte distorsion de la structure associée à un "étirement" de l'octaèdre (CuO_6), la bande σ_{z^2} est stabilisée par rapport à la bande $\sigma_{x^2-y^2}$ qui éclate en deux sous-bandes de Hubbard séparées par une énergie U (répulsion coulombienne intra-atomique valant environ 5 eV).

- les calculs de structure de bande [6] et les mesures spectroscopiques [7] suggèrent que dans ce type de composé la plus haute bande occupée est la bande π_{xy}^* issue majoritairement des orbitales 2p de l'oxygène, le gap mesuré d'environ 2 eV étant alors un gap de transfert de charge.

Confirmant les mesures antérieures de N. Lagueyte, la valeur du pouvoir thermoélectrique est de $+ 700 \mu\text{V.K}^{-1}$ et constante dans la gamme de température considérée. Ceci suggère que le nombre de porteurs ne varie pas avec la température et

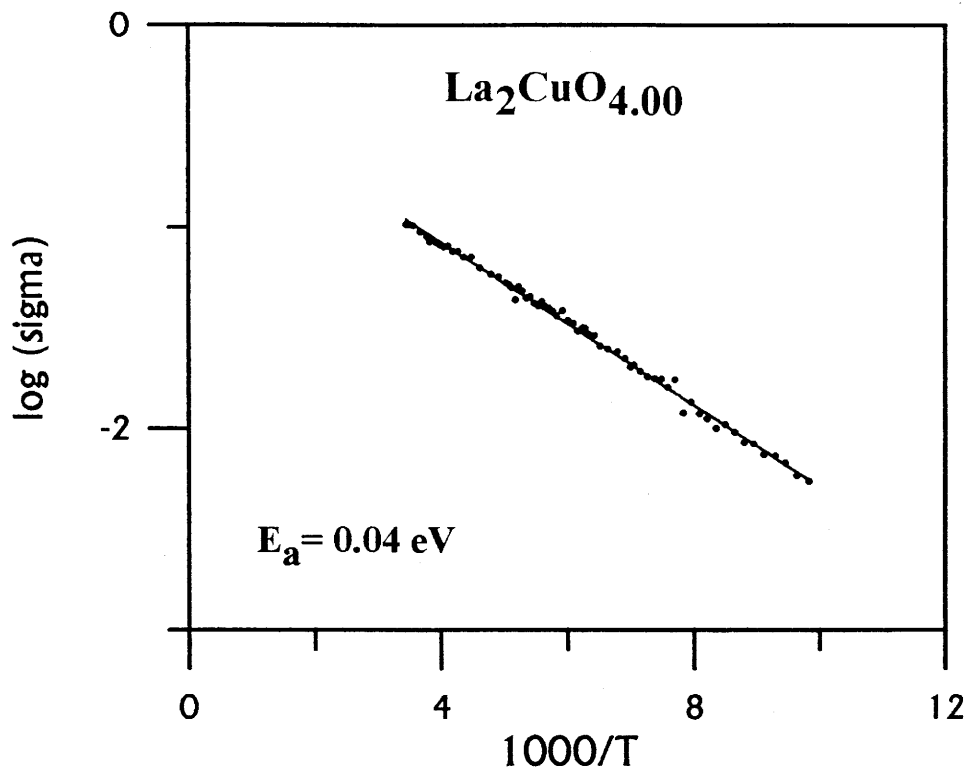
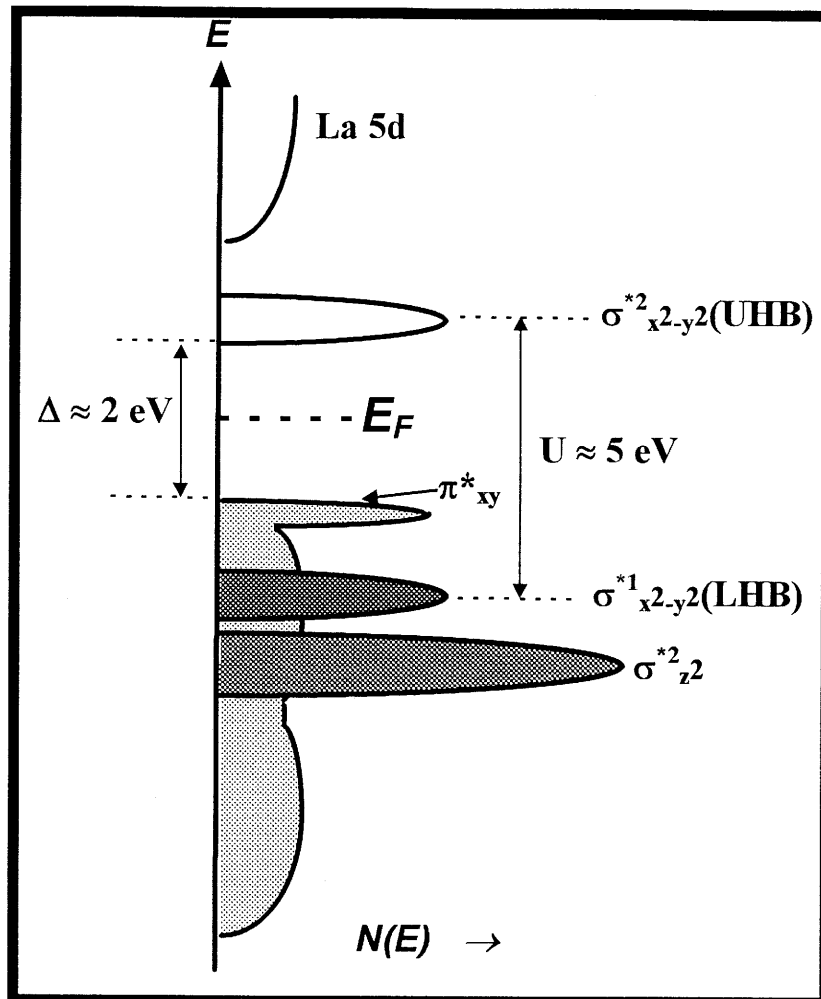


Fig. 2 : Evolution en $1/T$ du logarithme de la conductivité électrique du composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$.



que l'activation thermique de σ traduit un mécanisme de hopping. Un calcul simple ¹ donne un nombre de porteurs assez faible, environ $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$, ce qui conduit à une mobilité d'environ $0.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V/s}$, valeur relativement importante pour un mécanisme de conduction par saut.

Une interprétation de ces résultats consiste à dire que les porteurs de type p sont des trous créés en haut de la bande π^*_{xy} de l'oxygène. Ces porteurs sont peu piégés (compte tenu de la valeur faible de ΔE) par les défauts qui leur donnent naissance (probablement de l'oxygène excédentaire résiduel).

La figure 3 rassemble l'évolution thermique de la résistivité électrique des phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$. L'examen de ces deux courbes de résistivité, du moins

¹ Ce calcul est fait en appliquant la formule de Heikes, $\alpha = (k/e) \cdot \ln(1-c)/c$, $c = n/N$ où n est le nombre de porteurs et N le nombre de sites disponibles.

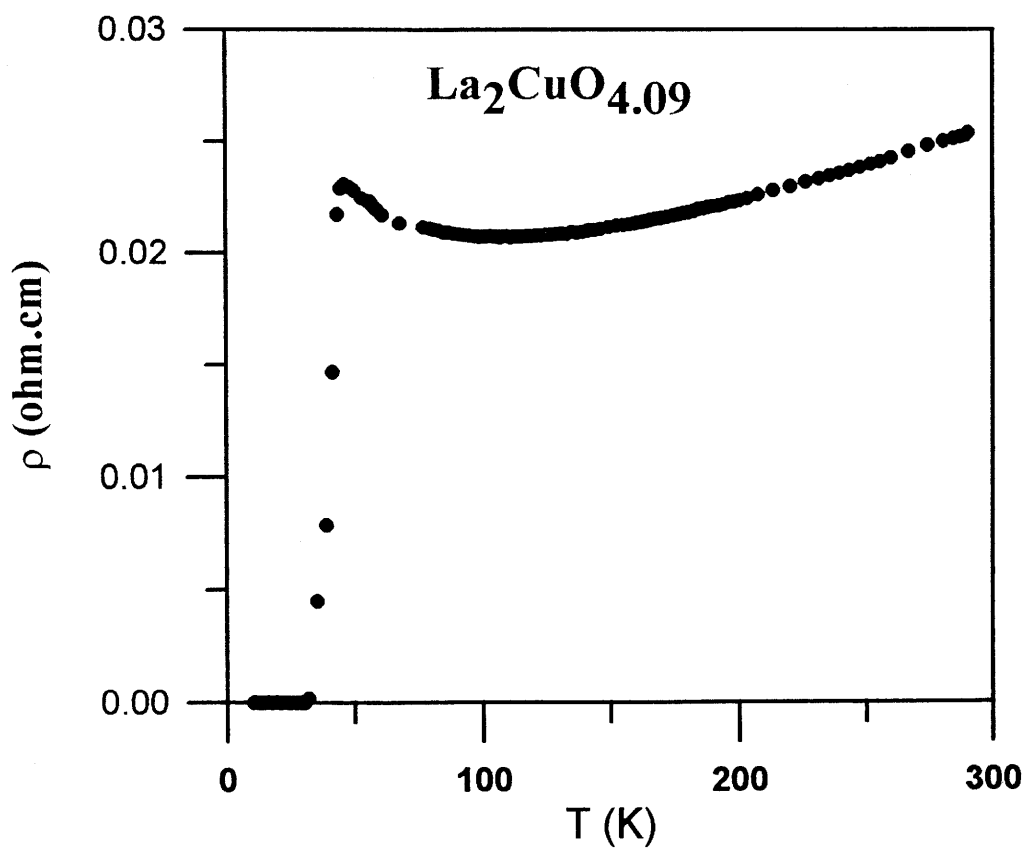
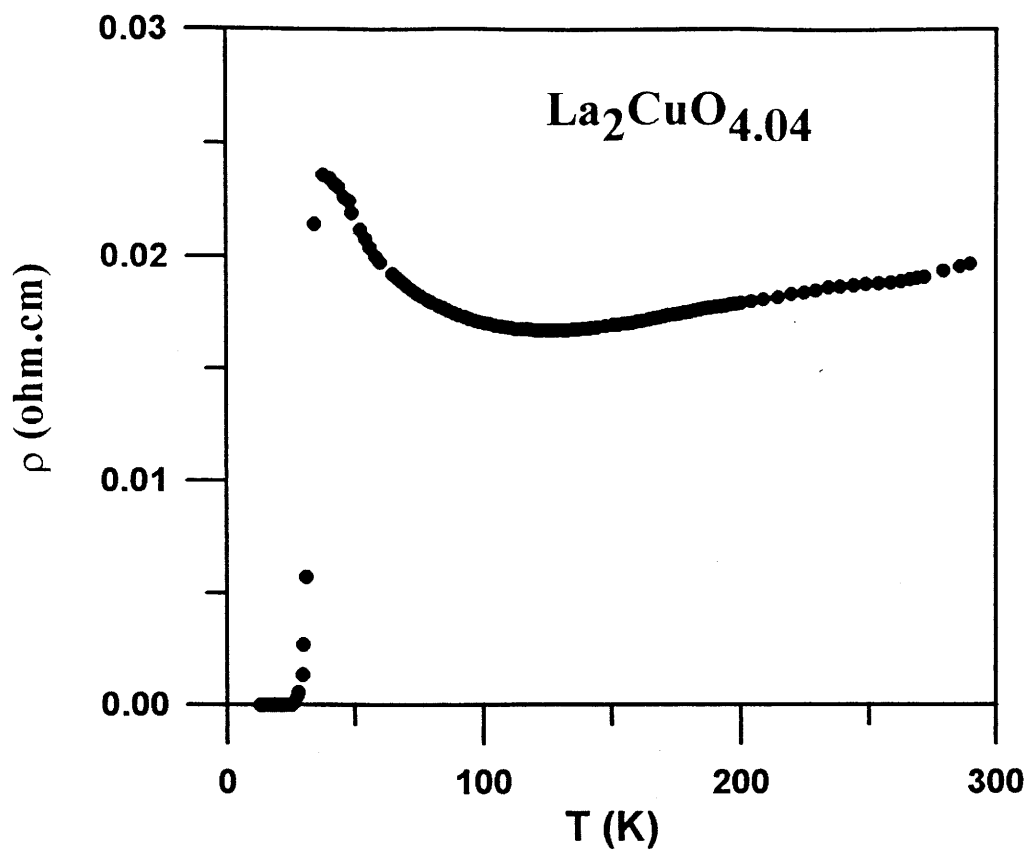


Fig. 3 : Evolution thermique de la résistivité électrique des composés $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$.

dans le domaine de température $120 \leq T \leq 300$ K, montre un comportement de type métallique. En deçà de 100 K, le comportement devient complexe puisqu'on observe une remontée de la résistivité suivie d'une chute brutale de celle-ci autour de 50 K menant à un comportement de type supraconducteur en deçà de 32 K. Ce type de comportement, observé juste avant la transition supraconductrice pour les deux compositions étudiées, peut être attribué à l'apparition de fluctuations de charges dans l'état normal comme l'a suggéré J.B. Goodenough dans le système $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [5].

Toutefois, il est nécessaire de rappeler que ce phénomène ne s'observe pas ou quasiment pas dans le cas de matériaux monocristallins (couches minces, monocristaux, cf. Chap. IV) Pour expliquer ceci, nous ne pouvons donc pas écarter une possible influence de la morphologie des échantillons à laquelle toute mesure de conductivité électrique est sensible. Ainsi, nos matériaux étant très poreux (compacité de l'ordre de 60-65%), nous avons préféré caractériser ces deux phases par des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température.

La figure 4 rassemble, pour les composés $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$, d'une part, l'évolution thermique (5K \rightarrow 60K) de la susceptibilité magnétique sous un champ constant de 50 gauss après avoir refroidi l'échantillon sous champ nul (ZFC) et d'autre part, l'évolution thermique (60K \rightarrow 5K) de la susceptibilité magnétique sous ce même champ (FC). Ces courbes sont caractéristiques d'une supraconductivité de coeur. Le composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ devient diamagnétique en deçà de 32 K tandis que le composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ le devient en deçà de 44 K. On notera qu'une seule transition est observée pour chacun de ces composés.

L'ensemble de ces mesures révèlent toute la difficulté et les précautions à prendre pour caractériser des échantillons sous forme de céramique poreuse par mesure de conductivité électrique.

Ces résultats confirment l'existence, dans le système $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, de deux phases distinctes, supraconductrices avec des températures de transition de 32 K et 44 K, respectivement. Ce résultat soupçonné lors de travaux antérieurs du groupe, a aussi été largement confirmé par d'autres auteurs [3,8,9] pendant l'achèvement de ce travail.

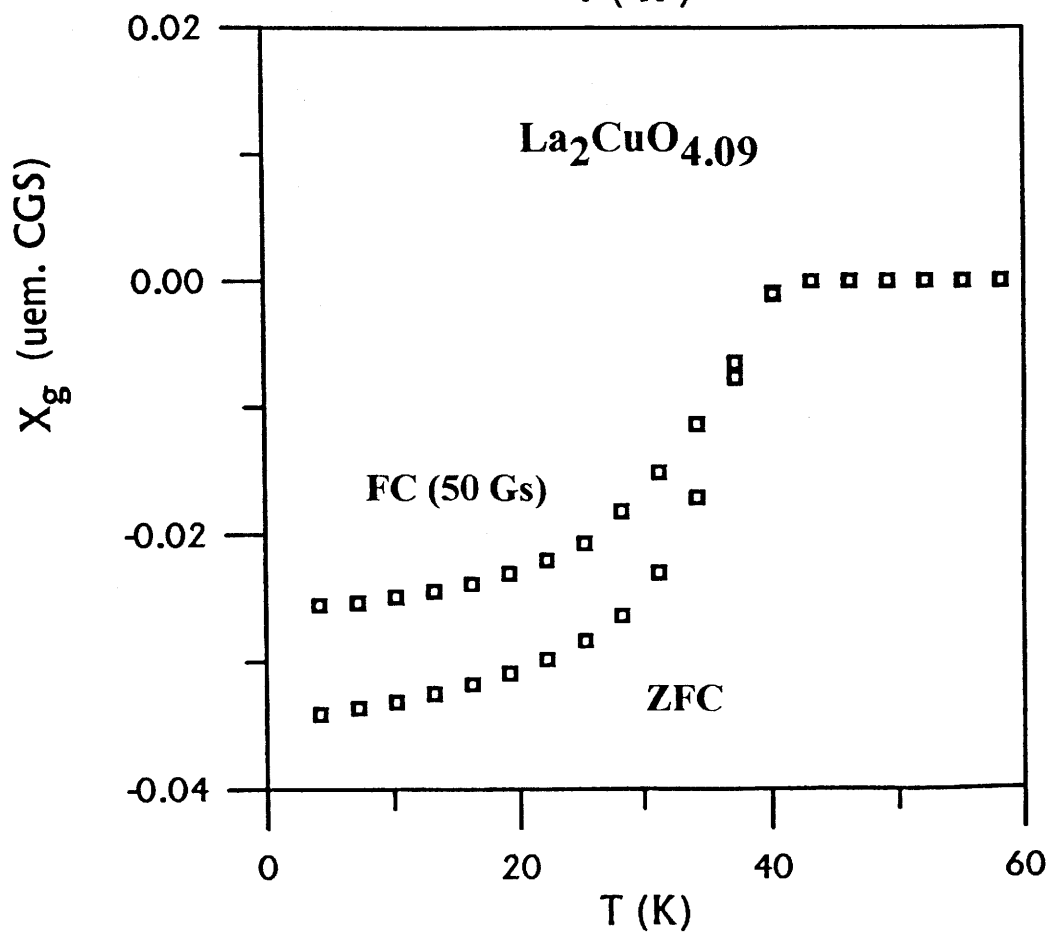
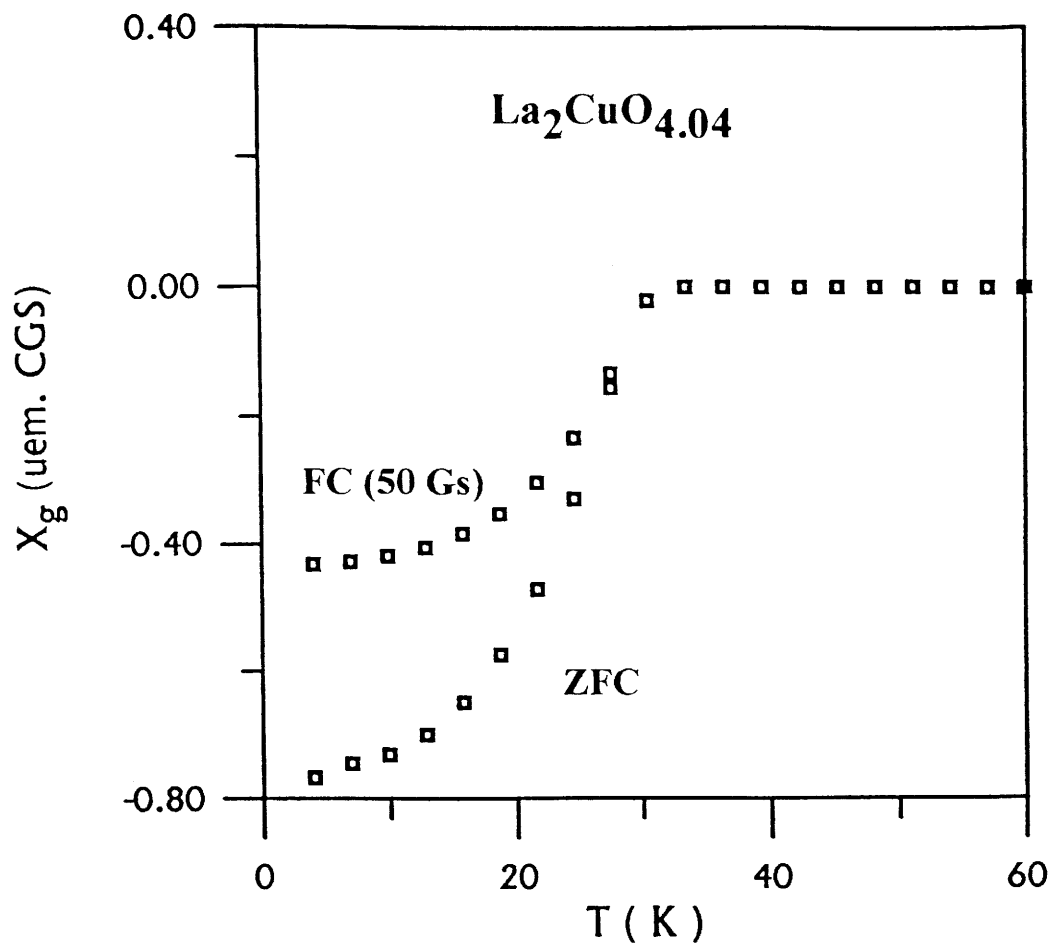


Fig. 4 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique mesurée sous un champs de 50 gauss des composés $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$.

III-3-ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

L'étude menée précédemment a permis de mettre en évidence l'existence, de deux phases que nous appellerons : (α), $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ et (β), $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$, surstoéchiométriques en oxygène pour lesquelles les compositions, les propriétés électriques, les paramètres structuraux ainsi que les conditions électrochimiques d'obtention ont été déterminés.

Les travaux antérieurs relatifs au matériau de départ réalisés par microscopie électronique à transmission ont montré que les conditions d'extinction déduites des clichés de diffraction expérimentaux, étaient caractéristiques du groupe d'espace Bmab en accord avec les travaux réalisés par diffraction des rayons X [1]. Les investigations menées par N. Lagueyte et al. sur la phase suroxygénée $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$, obtenue après polarisation électrochimique à 450 mV pendant plusieurs jours, ont révélé d'une part, la présence de toutes les taches (00l)*, ce qui écartait l'hypothèse d'une indexation dans les groupes d'espace Bmab ou Fmmm et d'autre part, la présence de taches satellites autour des taches principales qui a été attribuée à "l'ordonnement" de l'oxygène additionnel [10]. La présence de telles taches de surstructures a aussi été mentionnée par E. Takayama-Muromachi et al. sur des échantillons de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ oxydés chimiquement dans une solution aqueuse de KMnO_4 [11] et par F. Weill et al. sur le composé oxyfluoré $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+\delta}$ [12].

Suite à ces travaux préliminaires, nous avons décidé de poursuivre les investigations sur les phases α et β de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

Sauf indication de notre part, nous avons utilisé pour les observations de microscopie électronique, un porte-échantillon cryogénique refroidi par de l'azote liquide. Ceci a permis d'obtenir des clichés de diffraction d'échantillons dont la température est voisine de 100 K. L'utilisation de ce porte-échantillon "basse température" se justifie par le fait que le faisceau électronique à la fois réducteur et énergétique entraîne généralement une réduction du matériau lorsque celui-ci est observé avec un porte-échantillon usuel. C'est aussi pour cette raison que les cristallites sont déposées sur une grille de cuivre. Par ailleurs, ce porte-échantillon permet de faire varier la température de 100 K à 350 K et d'observer tout changement structural pouvant apparaître dans cette gamme de température et qui a déjà été mis en évidence autour de

250 K par diffraction de neutrons ou de rayon X, mesure de conductivité électrique ou encore par résonance magnétique nucléaire.

III-3-1-Observations sur des cristallites de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ (produit de départ)

Il est important de rappeler que la précision de la détermination des distances réticulaires par diffraction électronique est bien moindre que par diffraction des rayons X ou des neutrons. Cela signifie concrètement que le caractère orthorhombique insuffisamment marqué de la maille cristalline de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($a/b = 0.992$) ne permet pas de distinguer métriquement la direction a^* de b^* .

Les clichés A, B et C de la figure 5 sont typiquement représentatifs des axes de zone $[\bar{1}00]$, $[\bar{3}10]$ et $[\bar{1}10]$. Ces plans du réseau réciproque mettent en évidence des taches qui s'indexent dans un groupe de symétrie orthorhombique dont le mode de réseau est B. Toutefois, en raison de l'absence du plan d'axe de zone $[010]$, ces trois clichés ne permettent pas de confirmer sans ambiguïté le groupe d'espace $Bmab$ déterminé à partir du diffractogramme de rayon X. Il convient donc de dire que le groupe d'espace $Bmab$ est un groupe possible qui, compte tenu des travaux antérieurs réalisés par C. Chaillout et al [2] semble être le groupe d'espace le plus probable.

Les figures 6 et 7 représentent certains plans caractéristiques du réseau réciproque, construits à partir du groupe d'espace $Bmab$ en considérant d'une part, les taches respectant les conditions d'existence (\bullet) et d'autre part, les taches supplémentaires qui peuvent apparaître par double diffraction (+).

Les clichés théoriques G' , F' et D' sont identiques en tout point aux clichés expérimentaux A, B et C. Notons cependant que certaines taches selon l'axe b^* ne peuvent s'expliquer que par double diffraction (cf. Cliché A Fig. 5). En revanche, l'examen des clichés théoriques C' et E' et des conditions d'existence relatives au groupe d'espace $Bmab$ permettent de différencier les clichés correspondant aux plans du réseau réciproque dont les axes de zone sont $[\bar{1}20]$ et $[\bar{2}10]$. Ainsi, est-il possible de distinguer sur une série de clichés successifs obtenus en tournant autour de l'axe c^* le plan défini par les vecteurs $(\bar{u},v,w)^*$ et \bar{c}^* du plan défini par $(\bar{v},u,w)^*$ et \bar{c}^* . L'indexation de toutes les taches observées peut alors être réalisée sur chacun des clichés de cette série et l'axe de zone $[\bar{u}v0]$ ou $[\bar{v}u0]$ déterminé sans ambiguïté. De même, il est possible de différencier l'axe de zone $[\bar{u}00]$ de $[0u0]$ et de ce fait la direction a^* de b^* dans le plan

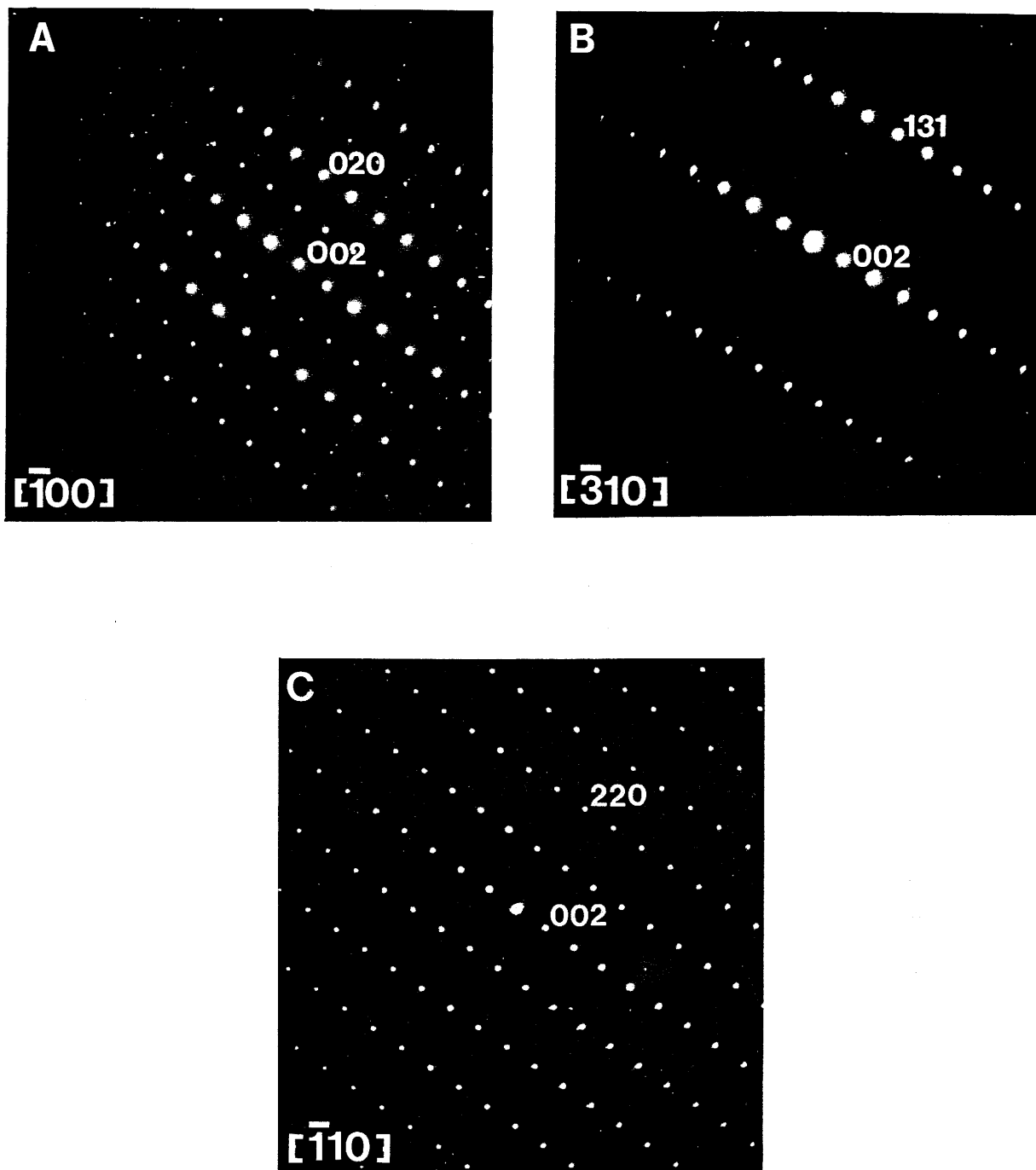


Fig. 5 : Clichés de diffraction électronique d'un cristal de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ (produit de départ).

Règles d'existence relatives au groupe d'espace Bmab (No. 64) :

$h\ k\ l$	$h+l=2n$
$0\ k\ l$	$l=2n$
$h\ 0\ l$	$h,l=2n$
$h\ k\ 0$	$h,k=2n$
$h\ 0\ 0$	$h=2n$
$0\ k\ 0$	$k=2n$
$0\ 0\ l$	$l=2n$

(•) taches respectant les condition d'existence.
 (+) taches supplémentaires pouvant apparaître par double diffraction.

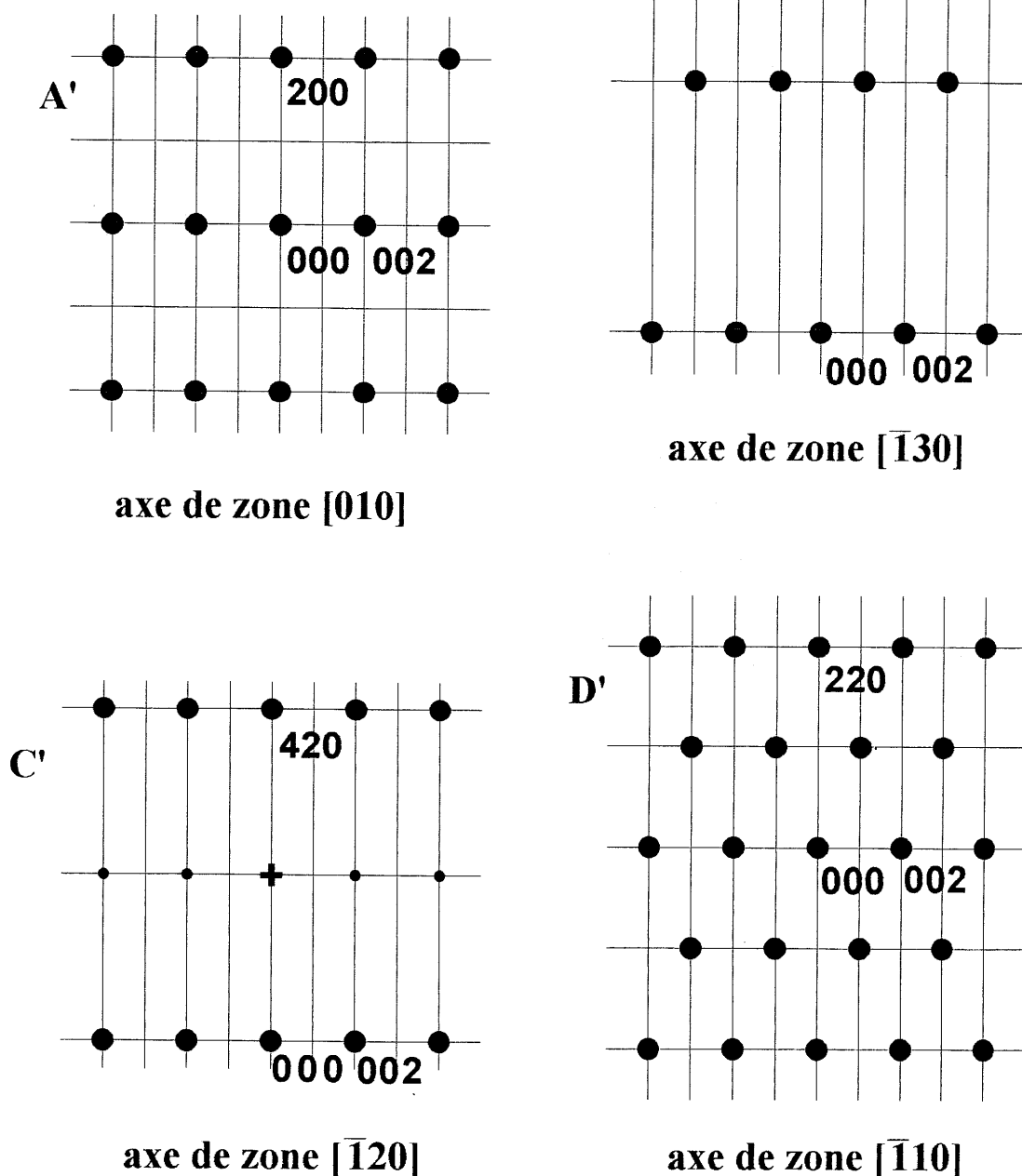


Fig. 6 : Diagrammes de diffraction électronique théoriques respectant les règles d'extinction du groupe d'espace Bmab (No. 64).

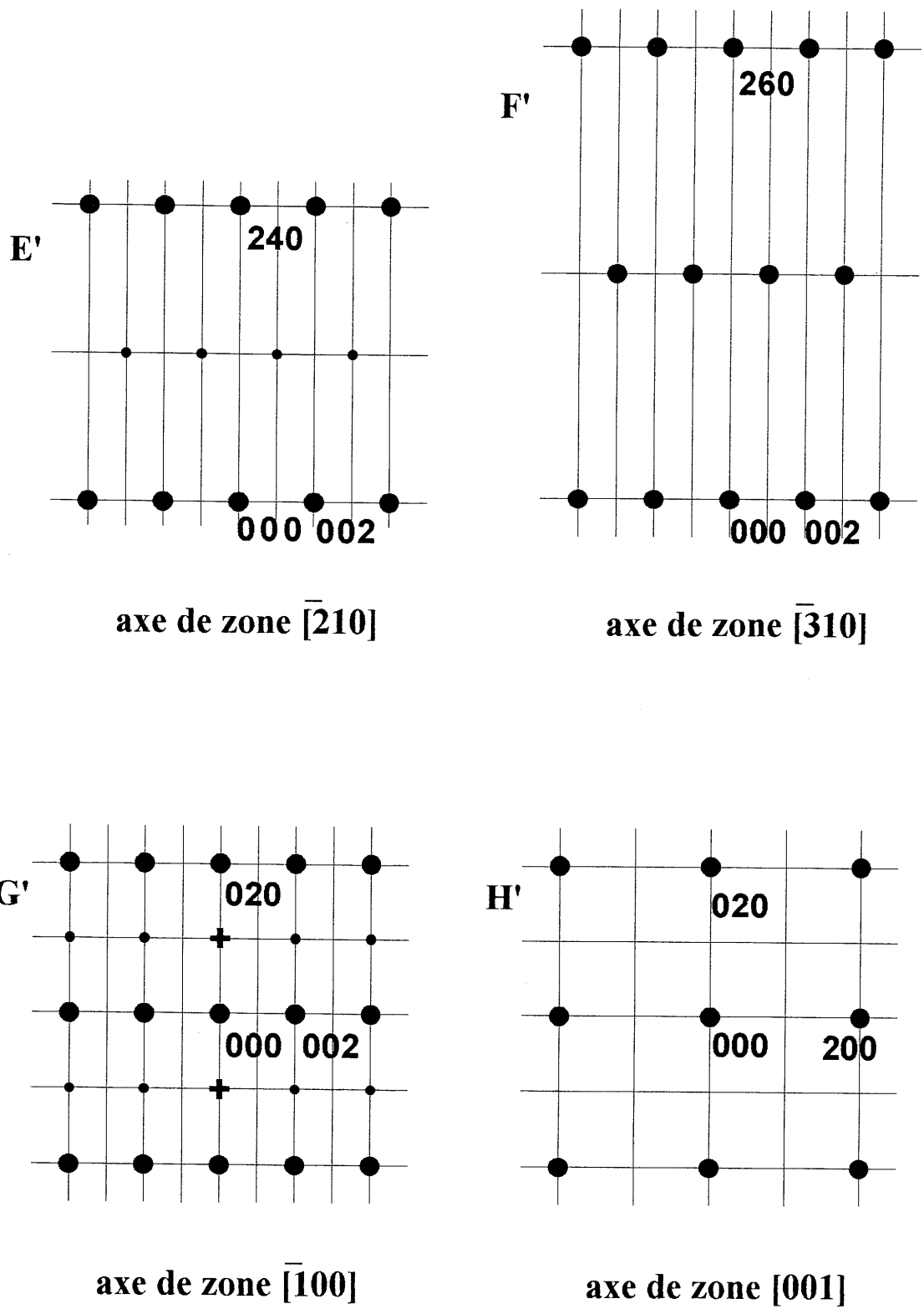


Fig. 7 : Diagrammes de diffraction électronique théoriques respectant les règles d'extinction du groupe d'espace Bmab.

du réseau réciproque comme le prouvent les clichés G' et A' à partir de la simple considération des règles d'extinction.

Cependant, la réalité n'est pas aussi simple comme le révèle le cliché obtenu expérimentalement (cf. Fig. 8) sous un faisceau électronique dont le diamètre est environ 5000 Å. A première vue, ce cliché s'apparenterait à l'axe de zone $[\bar{2}10]$ ou $[\bar{1}20]$. Cependant, il ne peut être indexé qu'en considérant qu'il s'agit de la superposition des deux réseaux réciproques dont les axes de zone sont $[\bar{2}10]$ et $[120]$ car ni la double diffraction, ni aucun mode de réseau ne peut justifier les règles d'extinction observées. Ceci montre sans ambiguïté l'existence de microdomaines caractéristiques de macles dans le réseau.

Plus généralement, cela signifie que la superposition des plans du réseau réciproque dont les axes de zone sont $[\bar{u}v0]$ et $[vu0]$ est possible mais cependant pas toujours décelable comme le montre la figure 9. En effet, la superposition des plans du réseau réciproque (a^*, c^*) et (b^*, c^*) est, compte tenu des extinctions, représentative uniquement du plan (b^*, c^*) . De même pour les plans du réseau réciproque d'axes de zone $[\bar{1}10]$ et $[110]$ ou $[\bar{3}10]$ et $[130]$, le cliché issu de la superposition des plans est caractéristique uniquement d'un des deux plans initiaux. En définitive, seule la superposition des plans dont les axes de zone sont $[\bar{2}10]$ et $[120]$ est représentative d'un cliché dont les conditions d'existence des taches ne s'expliquent qu'en considérant l'existence de macles.

Ceci explique aussi la raison pour laquelle nous n'avons jamais réellement observé le plan du réseau réciproque (a^*, c^*) . En fait, la présence de ces macles fait que nous avons observé systématiquement la superposition directe des plans (a^*, c^*) et (b^*, c^*) qui est indexée comme étant généralement le plan du réseau réciproque (b^*, c^*) .

Une autre remarque peut être faite sur le cliché de la figure 8. L'intensité des taches correspondant au plan d'axe de zone $[\bar{2}10]$ est généralement plus importante. Ceci laisse supposer que la taille ou la répartition de deux types de microdomaines ne serait pas statistique.

Des investigations supplémentaires ont donc été menées en utilisant un faisceau électronique de taille réduite (environ 400-500 Å). Les clichés observés sont présentés à la figure 10 (clichés A, B et C). Cette étude montre qu'en se déplaçant à la surface des cristallites, il est possible d'observer facilement et séparément le cliché dont l'axe de zone est $[\bar{2}10]$ (cliché B). En revanche, il est très difficile

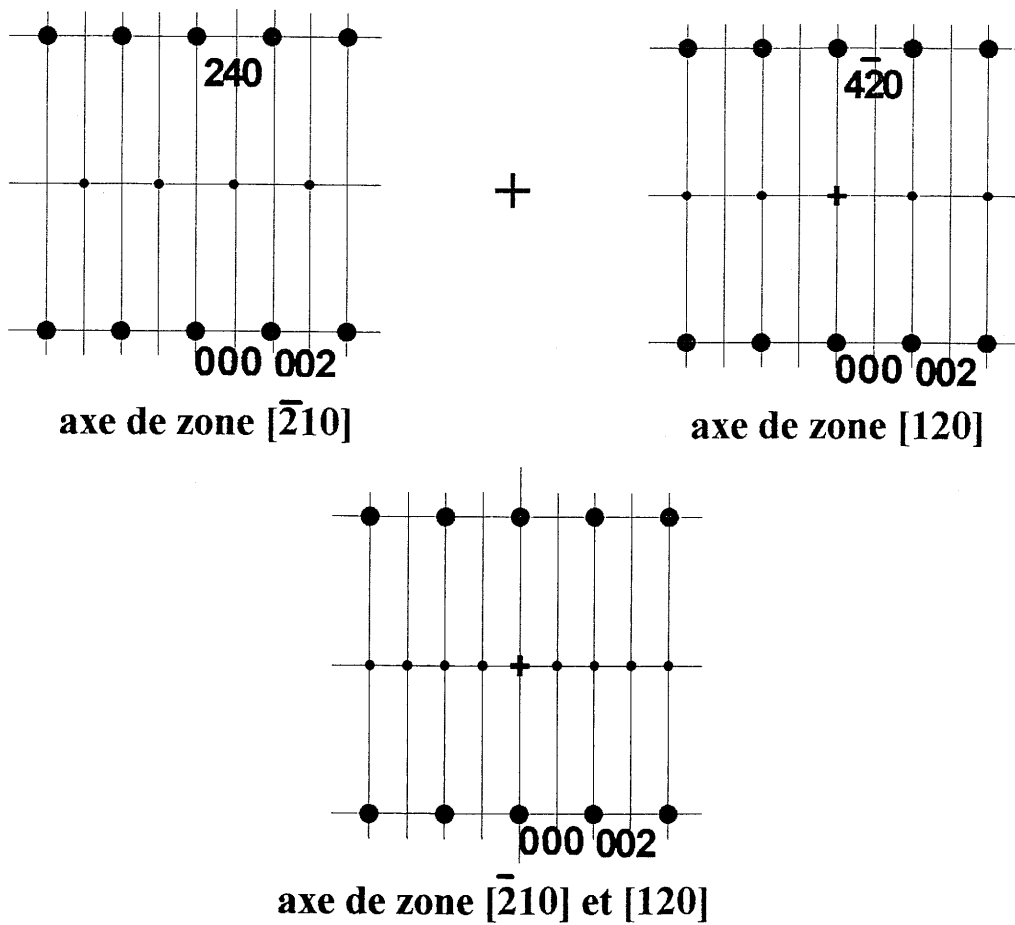
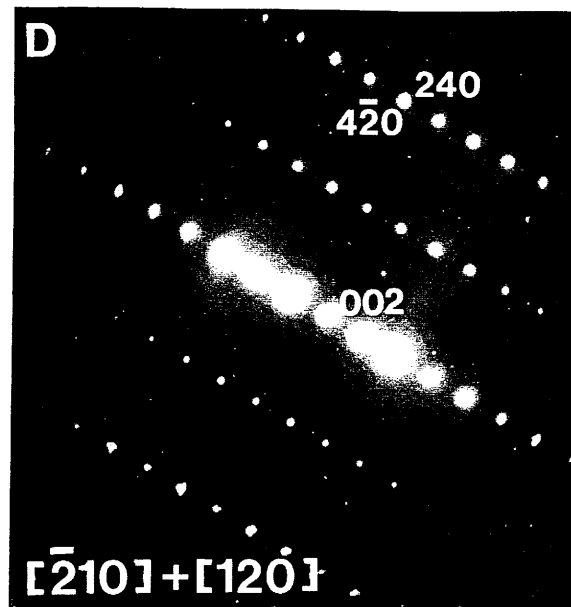


Fig. 8 : Clichés de diffraction électronique expérimental et théoriques relatifs à la superposition des plans du réseau réciproque dont les axes de zones sont $[\bar{2}10]$ et $[120]$.

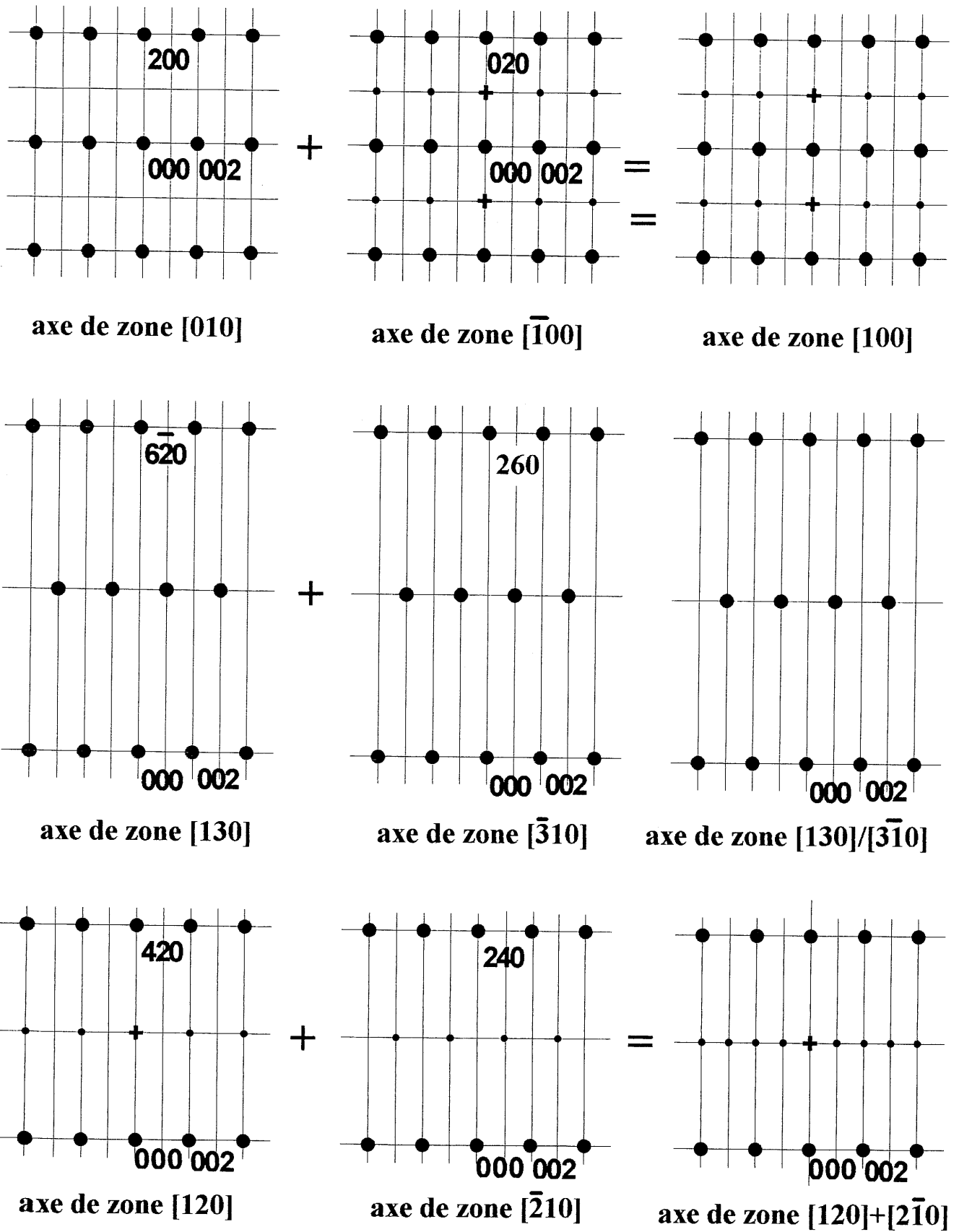


Fig. 9 : Construction théorique de la superposition de deux plans du réseau réciproque dont les axes de zones sont $[\bar{1}00]+[010]$, $[31\bar{0}]/[130]$ et $[\bar{2}10]+[120]$.

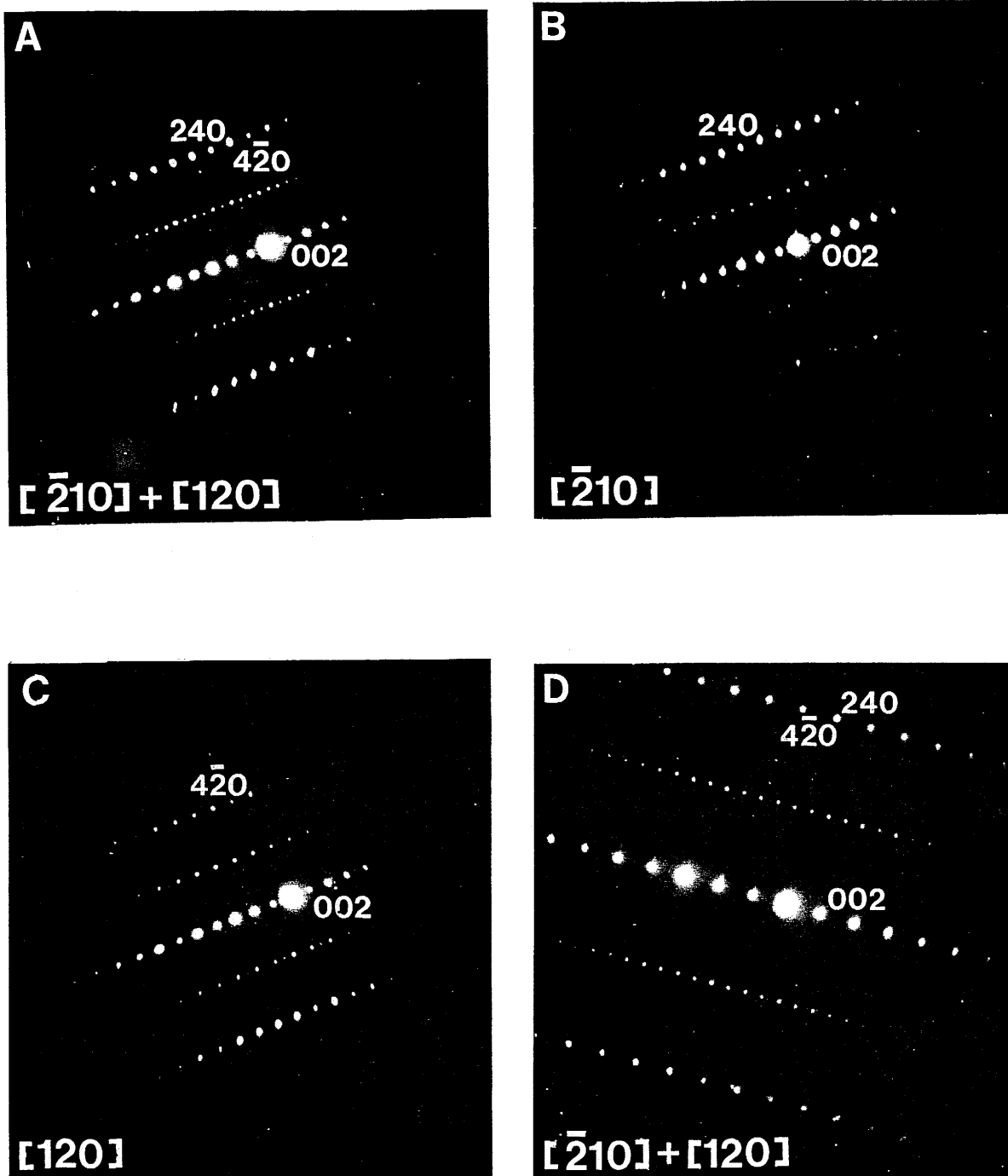


Fig. 10 : Clichés de diffraction électronique relatifs aux plans du réseau réciproque dont les axes de zone sont $[\bar{2}10]$ et/ou $[120]$.

A, B, C : faisceau de taille réduite (environ 500 Å)

D : taille du faisceau : 5000 Å

d'observer le cliché correspondant au réseau réciproque dont l'axe de zone est [120]. L'intensité des taches correspondant au plan d'axe de zone $[\bar{2}10]$ (cliché C) subit une nette diminution mais le déplacement du faisceau ne permet pas de faire totalement disparaître les taches relatives à ce plan réciproque.

Compte tenu de la taille du faisceau électronique, l'explication que l'on peut donner d'observations aussi fréquemment rencontrées, consiste à avancer l'existence de deux types de domaine de taille différente, l'un de taille supérieure à 500 Å (axe de zone $[\bar{2}10]$) apparaissant toujours sur les clichés de diffraction, l'autre de taille inférieure ou de l'ordre de 500 Å (axe de zone [120]) qui expliquerait à la fois la différence d'intensité observée et la difficulté d'isoler ce cliché. On ne peut toutefois pas rejeter l'hypothèse d'orientations préférentielles sur la grille.

Remarque : Un cliché obtenu sous un faisceau d'une taille de 5000 Å montrant une répartition statistique des domaines, c'est à dire une même intensité des taches $(\bar{2} \ 1 \ n)^*$ ou $(1 \ 2 \ n)^*$ (n entier) reste exceptionnel. La figure 10 (cliché D) en est cependant un exemple.

La microstructure de ces matériaux rappelle celle des ferroélastiques. De toute évidence, les échantillons étudiés se caractérisent par l'existence de macles qui auraient pour origine le basculement dans deux directions différentes orientées à 90° des octaèdres $[\text{CuO}_6]$ créées lors de la transition structurale à 520 K ($I4/mmm \rightarrow Bmab$, cf. Chap. I).

Il faut aussi remarquer que ces observations n'ont pas permis de noter la présence de taches de surstructures caractéristiques de défauts étendus au sein du matériau de départ qui, de plus, se caractérise par une excellente cristallinité. Seule la présence des macles décrites auparavant a pu être observée.

III-3-2-Observations sur des cristallites de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ (matériau réduit)

Les clichés de diffraction électronique relatifs au matériau stoechiométrique $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ obtenu par réduction électrochimique confirment la présence de taches parfaitement indexées dans le groupe d'espace $Bmab$, l'existence de macles et l'absence de toute tache de surstructure. Ils sont en tout point similaires à ceux obtenus précédemment pour le composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$. La faible différence de stoechiométrie n'est pas visible en microscopie électronique à transmission. La répartition en oxygène du

matériau de départ est donc purement statistique. Les clichés des figures 5 et 8 serviront donc de références par la suite.

III-3-3-Observations sur des cristallites de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ (phase α)

Les clichés de diffraction électronique obtenus expérimentalement sont représentés à la figure 11 (Clichés A, B, C et D). Comme précédemment, l'indexation des taches principales est toujours caractéristique du groupe d'espace Bmab. Cependant, le cliché A correspondant au plan (b^*, c^*) se distingue par la présence de taches de surstructure, à peine perceptibles à l'oeil, autour des taches principales. Des spots à peine discernables peuvent aussi être observés à la périphérie des clichés dont les axes de zone sont $[\bar{3}10]$ (cliché B), $[\bar{2}10] + [120]$ (cliché C) et $[\bar{1}10]$ (cliché D).

Il est toutefois très difficile en raison de leur très faible intensité d'estimer correctement pour chacun de ces clichés un ou des vecteurs de modulation pouvant décrire ces taches satellites.

Néanmoins dans le plan réciproque (b^*, c^*) , il semblerait que ces taches satellites soient décrites par un vecteur proche du vecteur suivant, commensurable au réseau :

$$\vec{q}^* = 1/8 \begin{pmatrix} 0 \\ \pm 2 \\ \pm 4 \end{pmatrix} = (\pm)1/4 \vec{b}^* (\pm)1/2 \vec{c}^*$$

Ce résultat est similaire à celui annoncé par F. Weill et al. sur la phase supraconductrice $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+\delta}$ [12]. Cependant, la très faible intensité de ces taches satellites limite considérablement nos investigations par Microscopie Electronique à Transmission. D'autres observations seront nécessaires pour confirmer ces premiers résultats.

III-3-4-Le matériau oxydé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ (phase β)

III-3-4-1-Observations faites à 100 K

L'observation et l'identification de l'axe c^* étant assez aisée, c'est ce dernier que nous avons préférentiellement cherché à observer et choisi comme axe de rotation dans le réseau réciproque. La figure 12 (Clichés A à E) représente une série de clichés de

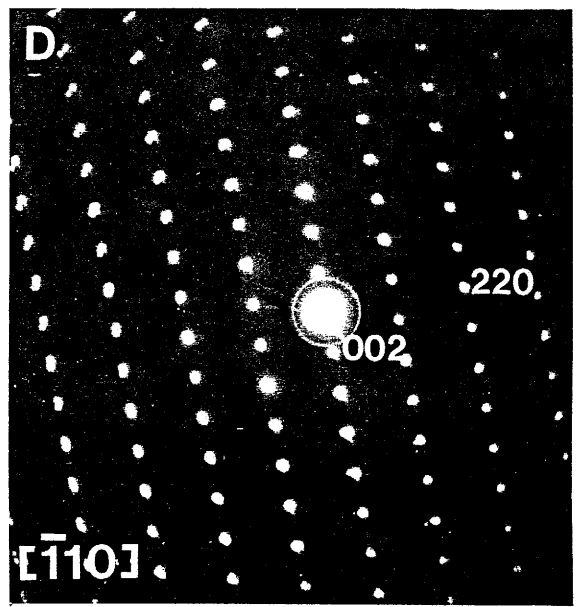
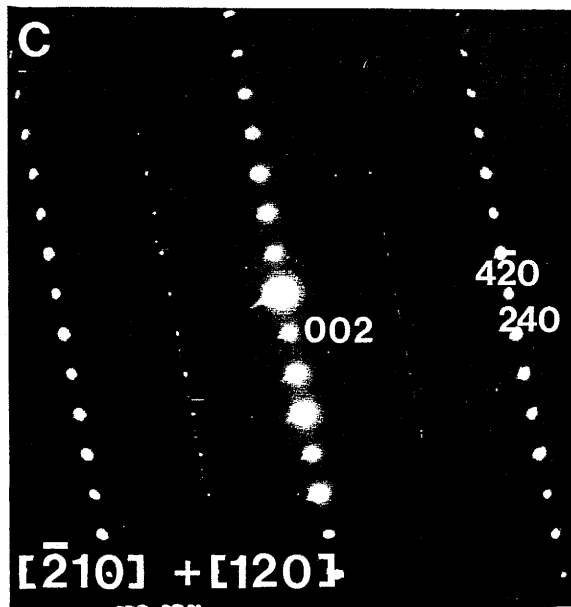
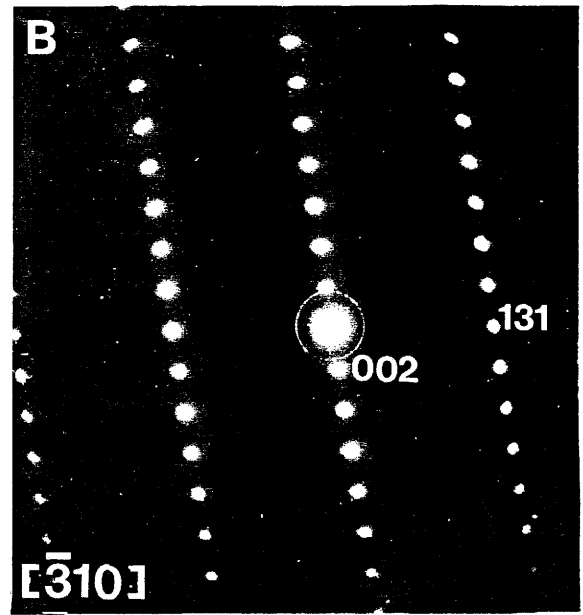
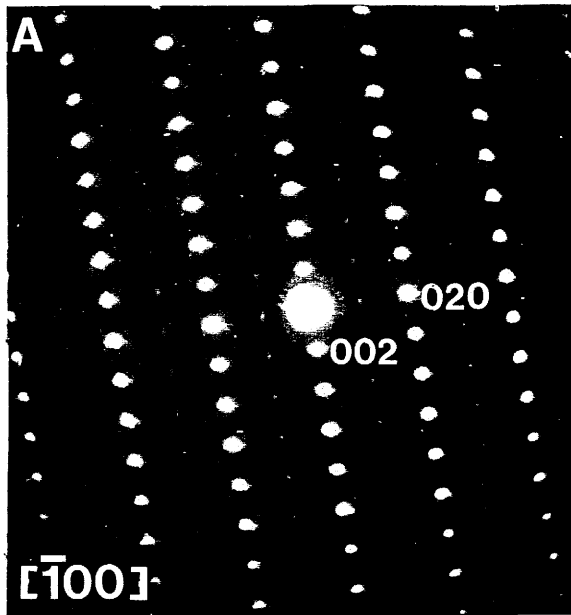


Fig. 11 : Clichés de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$.

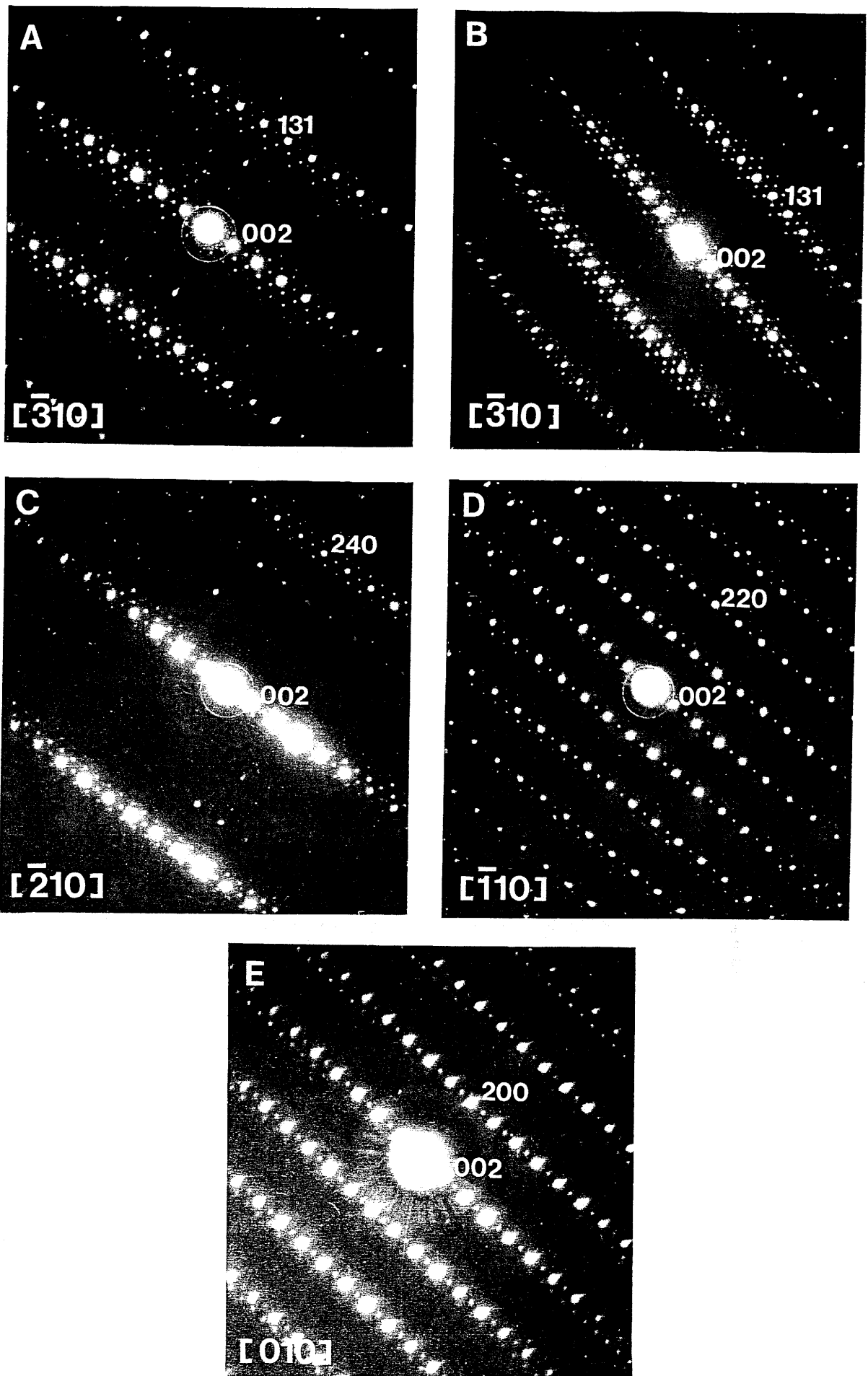


Fig. 12 : Clichés de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$.
 A,C,D,E : taille du faisceau 5000 Å ; B : faisceau de taille réduite : environ 500 Å

diffraction électronique obtenus en tournant autour de l'axe c^* d'un même cristal. Ces clichés se caractérisent tous par des taches de forte intensité entourées de spots d'intensité plus faible et modulée. En accord avec l'affinement obtenu par diffraction X, nous avons supposé une symétrie orthorhombique bien que métriquement elle ne soit pas décelable sur les clichés de diffraction électronique. Les conditions d'existence des taches de forte intensité sont compatibles avec le groupe spatial Fmmm (N°. 69). Ce résultat est en accord avec des travaux précédemment réalisés par J.D. Jorgensen et al. [13] et plus récemment avec ceux de P.G. Radaelli et al. [4]. Ces derniers ont montré que l'affinement de la structure d'une phase $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ riche en oxygène ($0.09 < \delta < 0.13$), à partir de données de diffraction neutrons obtenues à basse température, nécessitait d'utiliser le groupe spatial Fmmm.

Autour des taches principales, un grand nombre de taches de surstructure, commensurables avec le réseau de base orthorhombique, est visible sur l'ensemble des clichés observés. Ces spots de surstructure apparaissent nettement et ne se limitent pas à une simple croix autour des taches principales de chacun des clichés. Dans un souci de clarté, la figure 13 donne une représentation du plan du réseau réciproque dont l'axe de zone est $[\bar{3}10]$.

Dans un premier temps, nous avons cherché à restreindre la surface du faisceau électronique afin de nous assurer que celui-ci ne soit diffracté que par un domaine de l'espace aussi restreint que possible. Les clichés A et B représentatifs du plan de diffraction dont l'axe de zone est $[\bar{3}10]$ illustrent le passage d'une taille du faisceau d'environ 5000 Å à environ 500 Å. Le cliché B (diamètre du faisceau d'environ 500 Å) laisse apparaître toujours de nombreuses taches de surstructure autour des taches principales même en se déplaçant à la surface du cristal.

Remarque : Les quelques taches supplémentaires qui apparaissent sur le cliché A mais qui disparaissent sur le cliché B sont en fait causées par des petites particules collées au cristal observé et ne sont pas caractéristiques du réseau réciproque étudié. Nous ne tiendrons compte dans la suite de ce travail que des taches présentes autour des taches principales.

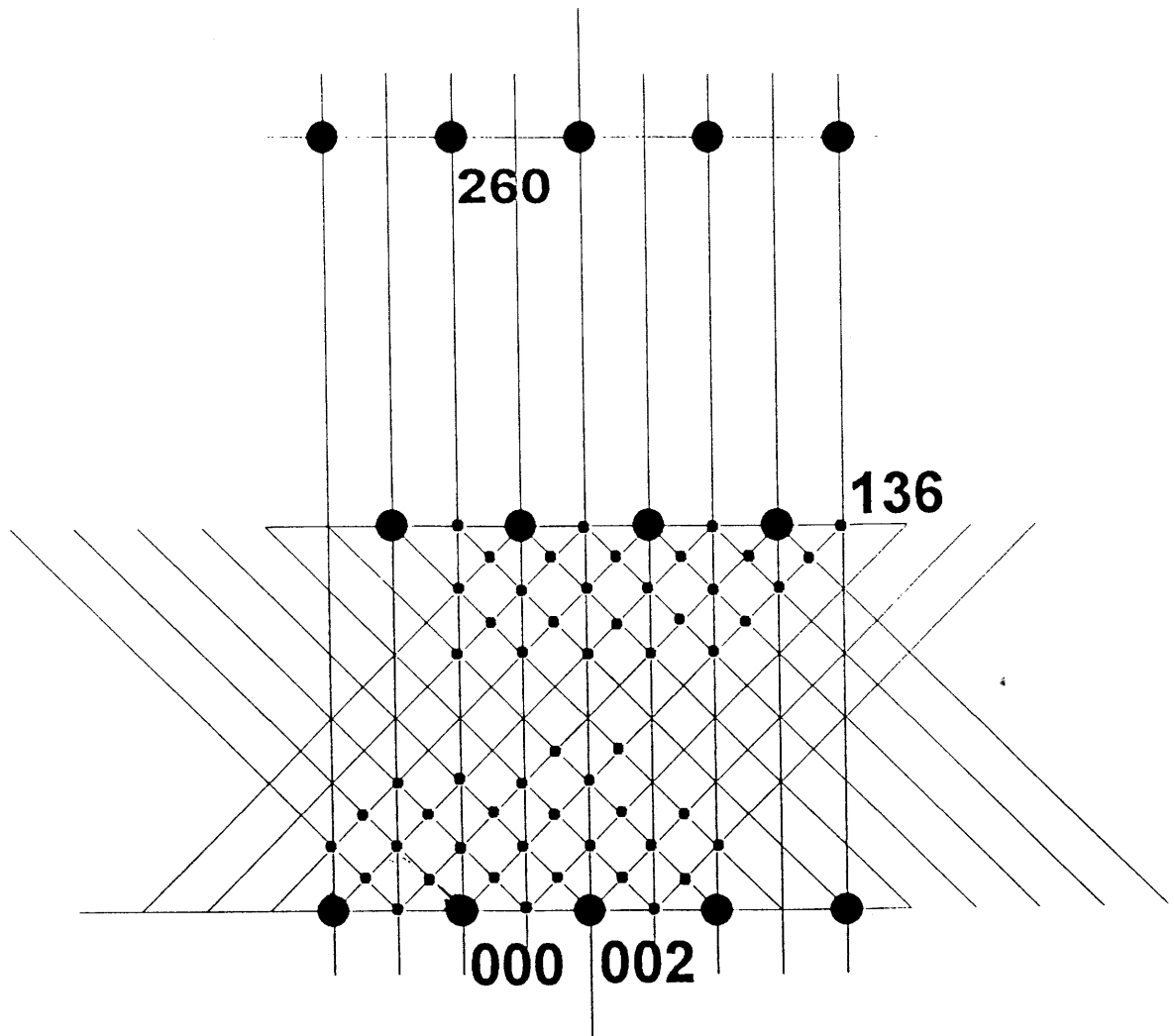


Fig. 13 : Représentation du plan du réseau réciproque montrant les taches principales et leurs satellites observables (axe de zone $[\bar{3}10]$).

L'ensemble de ces clichés de diffraction obtenus par rotation autour de l'axe c^* caractérise une surstructure d'intensité modulée commensurable au réseau de base de symétrie orthorhombique. En supposant une reproductibilité de ces taches dans toutes les directions observées, deux vecteurs non colinéaires définissant un nouveau repère de base permettant de décrire l'ensemble de ces surstructures y compris les taches principales, ont pu être déterminés pour chacun des clichés observés.

Par exemple, l'ensemble de toutes les taches du plan du réseau réciproque dont l'axe de zone est $[\bar{3}10]$ peut être décrit à partir d'une combinaison linéaire de deux des trois vecteurs suivants :

$$\begin{aligned}\vec{q}_1^* &= \vec{c}^* \\ \vec{q}_2^* &= 1/12 \vec{a}^* + 1/4 \vec{b}^* + 1/2 \vec{c}^* \\ \vec{q}_3^* &= -1/12 \vec{a}^* - 1/4 \vec{b}^* + 1/2 \vec{c}^*\end{aligned}$$

Comme l'ensemble des clichés est obtenu par rotation autour de c^* , nous conserverons pour des raisons de commodité, le vecteur $\vec{q}_1^* = \vec{c}^*$ et le deuxième vecteur dont le module est le plus faible sera choisi arbitrairement dans le cadran des coordonnées positives.

Ainsi, pour chacun des clichés de diffraction, les vecteurs suivants permettant de décrire tout le plan réciproque, ont été déterminés :

Cliché A : axe de zone $[\bar{3}10]$

$$\begin{aligned}\vec{q}_1^* &= \vec{c}^* \\ \vec{q}_2^* &= 1/12 \vec{a}^* + 1/4 \vec{b}^* + 1/2 \vec{c}^*\end{aligned}$$

Cliché C : axe de zone $[\bar{2}10]$

$$\begin{aligned}\vec{q}_1^* &= \vec{c}^* \\ \vec{q}_2^* &= 1/9 \vec{a}^* + 2/9 \vec{b}^* + 1/2 \vec{c}^*\end{aligned}$$

Cliché D : axe de zone $[\bar{1}10]$

$$\begin{aligned}\vec{q}_1^* &= \vec{c}^* \\ \vec{q}_2^* &= 1/6 \vec{a}^* + 1/6 \vec{b}^* + 1/2 \vec{c}^*\end{aligned}$$

Cliché E : axe de zone [010]

$$\vec{q}_1^* = \vec{c}^*$$
$$\vec{q}_2^* = 1/3 \vec{a}^* + 1/2 \vec{c}^*$$

Cependant, l'examen de certains plans du réseau réciproque relatifs au groupe spatial Fmmm dont une représentation théorique est donnée aux figures 14 et 15, montre qu'il est impossible de distinguer cristallographiquement les axes a^* et b^* (métriquement proches) et donc d'indexer sans ambiguïté toutes les taches. De ce fait nous n'avons jamais pu distinguer les plans $(\bar{u}v0)$ des plans $(vu0)$ et ceci nous a amené à raisonnablement supposer qu'ils étaient "identiques". Aucune observation n'ayant contredit cette hypothèse, ceci nous a permis de construire le réseau réciproque complet.

Le réseau réciproque construit à partir de taches réellement observées et de taches non visibles mais supposées se reproduire dans toutes les directions de l'espace réciproque, est représenté à la figure 16(a).

N.B. : Pour ne pas perdre de vue les considérations qui ont permis de construire la totalité du réseau réciproque, la figure 16(b) donne une représentation des taches principales et de surstructures du réseau réciproque réellement observées.

Afin de ne pas surcharger les figures 16(a) et 16(b), nous avons opté pour une représentation en projection sur le plan (a^*, b^*) avec les conventions suivantes :

- les taches (•) sont en côte 0 et 1
- les taches (+) sont en côte 1/2
- les taches principales sont indexées (●)

L'ensemble des taches principales et de surstructure définit des rangées en côte 0 et 1/2 suivant la direction $(\vec{a}_o^* - \vec{b}_o^*)$.

III-3-4-1-1-Détermination d'une maille simple

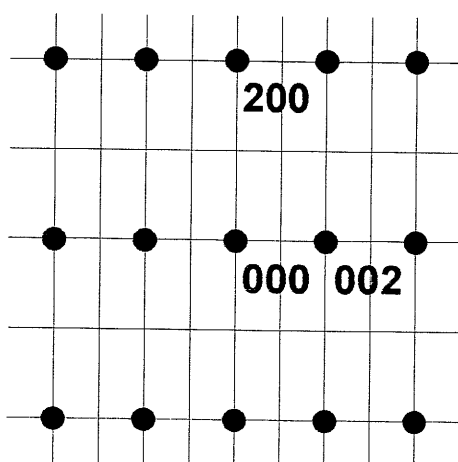
Il s'agit dans une première étape de déterminer une maille simple qui va décrire la totalité du réseau réciproque.

Trois vecteurs ayant le plus petit module dans le réseau réciproque et indépendants les uns des autres sont choisis pour caractériser une maille simple, généralement de symétrie triclinique.

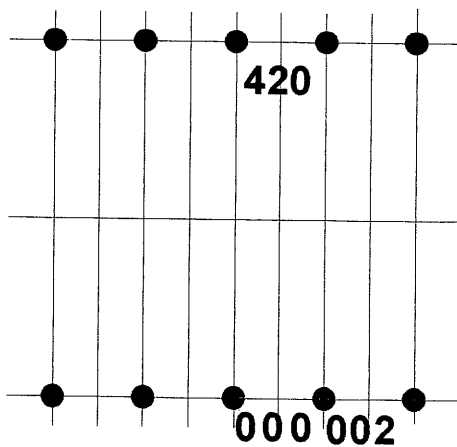
Règles d'existence relatives au groupe d'espace Fmmm (No. 69) :

$h\ k\ l$	$h+k=2n$
	$h+l=2n$
	$k+l=2n$
$0\ k\ l$	$k, l=2n$
$h\ 0\ l$	$h, l=2n$
$h\ k\ 0$	$h, k=2n$
$h\ 0\ 0$	$h=2n$
$0\ k\ 0$	$k=2n$
$0\ 0\ l$	$l=2n$

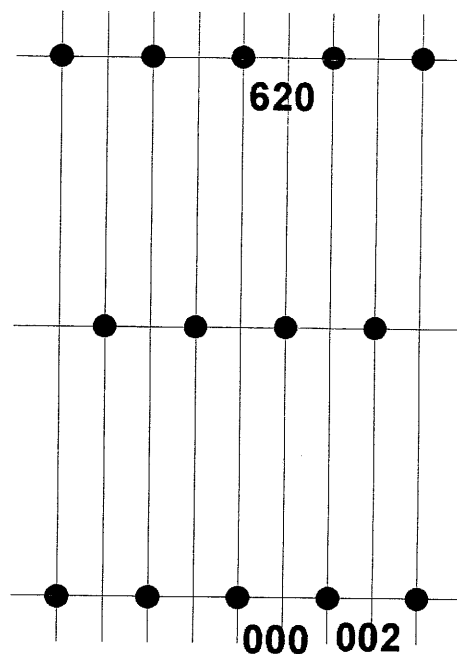
(•) taches respectant les condition d'existence.
 aucune tache supplémentaire ne peut apparaître
 par double diffraction dans ce groupe spatial.



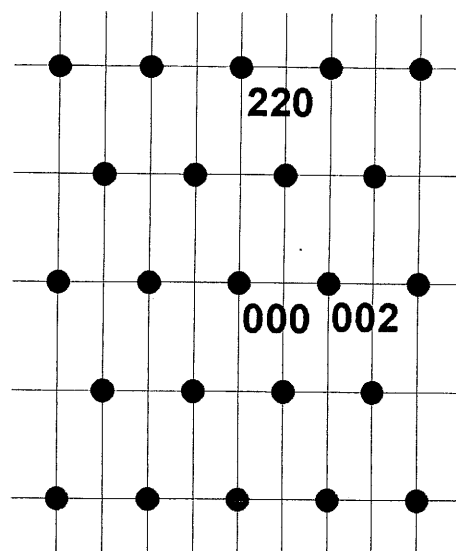
axe de zone $[010]$



axe de zone $[\bar{1}20]$

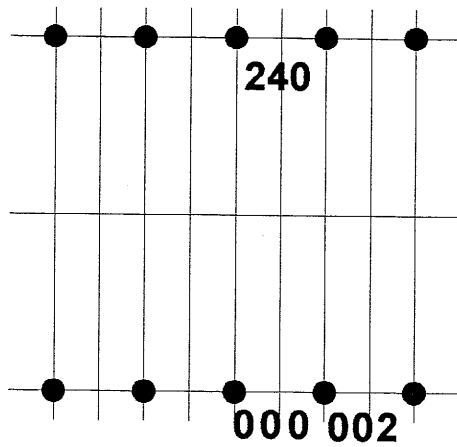


axe de zone $[\bar{1}30]$

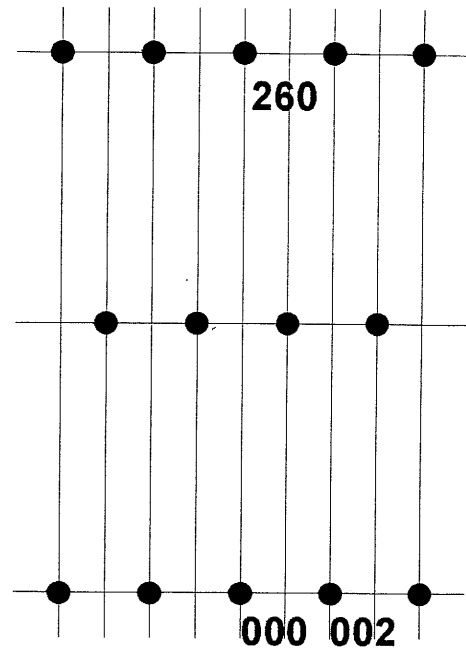


axe de zone $[\bar{1}10]$

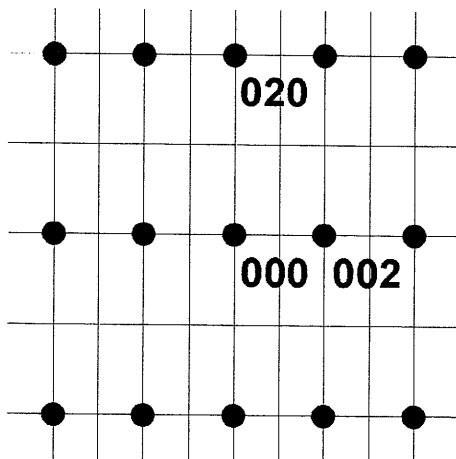
Fig. 14 : Diagrammes de diffraction électronique théoriques respectant les règles d'extinction du groupe d'espace Fmmm (No. 69).



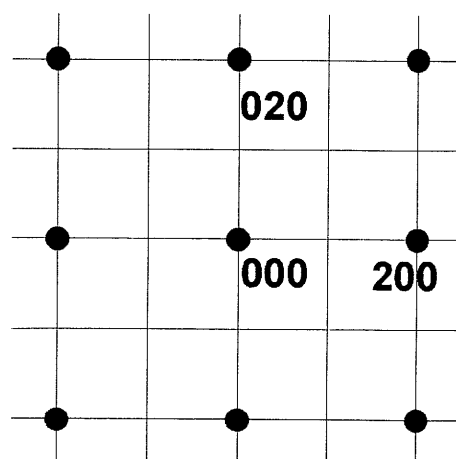
axe de zone $\bar{2}10$



axe de zone $\bar{3}10$



axe de zone $\bar{1}00$



axe de zone $00\bar{1}$

Fig. 15 : Diagrammes de diffraction électronique théoriques respectant les règles d'extinction du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

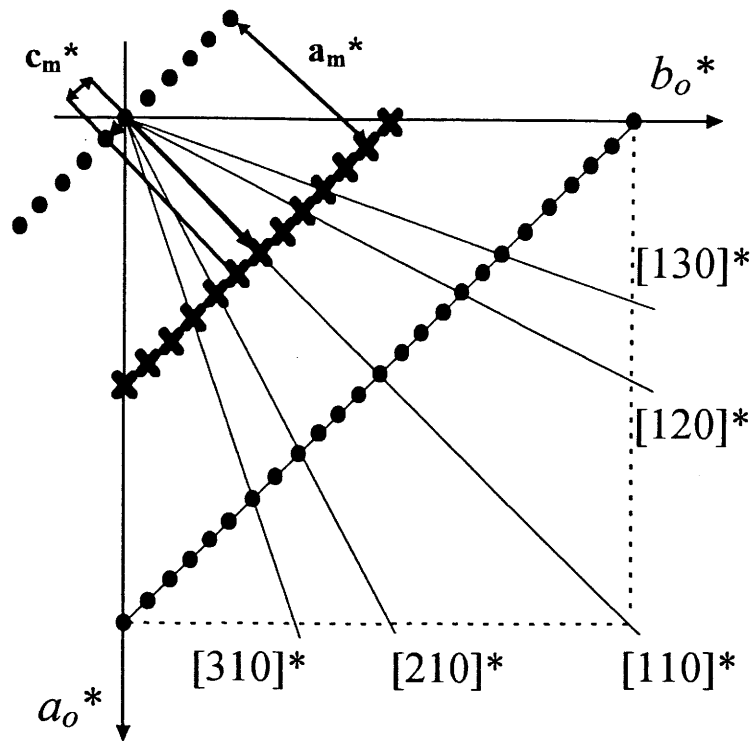


Fig. 16 (a) : Représentation en projection sur le plan (a^* , b^*) de toutes les taches supposées exister dans l'espace réciproque.

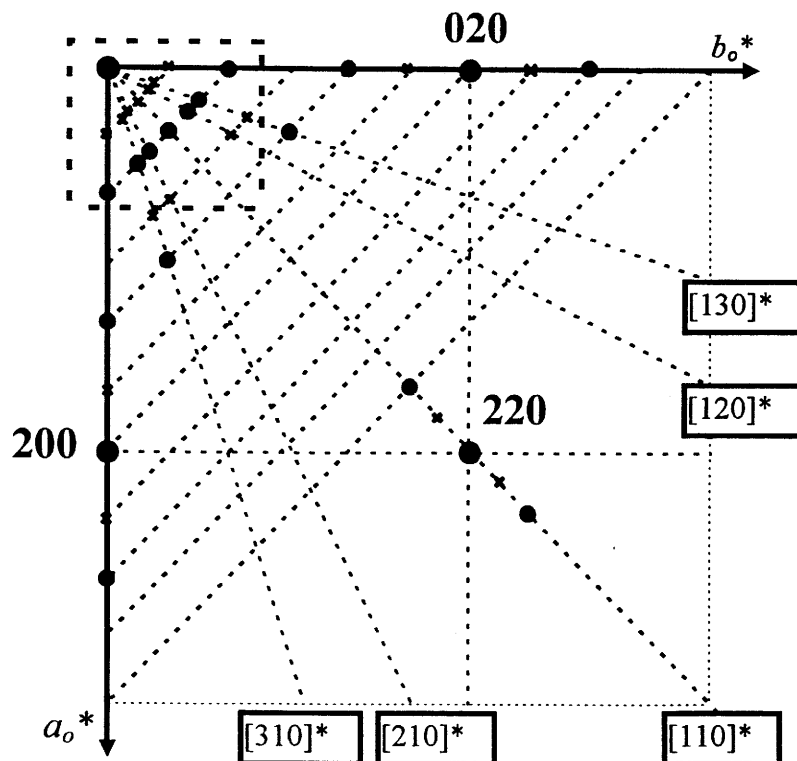


Fig. 16 (b) : Représentation en projection sur le plan (a^* , b^*) des taches de diffraction réellement observées.

Le premier vecteur \vec{a}_{tr}^* dont le module est le plus faible dans le réseau réciproque est donné par la relation suivantes : $\vec{a}_{tr}^* = 1/36 (\vec{a}_o^* - \vec{b}_o^*)$, compte tenu de l'existence de 35 taches de surstructure à égale distance les unes des autres et situées entre les deux noeuds $(100)_o^*$ et $(010)_o^*$ du réseau orthorhombique de base.

Les deux autres vecteurs \vec{b}_{tr}^* et \vec{c}_{tr}^* permettant de décrire la totalité du réseau réciproque, sont donnés par les relations suivantes liant ces vecteurs avec ceux du réseau orthorhombique :

$$\begin{aligned}\vec{b}_{tr}^* &= 1/6 (\vec{110})_o^* - 1/2 (\vec{001})_o^* \\ \vec{c}_{tr}^* &= \vec{c}_o^*\end{aligned}$$

Ces trois vecteurs forment bien une base dont la symétrie est triclinique. C'est la plus petite maille qui permet d'indexer la totalité du réseau réciproque. La maille triclinique ainsi déterminée se déduit de la maille orthorhombique par la relation matricielle suivante dans le réseau réciproque :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_{tr}^* \\ \vec{b}_{tr}^* \\ \vec{c}_{tr}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/36 & -1/36 & 0 \\ 1/6 & 1/6 & -1/2 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{a}_o^* \\ \vec{b}_o^* \\ \vec{c}_o^* \end{pmatrix}$$

Q_{tr}

Exprimée dans le réseau réel, cette expression devient :

$$(a_{tr}, b_{tr}, c_{tr}) = (a_o, b_o, c_o) \cdot \begin{pmatrix} 18 & 3 & 3/2 \\ -18 & 3 & 3/2 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$P_{tr} = Q_{tr}^{-1}$

Les paramètres cristallins et le volume de la maille sont ainsi calculés :

$$\begin{aligned}a_{tr} &= 137.12 \text{ \AA} & \alpha &= 49.05^\circ \\ b_{tr} &= 22.85 \text{ \AA} & \beta &= 90.29^\circ \\ c_{tr} &= 17.43 \text{ \AA} & \gamma &= 90.44^\circ \\ V_{tr} &= 108.V_o\end{aligned}$$

III-3-4-1-2-Détermination d'une maille multiple

Une deuxième étape a consisté à rechercher une maille multiple de la maille triclinique afin de décrire la structure de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ avec un groupe d'espace plus symétrique.

A cet effet, le vecteur \bar{a}_t^* de la maille triclinique parallèle au vecteur $(\bar{a}_o^* - \bar{b}_o^*)$ dont le module est plus petit dans le réseau réciproque, a été conservé comme premier vecteur de base. Dans le plan $(a_o^* + b_o^*, c_o^*)$, le vecteur \bar{c}_t^* colinéaire à \bar{c}_o^* de la maille orthorhombique et orthogonal au premier vecteur de base, sera pris comme deuxième vecteur de base. L'existence de taches de surstructure en cote $1/2 c_o$ du réseau orthorhombique implique un doublement de ce paramètre. En revanche, il est impossible de trouver un troisième axe cristallographique perpendiculaire simultanément aux deux autres et d'en déduire ainsi une maille multiple de symétrie orthorhombique. Nous avons été amené à choisir le troisième vecteur de base orthogonal au deuxième vecteur \bar{c}_o^* suivant la direction vectorielle $(\bar{a}_o^* + \bar{b}_o^*)$. De la même façon, l'existence de la tache $(1/6, 1/6, 1/2)_o^*$ nous impose de prendre comme troisième vecteur un vecteur colinéaire à la direction $(\bar{a}_o^* + \bar{b}_o^*)$ dont le module est égal à $1/6 [110]_o^*$.

Ces trois vecteurs déterminent une maille de symétrie monoclinique, qui s'exprime dans le réseau réciproque sous la forme matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} a_m^* \\ b_m^* \\ c_m^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/6 & 1/6 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ 1/36 & -1/36 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_o^* \\ b_o^* \\ c_o^* \end{pmatrix}$$

Q_m

Exprimée dans le réseau réel, cette expression devient :

$$\begin{pmatrix} a_m, b_m, c_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_o, b_o, c_o \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 3 & 0 & 18 \\ 3 & 0 & -18 \\ 0 & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

$$P_m = Q_m^{-1}$$

Les paramètres cristallins et le volume de maille sont ainsi calculés :

$$a_m = 22.79 \text{ \AA} \quad b_m = 26.44 \text{ \AA} \quad c_m = 136.76 \text{ \AA} \quad \beta = 90.66^\circ$$

$$V_m = 216.V_o$$

Cette maille représentée à la figure 17 permet d'indexer toutes les taches rencontrées lors de nos observations et l'indexation conduit aux règles d'existence suivantes :

$h \ k \ l$	$h+k = 2n$
$h \ 0 \ l$	$h = 2n$
$0 \ k \ l$	$k = 2n$
$h \ k \ 0$	$h+k = 2n$
$0 \ k \ 0$	$k = 2n$
$h \ 0 \ 0$	$h = 2n$

En symétrie monoclinique, trois groupes d'espaces respectent ces règles d'existence : ce sont les groupes spatiaux : C2 (N° 5), Cm (N° 8) et C2/m (N° 12).

Remarque : Il est aussi possible de déduire cette maille monoclinique d'une maille quadratique idéale. Les relations matricielles dans le réseau réciproque sont :

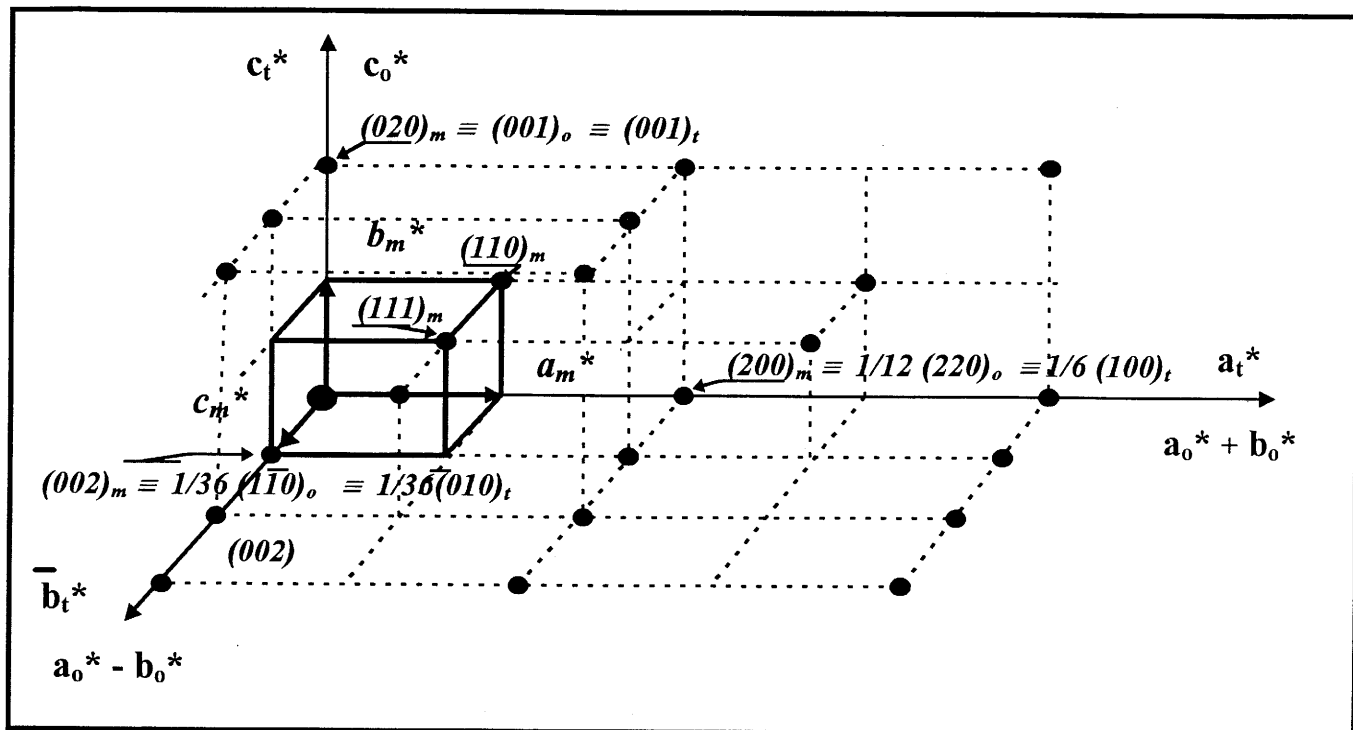
$$\begin{pmatrix} a_m^* \\ b_m^* \\ c_m^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & -1/36 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_T^* \\ b_T^* \\ c_T^* \end{pmatrix}$$

Dans le réseau réel, on obtient les relations simples suivantes :

$$a_m \approx 6.a_T \quad b_m \approx 2.c_T \quad c_m \approx 36.a_T$$

III-3-4-2-Evolution des clichés de diffraction en fonction de la température.

Avant d'exposer les résultats de cette étude, il convient de préciser que la température indiquée est celle de la grille de cuivre supportant l'échantillon. Cette température est contrôlée par un régulateur électronique et peut varier de 100 à 340 K. Toutefois, durant l'expérience l'intensité du faisceau électronique ayant été conservée



$a_m \approx 6.a_T$	22.79 Å
$b_m \approx 2.c_T$	23.44 Å
$c_m \approx 36.a_T$	136.76 Å
	$\beta = 90.66^\circ$

Fig. 17 : Représentation du réseau réciproque de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$
montrant la maille monoclinique
et sa relation avec une maille unitaire quadratique

constante et de faible intensité, il est raisonnable de penser que les variations de température subies par l'échantillon sont les mêmes que celles imposées à la grille.

Les premiers travaux concernant l'évolution en fonction de la température, de certains clichés de diffraction d'une phase riche en oxygène de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ obtenue par polarisation anodique à 450 mV pendant plusieurs jours, ont été réalisés par N. Lagueyte et al. [10]. L'expérience menée sur un plan réciproque d'axe de zone [110] comportant des taches satellites à 100 K, avait montré clairement qu'une augmentation de la température de la grille jusqu'à 300 K, suivie d'un refroidissement à 100 K, se traduisait par la disparition des satellites entre 250 K et 300 K puis par leur réapparition à 100 K.

La figure 18 (Clichés A à D) montre l'évolution en fonction de la température du plan réciproque d'axe de zone $[\bar{3}10]$ de 100 à 340 K c'est-à-dire au-delà de la température ambiante.

Lorsque la température de la grille s'élève, l'intensité à la fois des taches $(0, 0, 2l+1)^*$ et des satellites décroît jusqu'à devenir complètement nulle. Cette évolution est illustrée par les clichés A, B et C pris respectivement à 100, 260 et 340 K.

Lorsque la grille atteint une température voisine de 300 K, soumis à un faisceau très énergétique, l'échantillon est sans aucun doute à une température sensiblement supérieure. Le cliché D obtenu après avoir refroidi à nouveau l'échantillon à 150 K, montre que les taches additionnelles ne réapparaissent pas. Ce phénomène ne semble donc pas réversible dès lors que l'on atteint une température suffisamment élevée contrairement à ce qu'avait décrit N. Lagueyte et al. qui avait réchauffé l'échantillon à une température plus modérée. Par ailleurs, un cliché du plan réciproque (b^*, c^*) montre la réapparition d'une symétrie orthorhombique de type Bmab.

L'ensemble de ces expériences conduit aux conclusions suivantes :

- pour un échantillon réchauffé à une température modérée, la disparition des taches de surstructures est réversible, ce qui signifie une certaine mobilité des atomes d'oxygène additionnels autour de la température ambiante conduisant à une structure moyenne de type Fmmm.

- un échantillon réchauffé au-delà de 350 à 400 K est irréversiblement détruit et réduit par le faisceau électronique avec perte d'oxygène et retour à une structure de type Bmab. Ce point est particulièrement important car il confirme alors que l'origine des taches de surstructure est la présence des atomes d'oxygène interstitiels

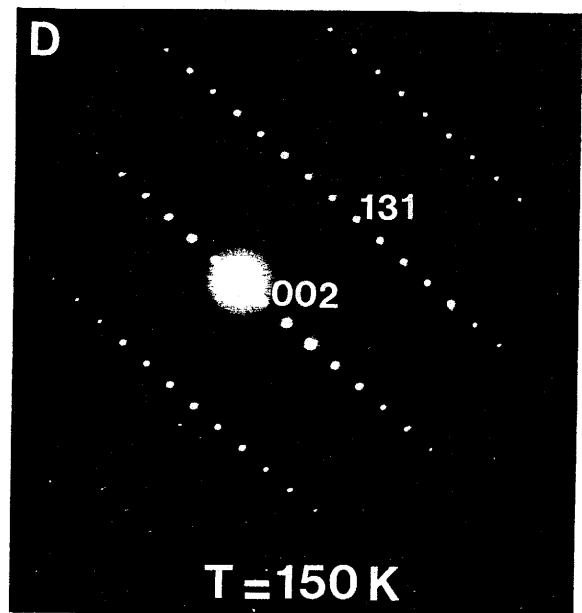
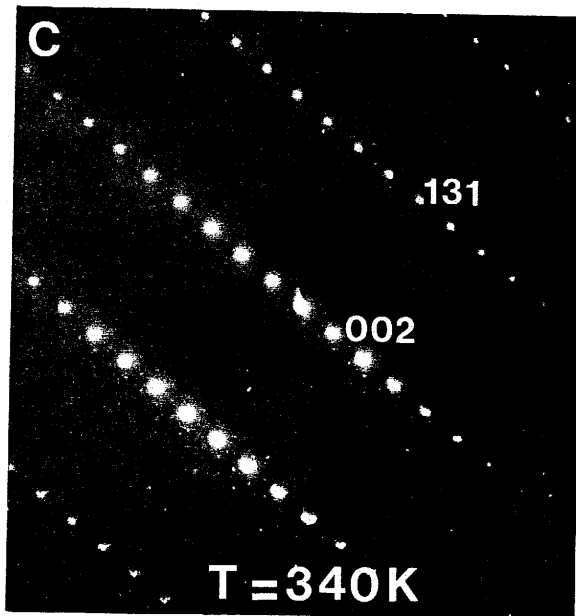
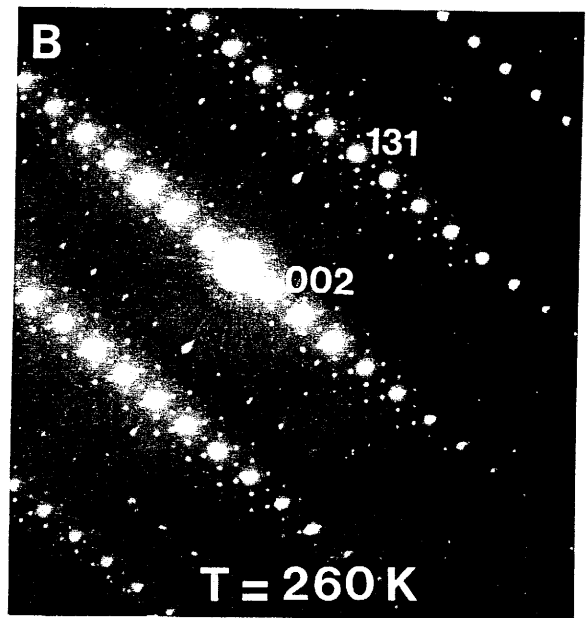
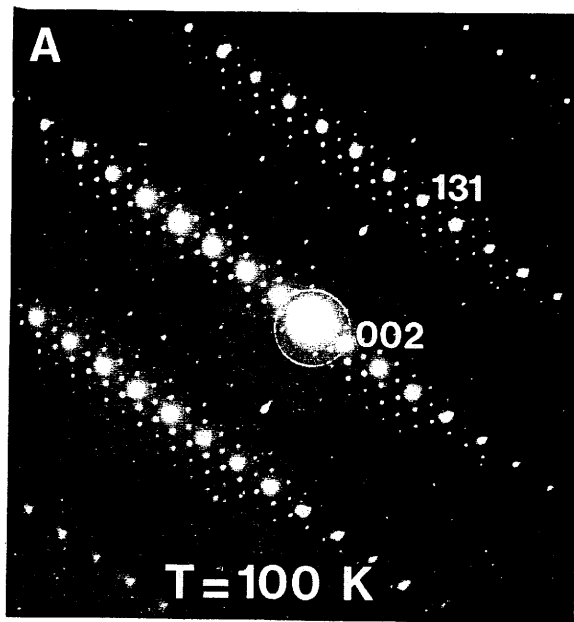


Fig. 18 : Clichés de diffraction électronique montrant l'évolution en fonction de la température du plan du réseau réciproque d'axe de zone $[310]$.

dans le réseau hôte du matériau et serait la signature d'un ordonnancement de cet oxygène dans la structure.

Des études réalisées sur des cristallites de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ à l'aide d'un porte-échantillon non refroidi, donc à température ambiante, confirment que, sous un faisceau d'intensité usuelle, aucun spot satellite n'est généralement observé. En revanche, sous un faisceau d'intensité réduite, les clichés A à D de la figure 19 montrent sans ambiguïté la présence de taches de surstructure moins visibles mais néanmoins comparables à celles qui s'indexent dans la maille monoclinique définie auparavant.

III-3-5-Observations faites sur un matériau de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ obtenu par réduction électrochimique du composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$.

Les clichés A à D de la figure 20 sont caractéristiques des plans du réseau réciproque dont les axes de zone sont respectivement $[\bar{3}10]$, $[\bar{2}10]$, $[\bar{1}10]$ et $[100]$. Aucun spot de surstructure n'a pu être mis en évidence quels que soient les cristallites observés. Les taches s'indexent parfaitement avec le groupe d'espace Bmab. La figure 21 montre une image haute résolution obtenue à partir de l'axe de zone $[\bar{1}\bar{1}0]$.

Remarque : l'examen du cliché d'axe de zone $[\bar{2}10]$ ne révèle plus la présence de macles, ce qui pourrait signifier qu'une désintercalation "ménagée" à température ambiante ne créerait pas de contraintes avec apparition de macles.

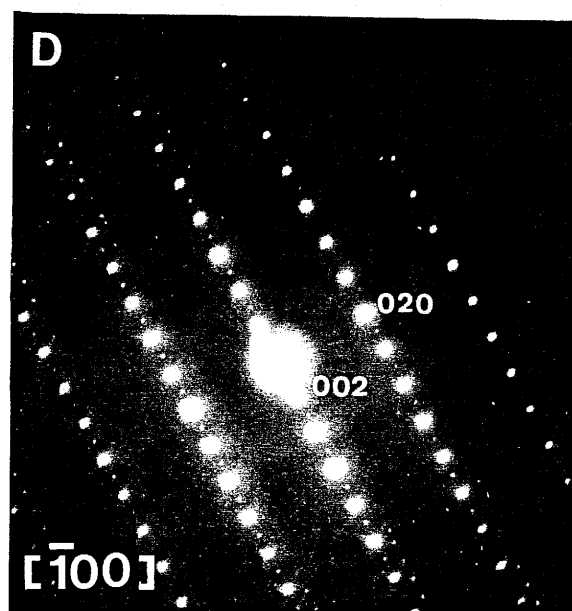
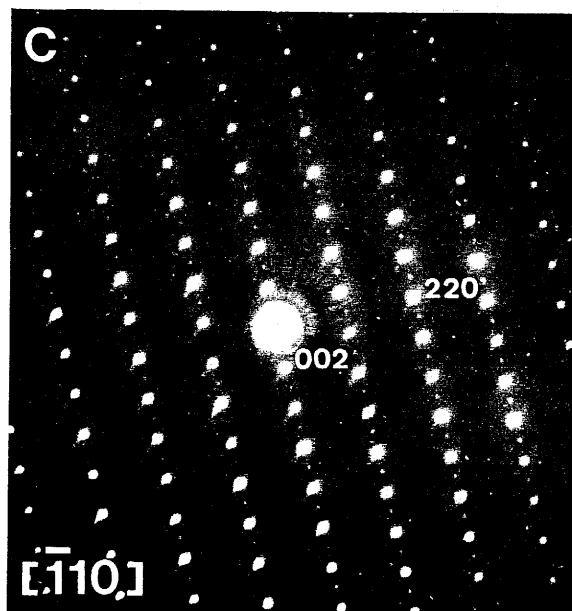
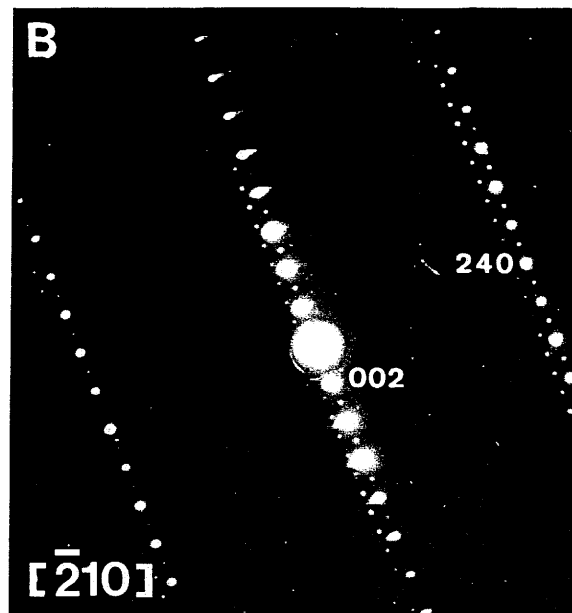
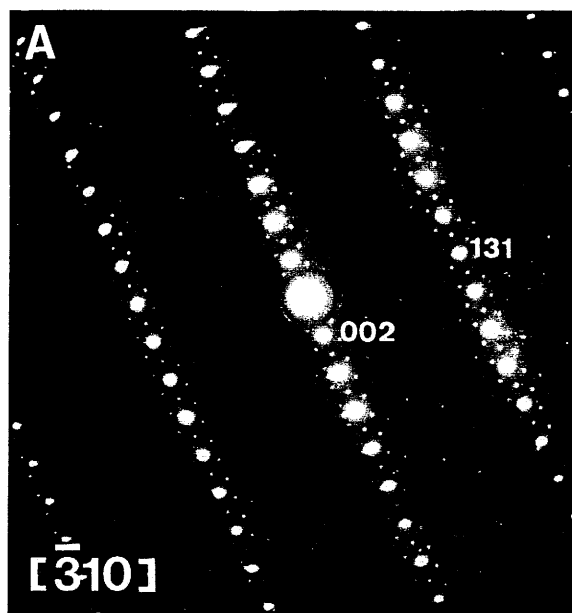


Fig. 19 : Clichés de diffraction électronique d'un cristal de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ obtenus à température ambiante sous un faisceau électronique d'intensité réduite.

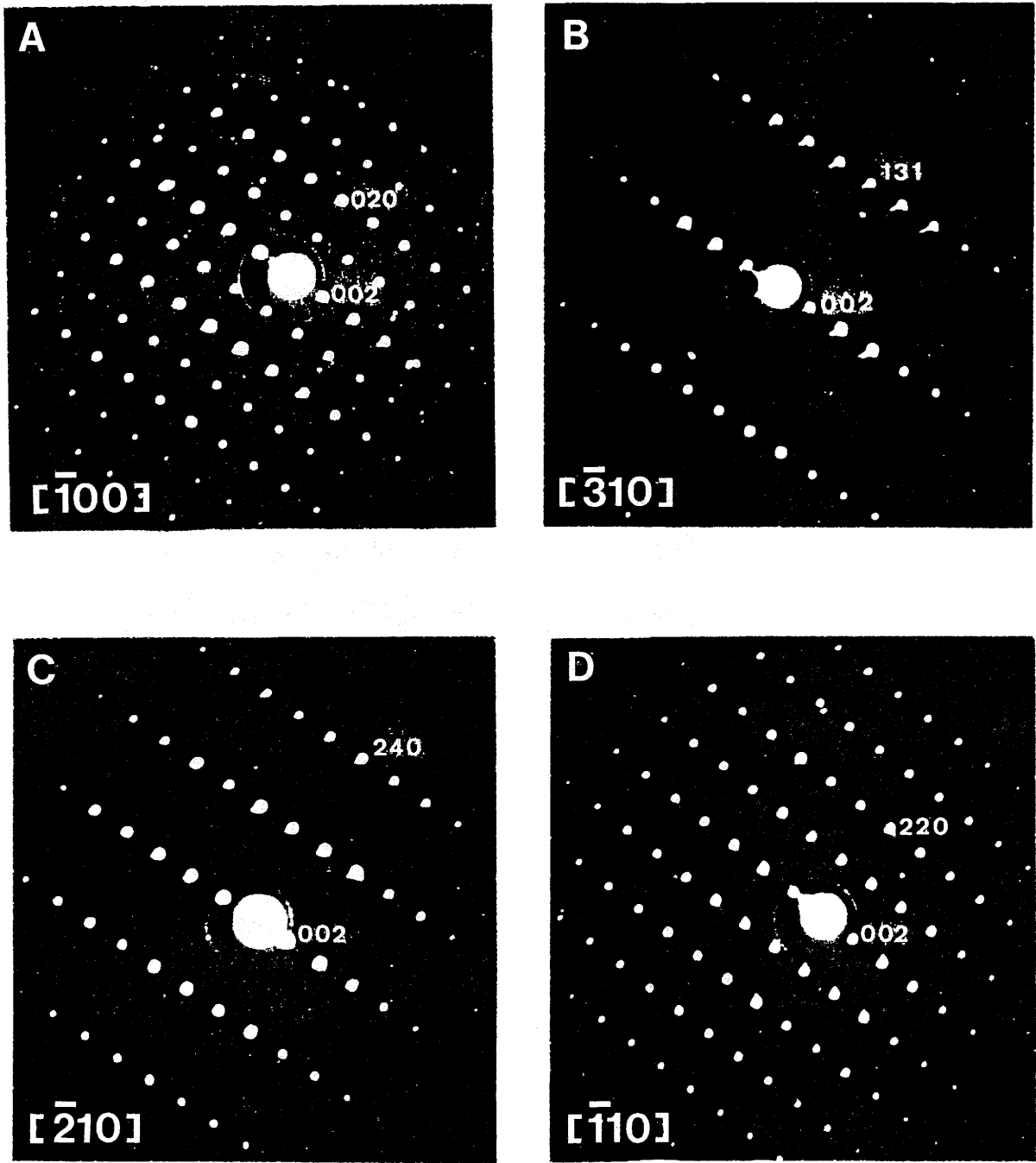


Fig. 20 : Clichés de diffraction électronique d'un cristal de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ réduit après oxydation électrochimique à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$.

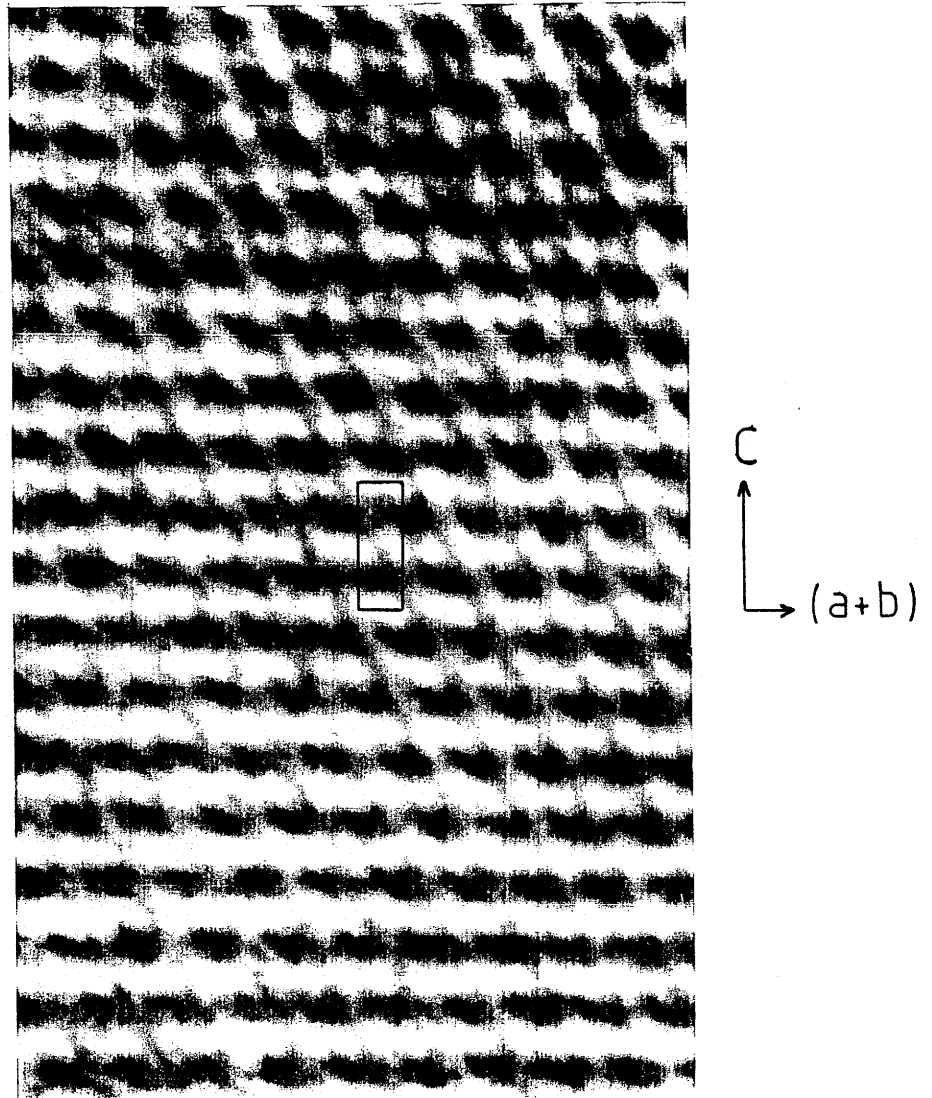


Fig. 21 : Image Haute Résolution obtenue à partir de l'axe de zone $[1\bar{1}0]$.

III-3-6-CONCLUSION

De cette étude, plusieurs conclusions peuvent être tirées:

i) - en ce qui concerne le matériau de départ préparé à l'air ($\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$, $\delta \approx 0$) ou le matériau réduit électrochimiquement ($\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$, $\delta = 0$), les observations de microscopie électronique ne révèlent quasiment aucun défaut structural étendu. Seules ont été détectées des macles dans le matériau préparé à l'air et trempé.

Les clichés ne comportent pas de taches de surstructures et peuvent être indexés en système orthorhombique avec le groupe d'espace Bmab. Ceci traduit bien une importante distorsion de la structure qui provoque des tensions internes entre les feuillets " La_2O_2 " et " CuO_2 " (cf. Chap. I). C'est la raison pour laquelle ce matériau peut accepter assez facilement de l'oxygène additionnel qui a pu être introduit en utilisant diverses méthodes dont celle que nous avons décrite dans ce mémoire, l'oxydation électrochimique.

De plus, compte tenu de l'absence des plans de cisaillement qui avaient été évoqués pour expliquer la non-stoechiométrie en oxygène de ces matériaux mais que nous n'avons jamais observés, nous écartons définitivement cette hypothèse [14, 15]. Nous retiendrons en revanche comme hypothèse de travail que l'intercalation d'oxygène est possible grâce à la présence des sites lacunaires dans des plans $(114)_T$ de la structure idéale comme l'ont décrit J. Darriet et al. (cf. Chap. I).

ii) - comme nous l'avons montré précédemment, le premier stade de l'intercalation conduit à une valeur de $\delta \approx 0.04$. Manifestement les clichés de diffraction, et plus particulièrement les taches intenses, ne sont pas modifiées de façon significative. Elles sont encore indexées avec le groupe d'espace Bmab.

Comme nous l'avons rappelé au Chap. II, pour les faibles compositions de δ ($0 \leq \delta \leq 0.05$), une séparation de phase est observée à température décroissante ($T < 300$ K). Elle a été mise en évidence par diverses techniques (RX, RMN, conductivité électrique, ...) et étudiée en détail par diffraction de neutrons. Ainsi C. Chaillout et al. [2] étudiant un cristal de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.032}$ ont observé cette séparation de phase et affiné à 15 K les deux phases avec le groupe d'espace Bmab, leur composition étant respectivement, $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.048}$. Les valeurs des paramètres

cristallins obtenus pour cette dernière composition sont en bon accord avec ceux que nous avons trouvés pour la phase α ($\delta \approx 0.04$). Une étude similaire de P. Radaelli et al. [3], sur des échantillons pulvérulents de composition $0.018 \leq \delta \leq 0.044$, préparés par électrochimie, confirme la démixtion à basse température en deux phases de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.055}$, mais cette dernière phase ayant une symétrie orthorhombique de type Fmmm.

Nos résultats sembleraient confirmer ceux de C. Chaillout et al. ; en revanche nous observons la présence de taches satellites additionnelles que n'avait pas révélées la diffraction de neutrons. Compte tenu de leur faible intensité et du fait qu'elles n'apparaissent qu'après l'introduction d'oxygène dans la structure, ceci nous laisse supposer une relation directe entre les deux phénomènes. Cependant la faible valeur du taux δ rend difficile toute interprétation supplémentaire en l'état de nos observations.

iii) - le deuxième et ultime stade de l'intercalation conduit à une valeur de $\delta \approx 0.09$. L'observation des clichés de diffraction montre clairement deux évolutions :

- les taches principales sont indexées en symétrie orthorhombique (conformément aux données de diffraction X) avec le groupe d'espace Fmmm.

- le nombre de taches satellites et leur intensité ont nettement augmenté.

Ceci conforte l'idée selon laquelle ces taches satellites sont réellement liées à la présence d'oxygène additionnel. L'étude en fonction de la température le confirme aussi. En effet, les premières observations réalisées à température ambiante n'avaient pas permis de les détecter et ce n'est qu'après avoir refroidi les échantillons à 100 K, température à laquelle ils ne sont généralement pas réduits, qu'elles ont pu être réellement observées de manière stable. Lorsque la température de l'échantillon augmente, l'intensité de ces spots satellites diminue jusqu'à quasiment disparaître. Si la température n'est pas trop élevée (probablement un peu au delà de la température ambiante), ces spots réapparaissent à température décroissante. En revanche au delà de 340 K (température du porte-échantillon), le matériau subit une dégradation irréversible (vraisemblablement une perte d'oxygène) qui se traduit par un retour à une symétrie de type Bmab sans taches satellites. Un phénomène semblable avait été observé lors d'une étude par A.T.G. [16].

Ces résultats permettent aussi de conclure à une certaine labilité de l'oxygène interstitiel dans cette structure : ceci est en accord non seulement avec le fait que

l'intercalation est possible à température ambiante mais aussi avec de nombreuses observations qui ont démontré cette mobilité : citons les travaux de Jorgensen [13], Ryder [17], Allan [18], P.C. Hammel [19], etc....

Le fait que le groupe d'espace qui permette d'indexer les taches principales soit le groupe Fmmm signifierait, comme nous l'avons rappelé au chapitre I que le plan d'octaèdres ne soit plus plissé ; en d'autres termes le plan CuO_2 est parfaitement "plat" bien que métriquement "rectangulaire" ($a \neq b$, $a/b \approx 0.985$). Ceci pourrait constituer un élément favorable pour un état métallique et éventuellement supraconducteur.

L'observation détaillée des clichés de diffraction a permis de mettre en évidence un ensemble de taches satellites commensurables avec le réseau de base. Une relation simple avec la maille unitaire de base (La_2CuO_4) a pu être déterminée ($6a_T.36b_T.2c_T$).

L'absence, à ce jour, d'images de réseau nous oblige alors à faire quelques interprétations basées sur des analogies avec d'autres systèmes. Ainsi des observations similaires ont déjà été mentionnées, par exemple dans des bismuthates comme $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_y$ [20] ; des taches de faible intensité similaires à celles décrites dans ce travail, ont été observées et les images correspondantes sont caractéristiques de structures modulées. L'origine de ces modulations a été attribuée soit à de l'oxygène en excès, soit à des substitutions cationiques causant des déplacements parfois marqués de certains atomes dans les plans BiO. Ceci donne naissance à une structure "plissée" avec une longueur d'onde typique. Selon l'arrangement des blocs plissés divers types de structures modulées peuvent apparaître : un exemple est donné à la figure 22.

Par analogie on peut donc imaginer que l'origine des modulations dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ serait liée à la présence d'oxygène additionnel dans les plans La_2O_2 . Par ailleurs un calcul simple montre que, en supposant la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire par maille unitaire La_2CuO_4 , la composition d'un tel motif devenant $\text{La}_2\text{CuO}_{4.25}$ (cf. Fig. 23), environ 40% des mailles seraient affectées, ce qui pourrait être la cause de l'apparition de telles modulations.

Cette idée est confortée par deux observations antérieures :

- l'une est relative à une phase préparée sous haute pression d'oxygène de composition voisine de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.03}$ [17]. Des images de microscopie électronique en champ noir, à température décroissante, ont permis de visualiser des structures modulées

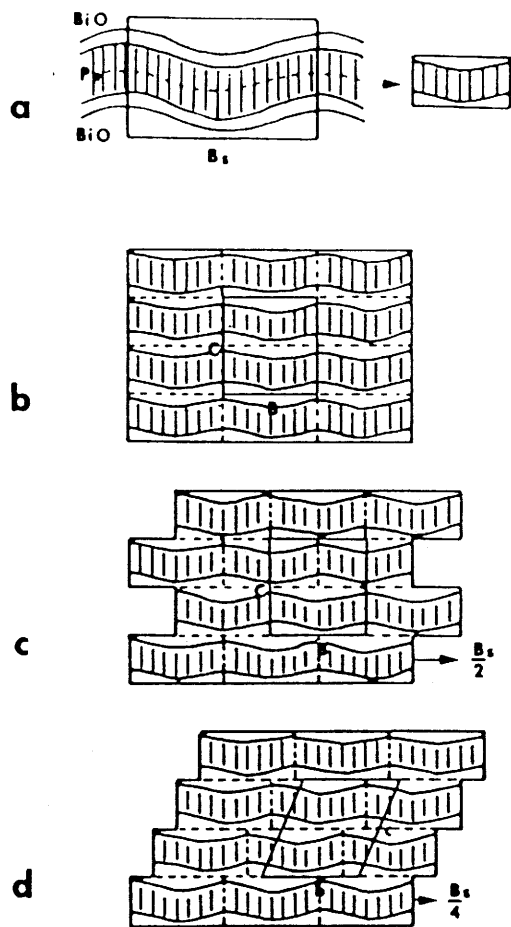


Fig. 22 : Un exemple de structures modulées dans des bismuthates obtenues à partir d'un bloc arrangé de diverses façons (selon Y. Matsui et al.)

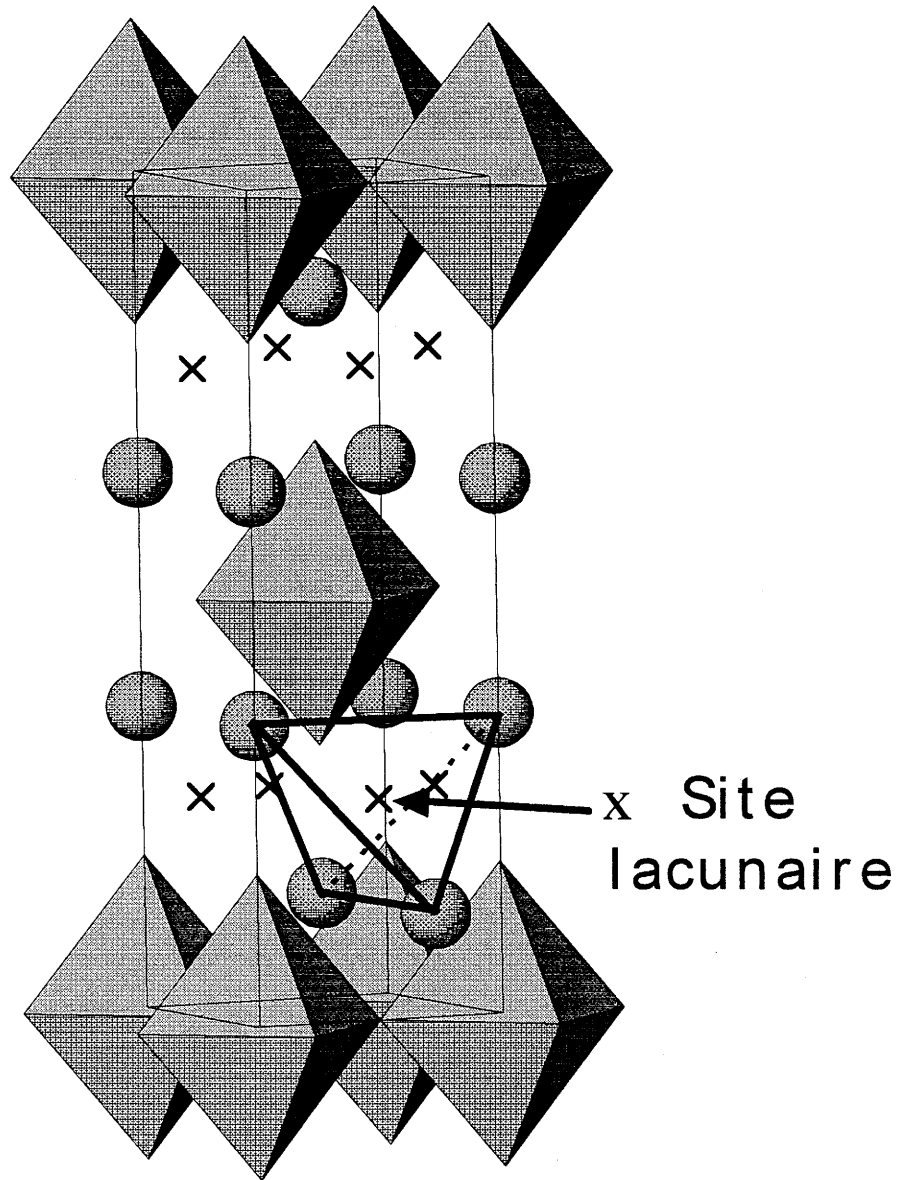


Fig. 23 : Maille unitaire de La_2CuO_4
montrant les sites disponibles pour l'oxygène additionnel
(4 sites/maille).

qui ont été interprétées en termes de ségrégation de l'oxygène additionnel en domaines de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.05}$. La période était environ 300 Å, valeur environ double du paramètre de maille le plus grand que nous ayons trouvé.

- la deuxième concerne une étude par diffraction de neutrons de P. Radaelli et al. [4] d'échantillons oxydés électrochimiquement. De façon tout-à-fait concordante avec nos résultats, ces auteurs ont aussi observés autour des taches principales de diffraction indéxées avec le groupe Fmmm, des pics satellites. Pour expliquer ces taches, ces auteurs ont émis l'hypothèse d'une maille géante ($10a_T \cdot 10b_T \cdot 6c_T$). Notons que la taille de cette maille est cependant supérieure à celle que nous avons déterminée.

D'un point de vue structural, diverses études antérieures ont montré que la présence d'oxygène dans les sites "interstitiels", qu'il serait plus exact d'appeler "lacunaires" (cf. Chap. I, Fig. 7a), induisait un déplacement de l'oxygène apical de l'octaèdre CuO_6 , des distances O-O relativement courtes ($\approx 2\text{Å}$) dans le plan La_2O_2 , et comme conséquence un allongement de la distance Cu- O_{ap} . De ce fait une telle ségrégation de l'oxygène va nécessairement entraîner une modulation de ces distances Cu- O_{ap} .

Une question demeure, pourquoi observe-t-on une structure modulée plutôt qu'un ordre bien défini ? Un élément de réponse pourrait être trouvé en examinant le système voisin du nickel. En effet, dans des travaux récents, A. Demourgues et al. [21] ont montré que dans $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$, composé pour lequel le taux d'oxygène excédentaire est sensiblement plus élevé, un ordre total intervenait, corrélé à une dismutation du nickel de la forme $\text{Ni}^{2+} (3d^8) \Leftrightarrow \text{Ni}^+ (3d^9) + \text{Ni}^{3+} (3d^7)$ et à l'établissement d'une distorsion périodique du réseau (PLD, Periodic Lattice Distortion), plus particulièrement du plan NiO_2 . La formation surprenante de Ni^+ a pu être expliquée par la présence proche de l'oxygène additionnel qui induit un site octaédrique allongé. Cet effet stabilisant ne semble n'avoir été observé à ce jour que dans ce composé, les autres compositions conduisant à des structures incommensurables [22]. Dans le cas du cuivre cet effet stabilisant ne peut exister : en effet la dismutation du cuivre $\text{Cu}^{2+} \Leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Cu}^{3+}$ conduirait à la formation de cuivre monovalent ($3d^{10}$) dont on sait qu'il se trouve plutôt stabilisé par une coordinence linéaire (qui ne peut apparaître simplement dans cette structure) que par un octaèdre allongé. De ce fait la situation la plus favorable du point de vue énergétique semble être une ségrégation modulée de l'oxygène additionnel comme cela l'a été observé dans plusieurs cuprates [23-25].

Enfin le fait que la structure adopte une symétrie orthorhombique de type Fmmm signifie que le plan CuO_2 dopé en trous demeure rigide ; seuls les atomes d'oxygène apicaux seraient affectés et déviés de leur position initiale pour produire une structure modulée, les atomes lourds demeurant dans des positions cristallographiques du groupe Fmmm. Quelques atomes d'oxygène seulement étant concernés, ceci expliquerait le fait que les taches satellites soient de faible intensité.

L'obtention d'une image haute résolution serait nécessaire pour confirmer ces hypothèses. Les essais réalisés avec ces matériaux comme avec ceux du système voisin du nickel ont malheureusement montré une dégradation du matériau sous le faisceau en mode image.

- Diagramme de phases

L'ensemble des études précédentes et des résultats antérieurs obtenus dans le groupe nous permettent alors de proposer un diagramme de phases du système $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Il est représenté à la figure 24. Quelques remarques peuvent être faites :

- nous avons attribué aux trois phases de faibles domaines d'existence.
- la phase α apparaît être la composition limite du domaine où apparaît la démixtion de phases ($0 < \delta < 0.05$).
- dans le domaine métallique, uniquement deux phases semblent exister, la phase β étant la plus riche en oxygène.

Ce dernier résultat contredit les résultats d'une étude apparue pendant la rédaction de ce mémoire. Par diffraction X synchrotron, J. Schirber et al. δ [26] ont annoncé l'existence d'une autre phase de composition voisine de β , dont le paramètre c est légèrement plus petit et la distorsion orthorhombique plus faible, T_C très voisin (45 K). Cependant les conditions d'oxydation reportées par les auteurs montrent que ces matériaux ne peuvent pas être monophasés, ce qui amène quelques doutes sur leurs conclusions !.

Réflexions sur la diffusion de l'oxygène.

Depuis la découverte de l'oxydation électrochimique, l'explication du processus d'intercalation de l'oxygène demeure encore assez conjectural. Cependant les travaux menés au sein du groupe ont permis de dégager quelques idées fortes [27]:

- les espèces intercalées sont bien des atomes d'oxygène, non des ions OH .

Diagramme de Phases de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

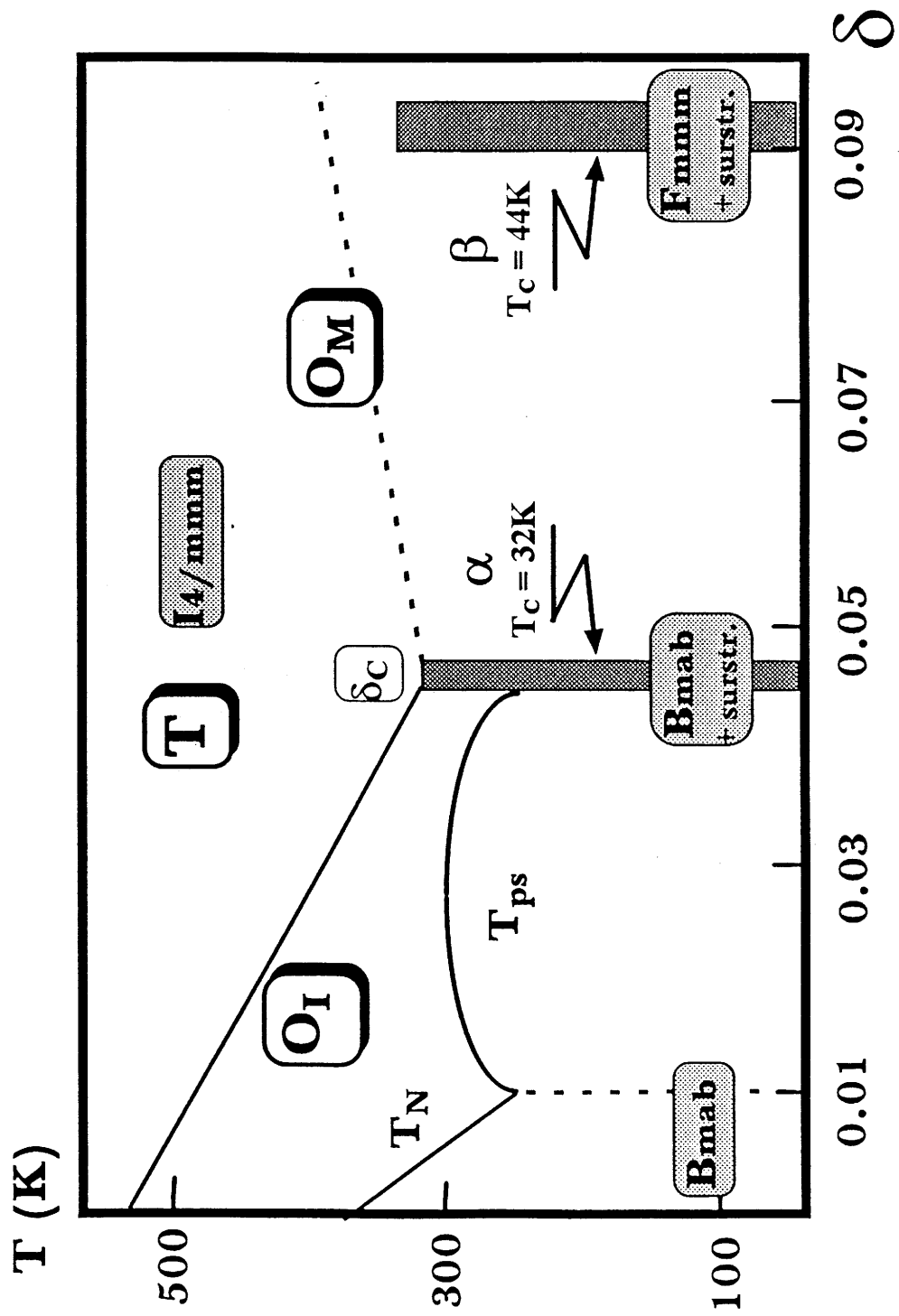


Fig. 24 : Diagramme de phases de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

- compte tenu des valeurs déterminées pour le coefficient de diffusion de l'espèce migrante, $D_{ox} \approx 10^{-9}$ - 10^{-12} cm²/s, il ne peut s'agir d'ions O²⁻.

- le mécanisme de l'oxydation électrochimique et plus particulièrement l'étape limitante, montre la formation d'espèces O⁻ en surface du matériau.

- le phénomène d'oxydation semble être le privilège des oxydes dits "à transfert de charge" pour lesquels une valence mixte de l'oxygène O^{2- / O⁻} est possible [28].

Ceci nous a alors amené à proposer un mécanisme de diffusion faisant intervenir des espèces O⁻ dont le rayon ionique (1.10 Å) est nettement plus petit que celui de O²⁻ (1.40 Å). Cette idée se trouve confortée si l'on regarde l'espace disponible pour la migration de ces anions dans La₂CuO₄. La figure 25 représente les files de lacunes dans le plan (204)_O en supposant les atomes sphériques et compacts : il est assez clair que la diffusion

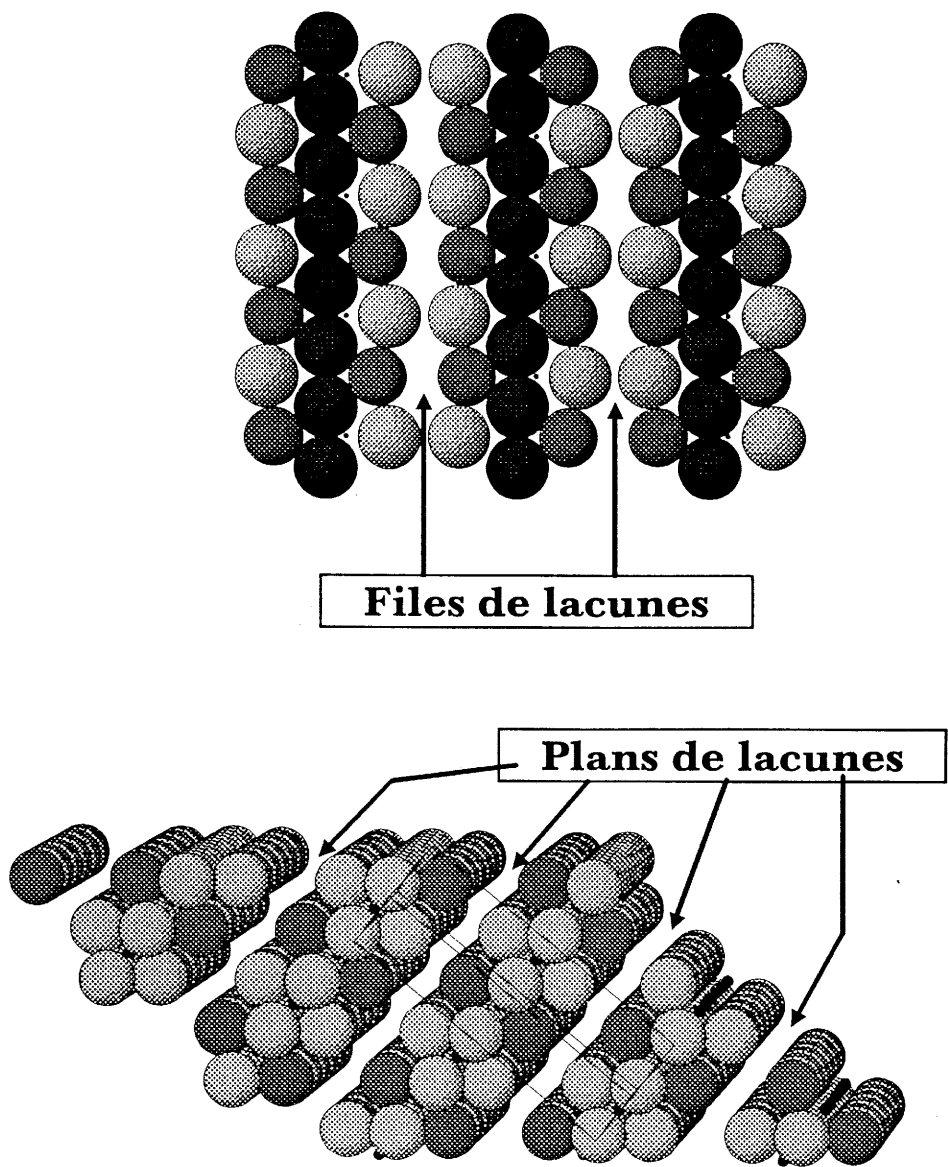


Fig. 25 : Visualisation des files $[010]_O$ de lacunes formant les espaces bidimensionnels de diffusion pour l'oxygène

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J-C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J-P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau et M. Pouchard
Physica C 202, p 209-218 (1992)
- [2] C. Chaillout, J. Chenevas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin et J.E. Schirber
Physica C, 170, p 87-94 (1990)
- [3] P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, R. Kleb, B.A. Hunter, F.C. Chou et D.C. Johnston
Phys. Rev. B 49 (9), p 6239-6245 (1994)
- [4] P.G. Radaelli, J.D. Jorgensen, A.J. Schultz, B.A. Hunter, J.I. Wagner, F.C. Chou et D.C. Johnston
Phys. Rev. B 48 (1), p 499-510 (1993)
- [5] J.B. Goodenough, J-S. Zhou et K. Allan
J. Mater. Chem, 1 (5), p 715-724 (1991)
- [6] A. Villesuzanne
Communication privée.
- [7] M. Suzuki
phys. rev. B, 39, p2312 (1989)
- [8] T. Kyômen, M. Oguni, M. itoh et J.D. Yu
Phys. Rev. B, 51 (5), p 3181-3185 (1995)
- [9] F. Izumi, Y-I. Kim, E. Takayama-Muromachi et T. Kamiyama
Physica C, 235-240, p 841-842 (1994)
- [10] N. Lagueyte, F. Weill, A. Wattiaux et J-C. grenier
Eur. J. solid Inorg. chem., 30, p 859-869 (1993)
- [11] E. Takayama-Muromachi, T. Sasaki et Y. Matsui
Physica C 207, p97-101 (1993)
- [12] F. Weill, B. Chevalier, M. Chambon, A. Tressaud, B. Darriet, J. Etourneau et G. Van Tendeloo
Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 30, p 1095-1108 (1993)
- [13] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Hinks, L. Sodernholm, B. Morosin, J.E. Schirber, E.L. Venturini et D.S. Ginley
Phys. Rev. B 38(16), p 11337-11345 (1988)
- [14] J. Galy
Acta. Cryst., B 48, p 777-781 (1992)
- [15] G. Van Tendeloo et S. Amelinckx
Appl. Phys. A 52, p 313-316 (1991)

- [16] J-G. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J.C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau et M. Pouchard
Physica C 173, p 139-144 (1991)
- [17] J. Ryder, P.A. Midgley, R. Exley, R.J. Beynon, D.L. Yates, L. Afalfiz, et J.A. Wilson
Physica C 173, p 9-24 (1991)
- [18] N.L. Allan et W.C. MacKrodt
Phil. Mag., 64(5), p 11029 (1991)
- [19] P.C. Hammel, E.T. Ahrens, A.P. Reyes, J.D. Thompson, D.D. Mac Laughlin, Z. Fisk, P.C. Canfield et J.E. Schirber
Proc. Phase Separation in Cuprate superconductors, Ed. K.A. Müller et G. Benedek
World Scientific Publ., p 139 (1993)
- [20] Y. Matsui, S. Takekawa, K. Kishio, A. Umezono, S. Nakamura, C. Tsuruta et K. Ibe
Mat. Trans. Jim, 31(7), 595 (1990)
- [21] A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J.-C. Grenier, P. Gravereau et M. Pouchard
J. Solid State Chem., 106, p 317 (1993)
J. Solid State Chem., 106, p 330 (1993)
- [22] A. Demourgues, F. Weill, J.-C. Grenier, A. Wattiaux et M. Pouchard
Physica C 192, p 425-434 (1992)
- [23] F. Garcia-Alvarado, E. Moran et M.A. Alario-Franco
J. Sol. State Chem., 98, p 245-251 (1992)
- [24] Z. Hiroi, Y. Ikeda, M. Takano et Y. Bando
J. Mater. Res., 6 (3), p 435-445 (1991)
- [25] M. Hervieu, C. Michel, B. Domenges, Y. Laligant, A. Lebail, G. Ferey et B. Raveau
Modern Physics Letters B, 2 (1), p 491-500 (1988)
- [26] M.K. Crawford, R.L. Harlow, E.M. Mc Carron, N. Herron, W.E. Farneth, W.J. Donahue, B.A. Parkinson et J. Schirber
J. Phys. Chem. Solids, 56(10), p 1459-1469 (1995)
- [27] J.-C. Grenier, F. Arrouy, J.-P. Locquet, C. Monroux, M. Pouchard, A. Villesuzanne et A. Wattiaux
Proceedings of the second international workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors" E. Sigmund and K.A. Müller (Eds.)
September 4-10 (1993), Cottbus, Germany
- [28] J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai et R.M. Metzger
J. Sol. State Chem., 90, p 168 (1991)

CHAPITRE IV

OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE MATERIAUX MONOCRISTALLINS

IV-OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE MATERIAUX MONOCRISTALLINS

Les travaux menés jusqu'à ce jour étaient pour la plupart réalisés sur des électrodes de type céramique; plus particulièrement l'étude du mécanisme de la réaction d'oxydation n'a été faite qu'aux travers de techniques électrochimiques plus ou moins adaptées aux échantillons polycristallins [1,2]. Ces travaux ont montré un coefficient de diffusion des espèces électroactives, à température ambiante, relativement élevé et un doute subsiste concernant la nature de cette diffusion. En effet une alternative est possible, soit le coefficient mesuré est intrinsèque aux cristallites, soit il est relatif aux joints de grain, soit enfin il résulte des deux phénomènes.

Il s'avère donc qu'une étude sur des échantillons monocristallins pourrait être de nature à apporter des informations nouvelles. Ceci nous a amenés à rechercher deux types d'échantillons, des couches minces monocristallines et des monocristaux afin d'en entreprendre l'étude de l'oxydation électrochimique.

IV-1-OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE COUCHES MINCES DE La_2CuO_4

IV-1-1-Introduction

Les couches minces monocristallines de La_2CuO_4 ont été préparées par M.B.E (Molecular Beam Epitaxy) au Laboratoire de Recherche d'I.B.M. à Zurich, dans le cadre d'une collaboration scientifique avec M J-P. Locquet et d'un séjour de cinq semaines qui m'a permis d'appréhender cette technique de préparation. Les travaux concernant l'oxydation électrochimique ont été initiés à l'I.C.M.C.B., et ensuite développés à I.B.M. par F. Arrouy en collaboration avec notre groupe de recherche. Ce chapitre rassemble les principaux résultats.

IV-1-2-Préparation des couches minces

IV-1-2-1-Epitaxie par Jets Moléculaires ou technique M.B.E. (Molecular Beam Epitaxy)

Cette technique d'épitaxie par évaporation sous vide et condensation de produits sources, appelée «Molecular Beam Epitaxy», est née aux Etats-Unis dans les

années 60. La méthode consiste à faire interagir dans une enceinte à très basse pression résiduelle (souvent inférieure à 1.33×10^{-8} Pa), des flux atomiques ou moléculaires. Ces flux, issus de cellules d'évaporation cylindriques ou coniques, sont dirigés sur un substrat le plus souvent monocristallin porté à température convenable. Il s'agit d'homoépitaxie si le substrat est de même nature que la couche déposée, ou hétéroépitaxie dans le cas contraire. L'épitaxie par jets moléculaires est particulièrement adaptée à la préparation de matériaux en couches très minces sous forme monocristalline, en contrôlant parfaitement leur composition. Un schéma de principe de l'appareillage est représenté à la figure 1. Les avantages caractéristiques de cette méthode d'élaboration sont les suivants :

- Excellent contrôle de la vitesse de croissance dans une large gamme ($0.1 \mu\text{m.h}^{-1}$ à $10 \mu\text{m.h}^{-1}$).

- Possibilité de réaliser des profils graduels de dopage, de concentration, des variations abruptes de composition par interposition d'écrans (shutter) dans les flux de matériaux sources.

- Très bonne résolution géométrique de la surface (rugosité $< 10 \text{Å}$).

- Possibilité de réaliser la croissance au travers d'un masque, ou de façon sélective sur une surface traitée.

- Et enfin, caractère exceptionnel par rapport aux autres méthodes de croissance épitaxiales, la possibilité d'étude in situ de l'interface de croissance par toute technique faisant intervenir un transport d'électrons dans le vide (diffraction d'électrons, spectroscopie d'électrons).

IV-1-2-2-Obtention des couches minces de La_2CuO_4

Les produits sources que sont le lanthane et le cuivre monoatomiques sont généralement sublimés en combinant un chauffage classique par rayonnement avec un bombardement d'électrons accélérés par un potentiel allant jusqu'à 11 kV. Les quantités d'atomes sublimées dans l'enceinte sont mesurées à l'aide d'un spectromètre de masse quadropolaire. L'oxygène atomique est quant à lui, généré à partir d'oxygène moléculaire soumis à un champ hautes fréquences.

La croissance des couches minces de La_2CuO_4 s'effectue par une déposition alternée de monocouches " La_2O_2 " et " CuO " dont les flux sont obtenus techniquement par l'ouverture simultanée des fenêtres (shutters) des cellules contenant les produits sources

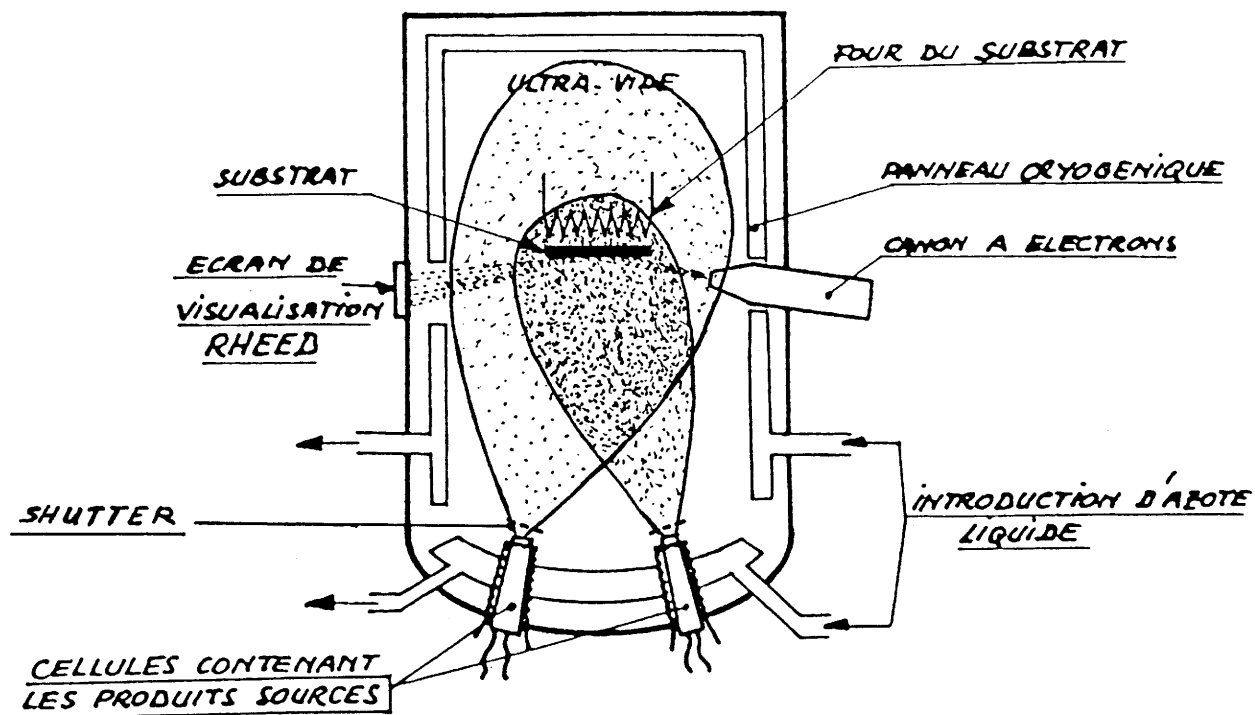


Fig. 1 : Schéma de principe de l'appareillage.

lanthane et oxygène, puis cuivre et oxygène. Les conditions de dépôt épitaxiale optimales nécessitent un substrat de SrTiO₃ monocristallin porté à une température de 700°C, un flux d'oxygène atomique approximativement de 4×10^{14} atomes par $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une pression d'oxygène résiduelle de 2.66×10^{-5} Pa. Cette méthode est caractéristique d'une déposition dite couche par couche (layer by layer deposition). Une fois l'épaisseur souhaitée atteinte, les échantillons sont lentement refroidis jusqu'à la température ambiante.

Pendant l'élaboration, la croissance des couches est caractérisée et contrôlée de façon in situ par RHEED (Reflection High-Energy Electron Diffraction).

Les couches minces ainsi obtenues sont de couleur rose, de bonne cristallinité (l'axe \bar{c} étant perpendiculaire au plan de la couche) et présentent un comportement de type semi-conducteur.

IV-1-3-Phénomène de dégradation

Comme dans le cas des céramiques, la couche mince est utilisée comme électrode de travail, le passage du courant à travers l'échantillon étant assuré par un contact mécanique hors électrolyte avec une pince inoxydables. Cependant, contrairement aux céramiques, l'atmosphère corrosive probablement due aux vapeurs de KOH au dessus de l'électrolyte basique, entraîne une dégradation rapide du contact puis de l'échantillon. Il est alors apparu nécessaire d'isoler la partie non immergée de l'électrode. De nombreuses tentatives ont été envisagées. Ainsi, un flux d'azote au dessus de la solution n'a permis que de retarder la corrosion sans toutefois la stopper. De plus, la variation de p_{O_2} modifie sensiblement les conditions expérimentales. La méthode originale qui a été retenue, a consisté à immerger la partie de l'électrode se trouvant au dessus de l'électrolyte dans une solution :

- résistive de façon à éviter les court-circuits
- non miscible dans l'électrolyte
- inerte chimiquement et électrochimiquement vis à vis de l'électrolyte et de la couche mince
- de faible densité

afin de protéger la partie supérieure de la couche mince ainsi que le contact. Après divers essais, une huile lubrifiante remplissant l'ensemble de ces conditions, a permis de réaliser des oxydations de très longues durées (I très faible). De plus, elle a

permis d'inhiber la perte d'électrolyte par évaporation. La figure 2 donne une représentation schématique de la cellule.

IV-1-4-Etude préliminaire du comportement électrochimique de couches minces de La_2CuO_4

La figure 3 représente une courbe typique de voltammétrie cyclique (I,E) réalisée sur couches minces de La_2CuO_4 . Elle est semblable en tout point à celle habituellement obtenue sur céramique (cf. Chap. II). Elle se caractérise par une augmentation linéaire du courant en fonction du potentiel liée à la charge de la double couche d'Helmholtz C_1 , suivi de la présence d'un palier d'oxydation O_1 ($500 \leq E \leq 700$ mV) qui précède le dégagement de l'oxygène O_2 . Il faut noter, cependant, que, contrairement aux céramiques, les courants sont très faibles en raison d'une surface électroactive très faible, celle-ci étant proche de la surface géométrique compte tenu de la qualité cristalline de la surface ($S_{\text{géométrique}} \approx S_{\text{électroactive}}$).

Initialement de couleur rose, après un cycle voltammétrique, la partie de la couche mince en contact avec l'électrolyte change de couleur et devient grise. Ce changement de couleur s'accompagne d'une augmentation importante (150 mV) du potentiel de repos $E_{i=0}$ caractéristique de l'oxydation du composé. La figure 4 représente l'évolution en fonction du temps du potentiel de repos de l'électrode $E_{i=0}$ après un cycle voltammétrique. Elle se caractérise par une chute brutale du potentiel qui se stabilise autour de 70 mV proche de la valeur initiale de $E_{i=0}$, montrant une relaxation de l'électrode. Un changement de couleur de la couche mince qui redevient rose, accompagne cette réduction. Ainsi, après relaxation, la couche mince de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ est revenue à son état initial : ceci confirme la réversibilité du mécanisme d'insertion de l'oxygène (cf. Chap. II) et le caractère réducteur de l'électrolyte vis-à-vis de la phase suroxygénée. De plus, le changement de couleur (rose \leftrightarrow gris) pour ce type d'étude sera un critère in situ permettant de suivre l'état d'oxydation de notre matériau.

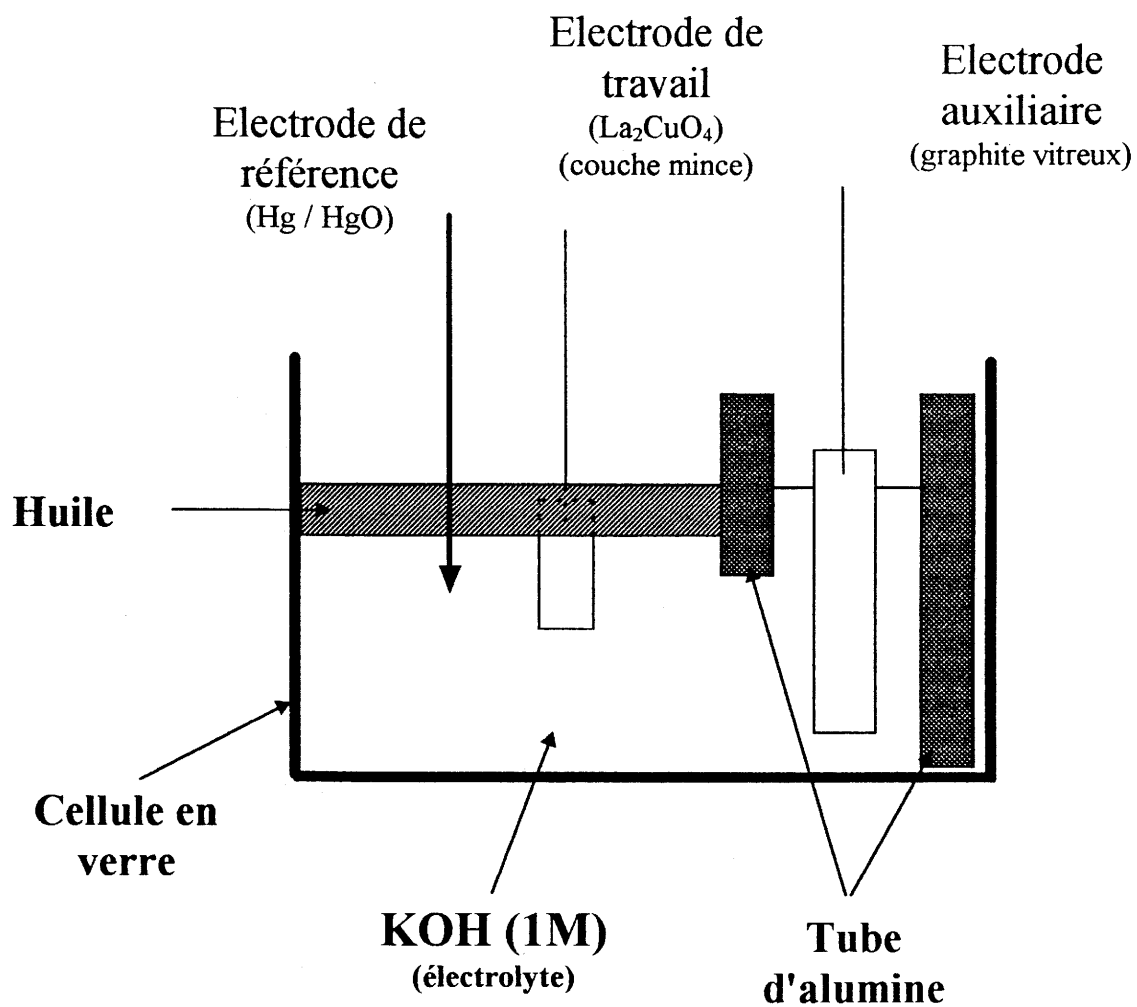


Fig. 2 : Représentation schématique de la cellule électrochimique.

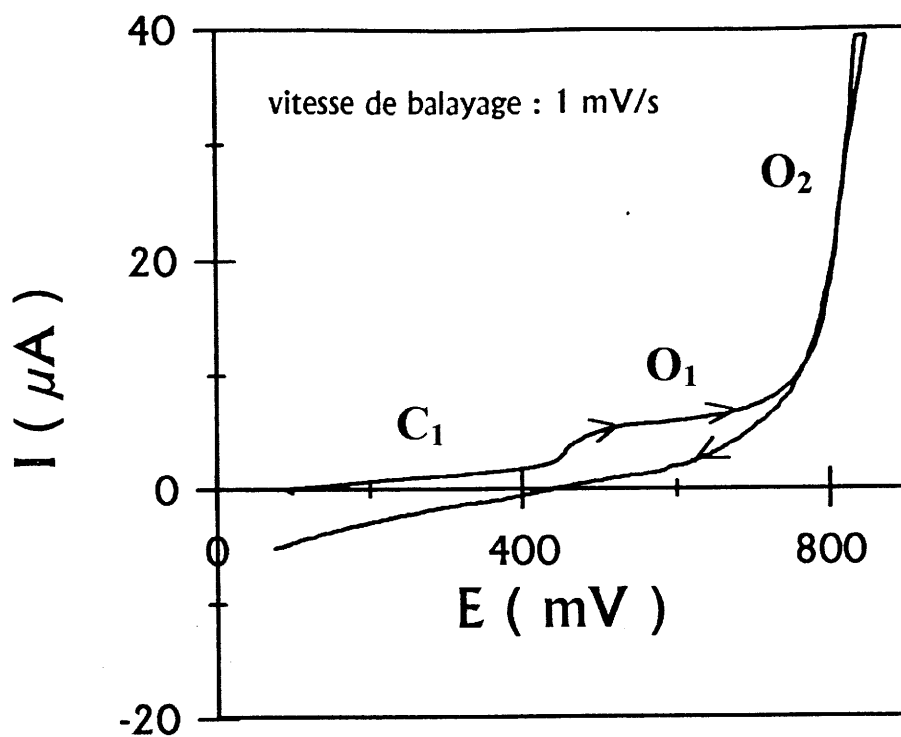


Fig. 3 : Courbe de voltammétrie (I, E) obtenue sur électrode de type La_2CuO_4 (couche mince) en milieu KOH (1M).

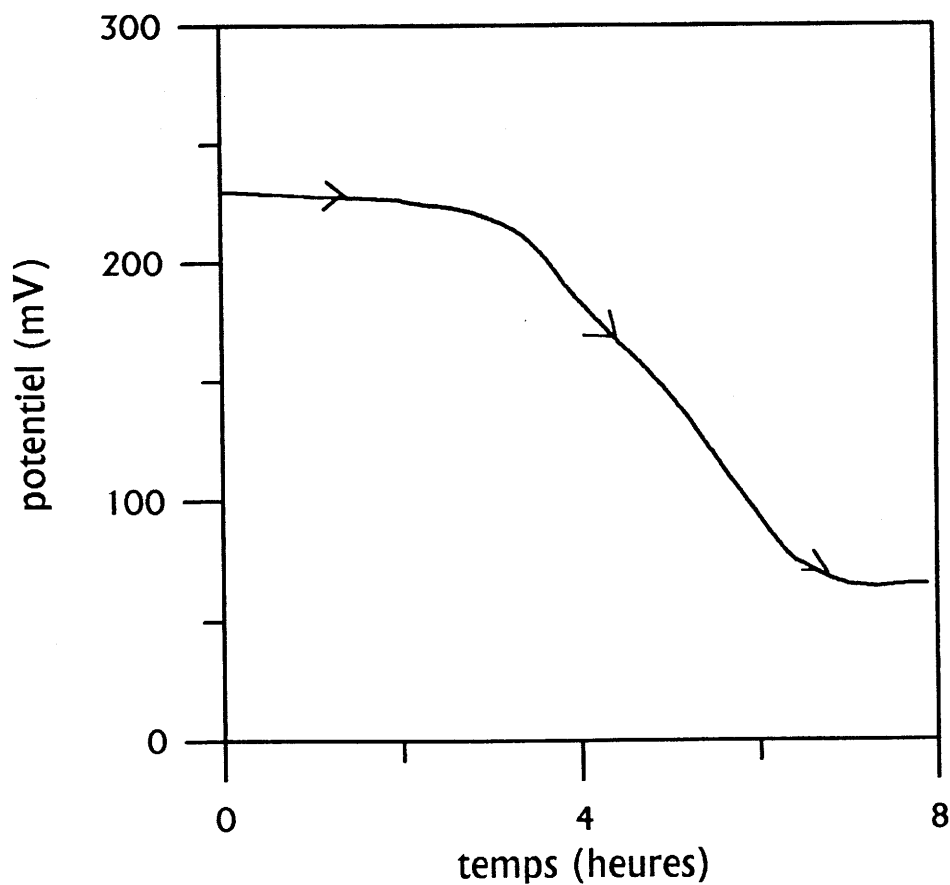


Fig. 4 : Evolution du potentiel de repos d'une couche mince de La_2CuO_4 après un cycle de voltammétrie.

IV-1-5-Oxydation en mode potentiostatique

Sur la base des premiers travaux réalisés en mode potentiostatique sur des céramiques de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ [2], nous avons tenté dans un premier temps d'oxyder de la même façon une couche mince de La_2CuO_4 initialement semi-conductrice. Ainsi, les conditions électrochimiques expérimentales relatives aux choix du potentiel (E_{ox}) d'oxydation et du temps t de polarisation sont les suivantes : $E_{\text{ox}} = 650 \text{ mV}$, $t = 3 \text{ jours}$. La valeur de E_{ox} a été déterminée au regard du comportement électrochimique de la couche mince décrit au paragraphe précédent.

La figure 5 représente l'évolution thermique de la résistivité électrique de la couche mince avant et après oxydation électrochimique. Avant oxydation, le comportement électrique de la couche mince de couleur rose est celui d'un semi-conducteur. Après polarisation, la couche mince devient métallique et présente une transition supraconductrice à 37 K avec un onset autour de 55 K. Sa couleur est grise. La photo 1 montre le changement de couleur observé entre une couche mince avant oxydation (rose) et après oxydation (grise).

L'analyse cristallographique par rayons X réalisée avant polarisation rend compte d'une croissance de la couche mince selon l'axe \bar{c} . Après traitement électrochimique, aucune dégradation n'est observée. Le diffractogramme de rayons X est analogue, le déplacement des raies de diffraction 00l traduisant une augmentation du paramètre c (cf. Fig. 6). La valeur du paramètre c avant oxydation est de 13.156 \AA , valeur conforme à celle obtenue pour des céramiques faiblement dopées en oxygène ($\delta \approx 0$). Après oxydation, elle est de 13.217 \AA et est caractéristique d'un composé suroxygéné dont la composition serait voisine de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ (cf. Chap. III).

Ainsi, l'oxydation par voie électrochimique affecte de façon notable à la fois les propriétés structurales et électriques des couches minces de La_2CuO_4 , les rendant supraconductrices avec des températures de transition ($T_c = 37 \text{ K}$) supérieures à celles atteintes avec des couches minces élaborées par M.B.E. et refroidies lentement "in situ" sous une faible pression en oxygène atomique ($T_c = 30 \text{ K}$) [3].

Toutefois, la trop faible quantité de matière déposée sur le substrat (épaisseur = 1000 \AA) ne permet pas, par les techniques de caractérisations usuelles, de déterminer correctement et avec précision la quantité d'oxygène insérée dans le matériau. Aussi, afin de palier à ce problème, il a été envisagé d'oxyder une couche

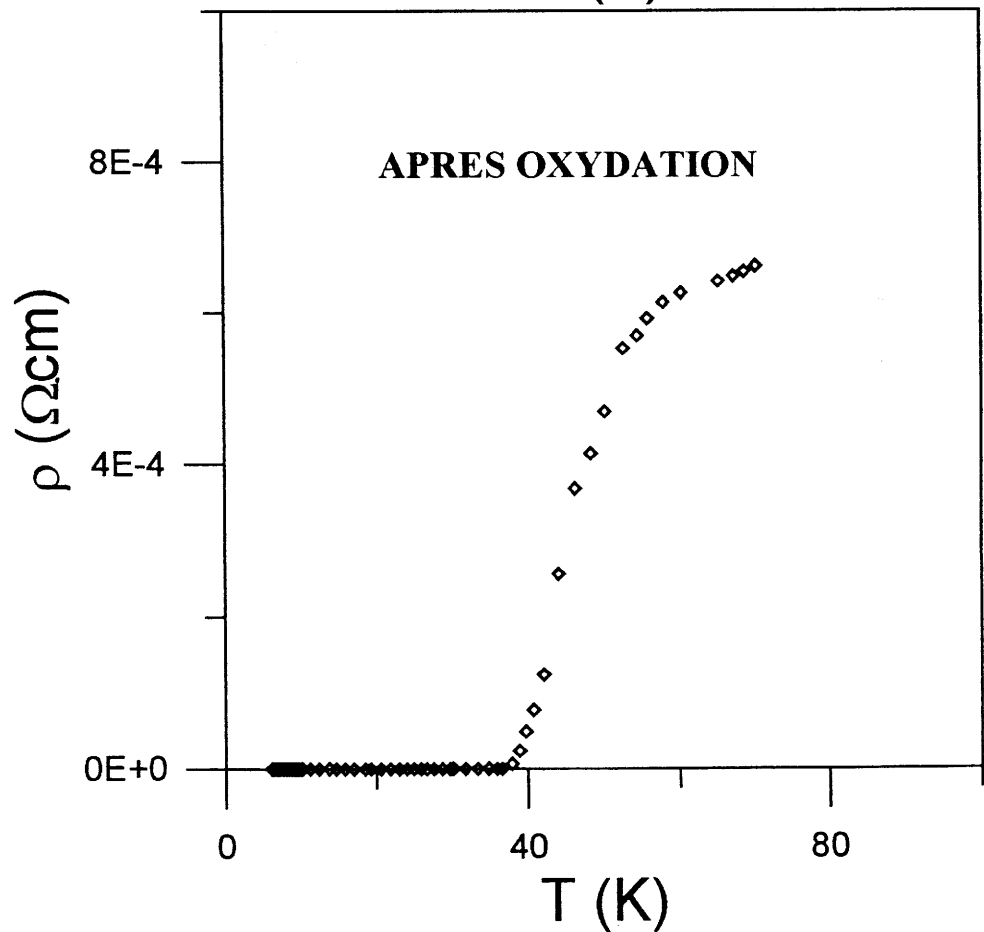
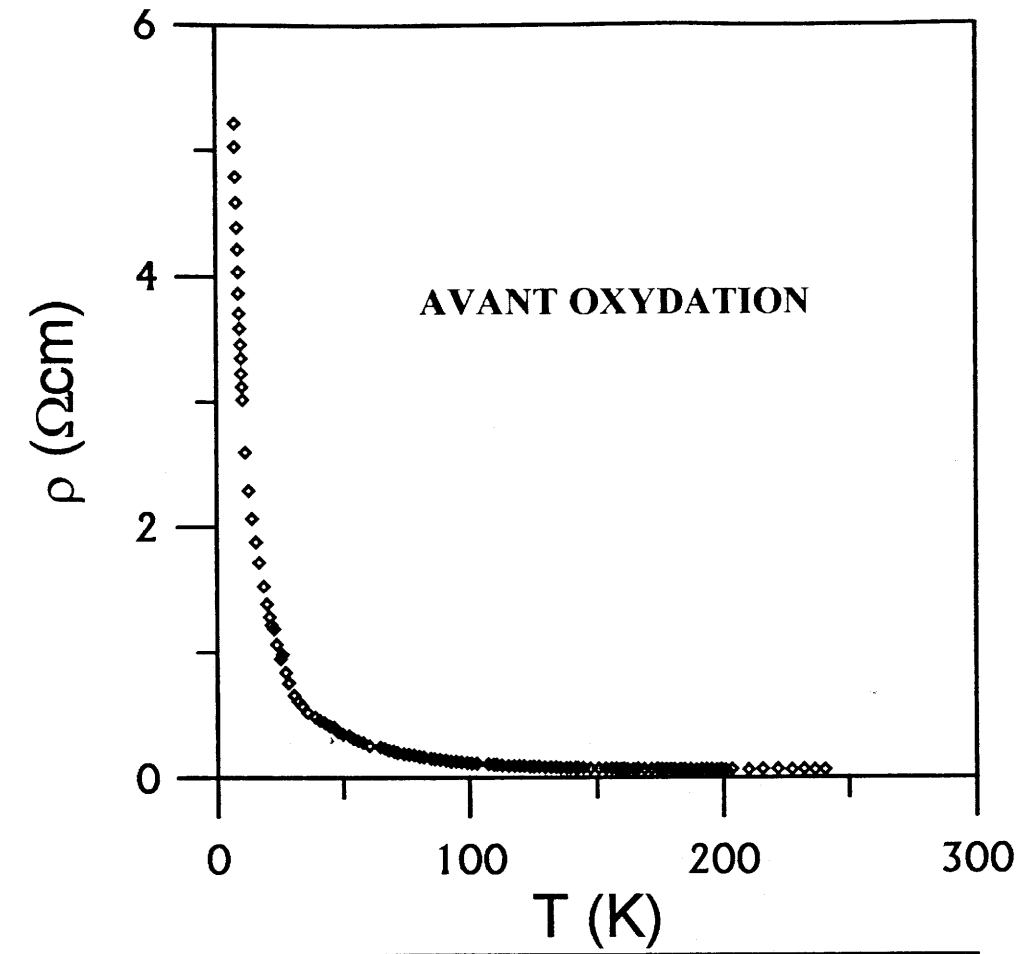
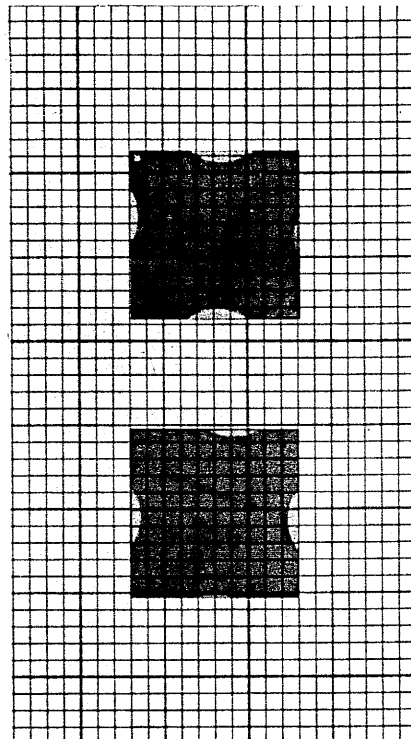


Fig. 5 : Evolution thermique de la résistivité électrique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ avant et après oxydation.

Photo 1 : Couches minces de La_2CuO_4 avant oxydation (rose) et après oxydation (grise).



← **AVANT OXYDATION**

← **APRES OXYDATION**

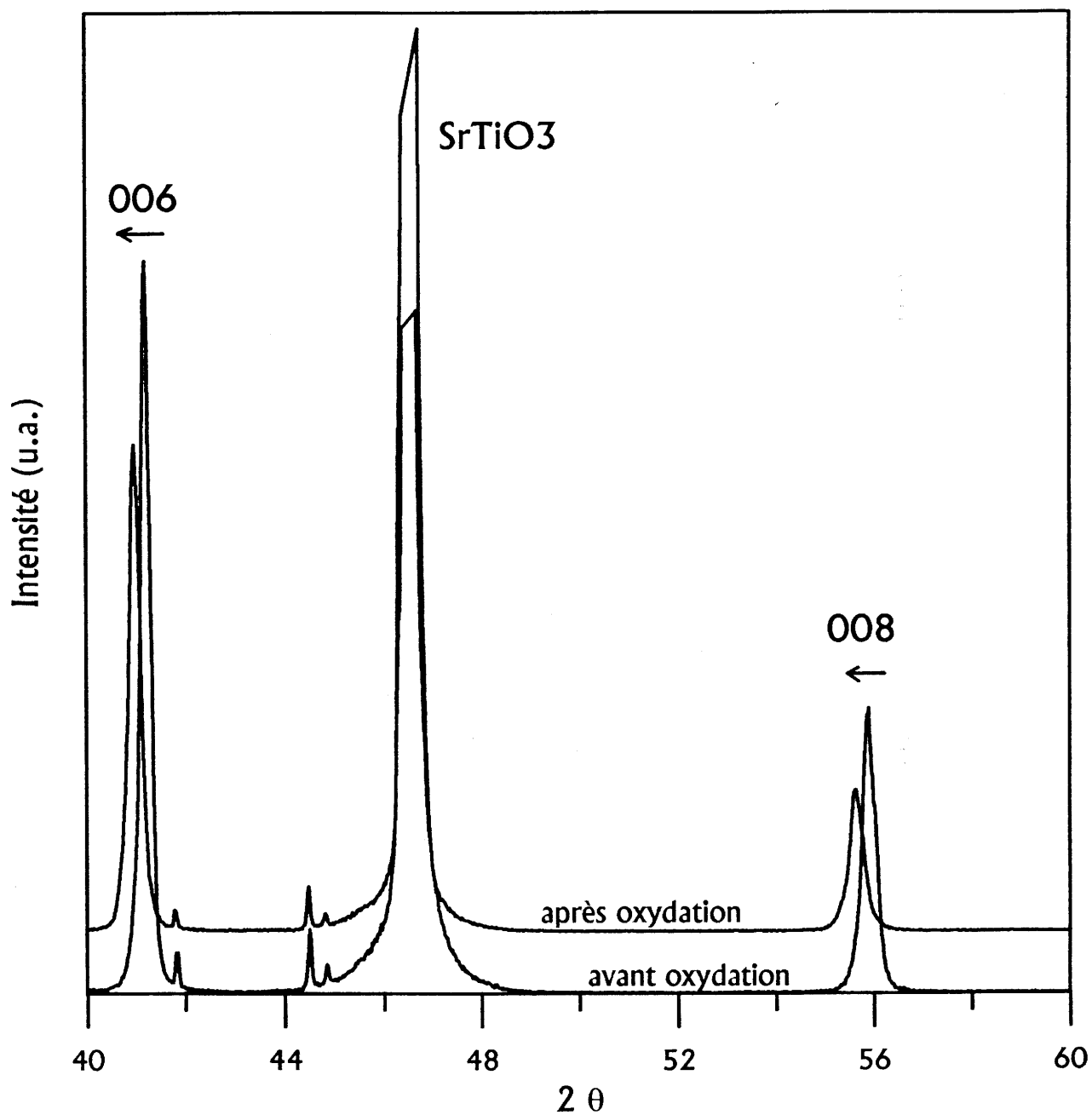


Fig. 6 : Diffractogrammes de rayons X d'une couche mince de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ avant et après oxydation.

mince de La_2CuO_4 en mode galvanostatique sous courant faible afin de contrôler, comme dans le cas des céramiques, le taux δ d'oxygène intercalé dans le matériau.

IV-1-6-Oxydation en mode galvanostatique

En mode galvanostatique, la relation simple $I_{\text{ox}}.t = 2. \delta.F.m / M$ [1] que nous avons mentionnée par ailleurs (cf. Chap. II) peut être avantageusement utilisée. Ainsi, la valeur de l'intensité du courant d'oxydation peut être calculée dès l'instant où l'on connaît les valeurs de m , de δ souhaité, et du temps de polarisation t désiré.

En ce qui concerne la masse m , elle peut être évaluée à partir de la masse volumique de La_2CuO_4 ($d_{\text{La}_2\text{CuO}_4} = 7.047 \text{ g.cm}^{-3}$) et du volume déposé de La_2CuO_4 sur le support SrTiO_3 . Ainsi, pour une épaisseur de 1000 \AA , la valeur du volume est de $0.25 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3$, la masse m est alors égale à $2 \cdot 10^{-5} \text{ g}$.

La valeur de δ souhaitée est celle déterminée lors des études réalisées sur les céramiques de La_2CuO_4 , c'est-à-dire $\delta = 0.09$.

Dans un premier temps, le choix du temps de polarisation a été fait à partir des résultats précédemment obtenus sur les électrodes de type céramique, soit : $t = 20$ jours.

A partir de ces hypothèses de calcul, la valeur de l'intensité de courant calculée est 0.5 nA . Malheureusement, pour des raisons pratiques, des courants aussi faibles ne peuvent pas être générés. De ce fait, le choix de la valeur du courant a été dicté par la résolution des appareillages utilisés à savoir $I = 10 \text{ nA}$ soit 20 fois supérieur au courant initialement calculé.

La figure 7 représente l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction de la durée de traitement, convertie en δ coulométrique selon la relation [1]. Elle se caractérise par une variation brusque du potentiel autour de la valeur $\delta = 0.07$ suivi d'un plateau au-delà de $\delta = 0.09$. Le composé obtenu après un tel traitement est de couleur grise, les propriétés électriques rendent compte d'un comportement métallique au delà de $T_c = 50 \text{ K}$ en deçà de laquelle le composé devient supraconducteur pour $T_{c_0} = 35 \text{ K}$. La valeur du paramètre c est déduite de l'analyse radiocristallographique $c = 13.208 \text{ \AA}$. L'ensemble de ces résultats, par comparaison avec les travaux réalisés sur céramique, nous permet d'estimer la composition du composé qui doit aussi être proche de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$. De plus, pour des valeurs de δ_{coul} supérieures à 0.09 , la contribution au

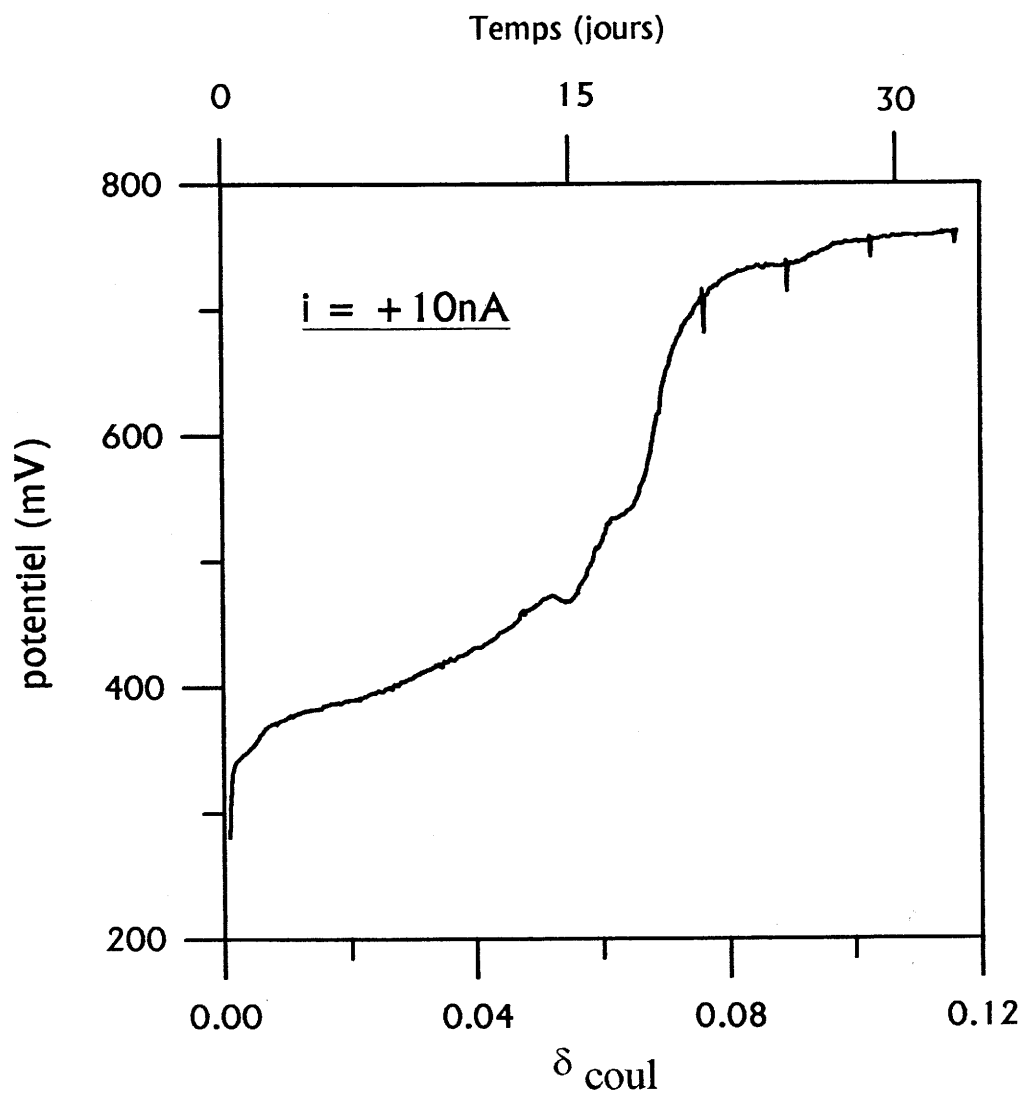


Fig. 7 : Evolution du potentiel en fonction du temps de polarisation ou du taux δ_{coul} de surstoéchiométrie en oxygène d'une électrode de type $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (couche mince) soumise à un courant de 10nA.

dégagement de l'oxygène devient alors prépondérante comme dans le cas des céramiques, le potentiel relatif à l'équilibre ($4 \text{ OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$) se situant autour de 700 mV. En revanche, aucun saut de potentiel n'est visible autour de $\delta = 0.04$. Ceci est dû au fait que la valeur du courant est trop importante et donc que la réaction est réalisée loin des conditions de pseudo-équilibre atteintes avec les céramiques. La surtension à l'électrode est telle que le saut de potentiel relatif au composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ est masqué comme cela avait été observé sur céramique avec des courants d'oxydation $\geq 40 \mu\text{A}$ (cf. Chap. II).

Etudes complémentaires :

Des études complémentaires ont été effectuées en collaboration à Zurich (ce travail a donné lieu récemment à une publication reportée au chapitre VII en fin d'annexes).

Des films ont été déposés sur différents substrats : SrTiO_3 (STO) ($a = 3.905 \text{ \AA}$) et SrLaAlO_4 (SLAO) ($a = 3.755 \text{ \AA}$) suivant l'axe c . Par diffraction X, peu de différences sont observées, les paramètres c sont assez voisins (13.135 et 13.150 \AA respectivement). En revanche des études par spectroscopie AFM montrent des microstructures différentes. Pour les deux types de films, des dislocations traversant complètement la couche sont visibles (avec une concentration d'environ $2.10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$) mais les films en épitaxie sur STO se caractérisent par la présence d'autres défauts planaires qui sont absents sur les films obtenus sur SLAO. Ceci a été attribué à la meilleure adéquation entre les valeurs des paramètres cristallins relatifs au plan (a, b) : en effet, il existe une différence de seulement -1% avec SLAO alors qu'elle est de +3% avec STO, ce qui entraîne un état de tension sur le film équivalent à une pression "pseudo-uniaxiale" d'environ 2 GPa.

Les études électrochimiques confirment celles précédemment décrites dans ce chapitre avec cependant des résultats qui les complètent.

En effet, une étude chronoampérométrique à potentiel constant ($E_{\text{ox}} = 650 \text{ mV}$) (cf. publication Fig. 8) a permis d'estimer le coefficient de diffusion des espèces électroactives dans les deux types de films, sur la base d'un modèle développé par Cottrell [4]. La valeur ainsi déterminée pour les films sur STO est d'environ $10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; elle est du même ordre que celle précédemment trouvée lors d'études

antérieures de notre groupe pour des céramiques de La_2CuO_4 [1] ou SrCoO_{3-x} [5]. Cette valeur est nettement plus grande que celle obtenue par diffusion thermique à partir de traceurs de l'oxygène ($D_{//c} \approx 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D_{//ab} \approx 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K [6]).

En revanche pour les films sur SLAO, la cinétique d'oxydation est beaucoup plus lente mais non mesurable par les techniques utilisées.

Après oxydation complète d'un film sur STO, une étude fine par diffraction X montre, comme nous l'avons mentionné auparavant, une augmentation du paramètre c , mais aussi la présence de pics de diffraction de faible intensité (001), en accord avec les observations de microscopie électronique reportée au chapitre III. Les propriétés supraconductrices sont celles décrites précédemment.

En revanche une oxydation électrochimique même prolongée d'un film préparé sur SLAO ne semble pas modifier de manière sensible ses paramètres cristallins ni améliorer ses propriétés électriques.

IV-2-OXYDATION ELECTROCHIMIQUE DE MONOCRISTAUX DE La_2CuO_4

Les travaux effectués sur couches minces ont permis de montrer la possibilité d'oxyder des échantillons monocristallins tout au moins lorsque leur épaisseur reste assez faible ($\approx 1000 \text{ \AA}$). Sur la base de ces travaux, il est apparu intéressant d'essayer d'étendre cette méthode d'oxydation aux monocristaux massiques. En effet, l'obtention de monocristaux très oxygénés reste à ce jour indispensable d'une part, pour préciser la position structurale et l'ordre des atomes d'oxygène supplémentaires dans la maille et d'autre part, pour établir une corrélation avec les propriétés supraconductrices. En effet, toutes les tentatives effectuées pour essayer d'affiner le taux d'occupation de l'oxygène additionnel à partir d'une étude par diffraction des neutrons sur poudre réalisée sur le composé oxydé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ se sont avérées beaucoup trop imprécises [1].

Les premières études structurales réalisées par C. Chaillout et al. [7] ont concerné des monocristaux de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ recuits sous pression d'oxygène et faiblement surstoechiométriques ($\delta=0.032$). Elle a confirmé pour la première fois sur cristal que l'oxygène interstitiel était localisé dans les couches " La_2O_2 ", entouré par quatre cations La^{3+} et quatre atomes d'oxygène, une liaison O-O étant particulièrement courte ($d_{\text{O-O}} = 1.64 \text{ \AA}$). Les premiers travaux concernant la préparation et la caractérisation de monocristaux oxydés par voie électrochimique ont été réalisés par F.C. Chou et al. [8].

Afin de suivre l'évolution du taux δ de surstoechiométrie, ces auteurs ont utilisé comme traitement électrochimique le mode galvanostatique. Toutefois, sur la base de nos travaux sur céramiques (cf. Chap. II), la valeur du courant utilisé ($I = +10 \mu\text{A}$) semble très élevée compte tenu de la faible surface spécifique (S_a) développée par le monocristal. Ainsi, il est évident que les conditions expérimentales utilisées lors de cette étude galvanostatique sur monocristal conduisent à l'obtention d'un phénomène mixte dans lequel la décomposition de l'électrolyte est prépondérante. Il est alors impossible, dans ces conditions, de contrôler la cinétique de la réaction d'oxydation et de déterminer par coulométrie le taux δ de surstoechiométrie en oxygène de ces monocristaux.

De part leur faible surface spécifique comparable à celle des couches minces, il semble que des courants très faibles de l'ordre de 0.5nA soient nécessaires pour se placer dans des conditions quasi-stationnaires, de façon à limiter les phénomènes d'activation et à réduire au maximum le dégagement de l'oxygène comme dans le cas des céramiques. Cependant, avec de telles conditions électrochimiques, un monocristal d'environ 30 mg nécessiterait un temps de traitement d'environ 80 ans !! De même, en choisissant une intensité de courant de 10 nA , valeur minimale et suffisamment fiable que peut fournir notre appareillage et avec laquelle nous avons travaillé sur les couches minces, nous ramenons théoriquement le temps de traitement à 4 ans qui, compte tenu des phénomènes d'activation (décomposition de l'électrolyte) et des problèmes de dégradation rencontrés avec les couches minces (cf. § IV-1-3) rend fortement incertain la réussite d'une telle expérience ! De plus, nous nous éloignons des conditions quasi-stationnaires rendant impossible la détermination par coulométrie du taux δ de surstoechiométrie en oxygène.

Cependant dans ce qui suit une étude préliminaire est décrite concernant l'oxydation électrochimique en mode galvanostatique d'un monocristal préparé par Z. Fisk et al. pour lequel nous ne connaissons pas les conditions exactes de préparation si ce n'est qu'il a été préparé par une méthode de croissance en flux. Comme le prouvent les clichés de diffraction électroniques et le montre l'image Haute Résolution obtenue par Microscopie Electronique à Transmission (cf. Fig. 8), ce monocristal semble de bonne qualité structurale et ne présente que très peu de défauts.

Ce monocristal de forme parallélépipédique ($1 \times 0.6 \times 6 \text{ mm}^3$) est maintenu plongé dans une solution de KOH (1M) par une pince en acier inoxydable. Comme nous l'avons souligné, en raison de sa faible surface géométrique, un courant d'oxydation très

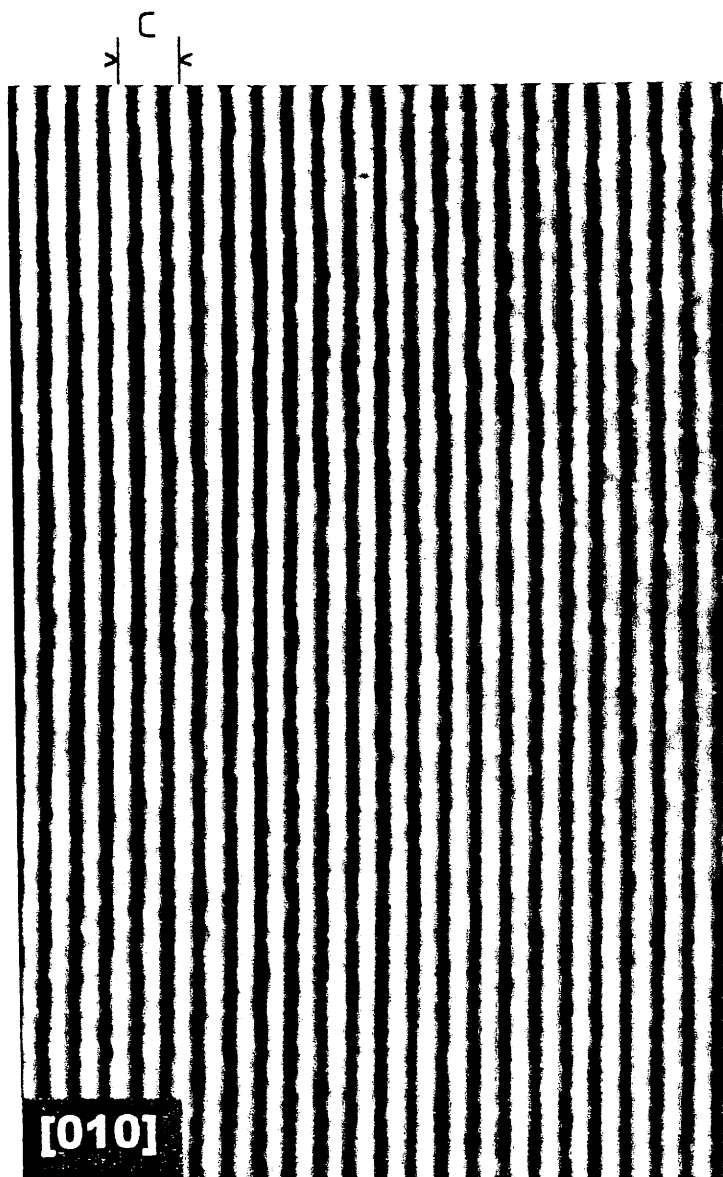


Fig. 8 : Image Haute Résolution d'un monocristal de La_2CuO_4 .

faible est nécessaire. Cependant, ce courant ne doit pas être trop faible afin de ne pas allonger le temps de traitement électrochimique.

Ainsi, pour une masse d'environ 30 mg, une durée de traitement d'environ un mois et un taux δ de surstoechiométrie envisagé de 0.10, le courant d'oxydation a été estimé à 0.5 μA d'après la relation [1], soit vingt fois plus faible que le courant d'oxydation utilisé par F.C. Chou et al. [8] pour oxyder ses monocristaux ou que celui que nous avons retenu pour oxyder les céramiques poreuses (cf. Chap. II).

Contrairement à l'étude chronopotentiométrique réalisée sur céramique (cf. Chap. II), le potentiel croît rapidement de sa valeur initiale de 350 mV, pour atteindre une valeur stationnaire proche de 670 mV. A ce potentiel, la formation de bulles à la surface du monocristal est caractéristique du dégagement d'oxygène. L'intensité de courant apparaît de toute évidence trop grande au regard de la surface électroactive du monocristal et entraîne une surtension à l'électrode qui conduit inévitablement à la décomposition de l'électrolyte. Ainsi, malgré des courants très faibles vingt fois inférieurs à ceux utilisés par F.C Chou et al., il apparaît impossible par coulométrie d'estimer le taux δ de surstoechiométrie du monocristal.

Toutefois, après un mois de polarisation, les propriétés électroniques sont modifiées. Initialement semi-conducteur, l'examen de la courbe de résistivité du monocristal (cf. Fig. 9) en fonction de la température montre, après polarisation, un comportement métallique entre 60 et 300 K. En deçà de ce domaine de température, le matériau oxydé présente même une transition supraconductrice proche de 32 K avec un onset à 45-50 K.

Une première mesure de l'aimantation en fonction de la température (5K \rightarrow 60K) sous un champ de 50 gauss après avoir refroidi l'échantillon sous champ nul (cf. Fig. 10(a)) puis une deuxième mesure de l'aimantation en fonction de la température (60K \rightarrow 5K) sous ce même champ de 50 gauss (cf. Fig. 10(b)) ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID. La courbe (a) présente une transition supraconductrice autour de 32 K alors que la courbe (b) montre de très faibles valeurs d'aimantation sous le champ considéré. De toute évidence, ces deux courbes rendent compte d'une inhomogénéité de composition au sein du cristal. De plus, les mesures d'aimantation montrent un volume supraconducteur très faible, pouvant rendre compte d'une oxydation du monocristal limitée essentiellement à la surface et expliquer, par des

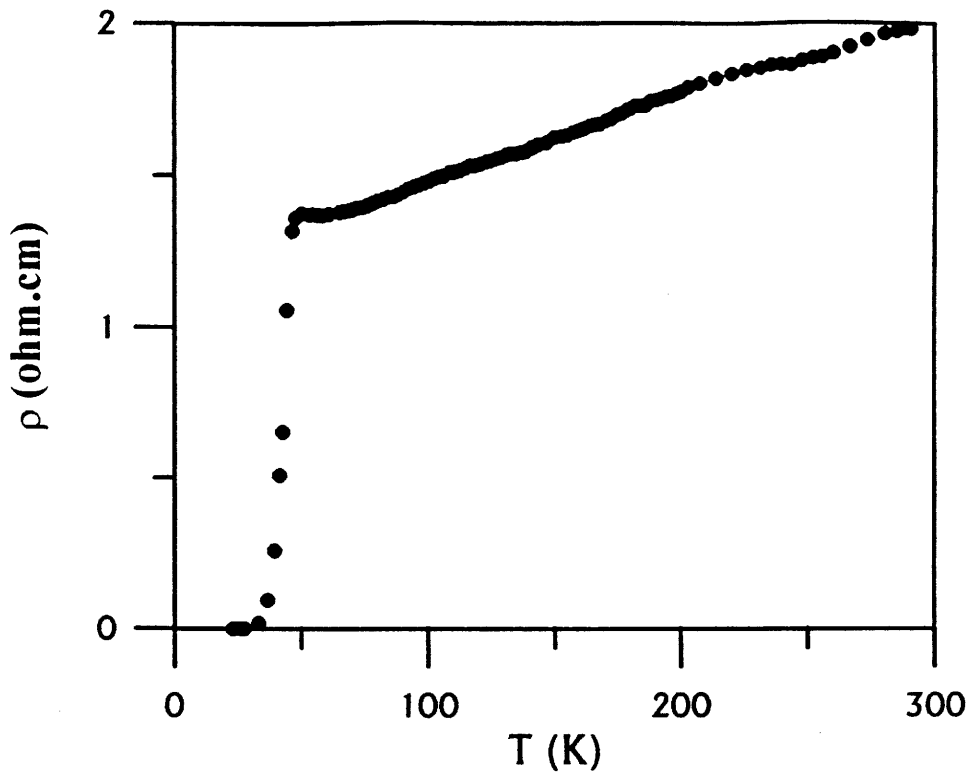


fig. 9 : Evolution thermique de la résistivité électrique d'un monocristal de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ mesurée perpendiculairement à l'axe c.

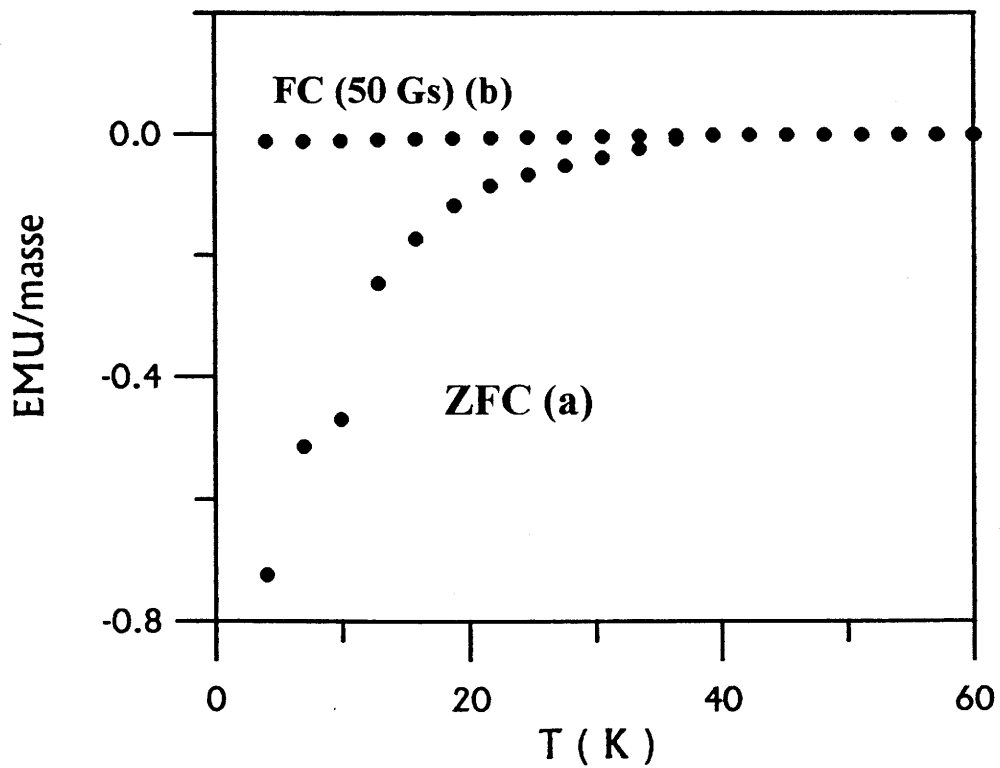


Fig. 10 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique d'un monocristal de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ obtenue sous un champ magnétique de 50 Gauss, le champ étant perpendiculaire au plan CuO_2 .

phénomènes de percolation, l'existence d'une transition abrupte pour $T_c = 32$ K obtenu lors des mesures de résistivité électrique (cf. Fig. 9).

IV-3-CONCLUSION

L'ensemble de ces résultats permet de dégager quelques conclusions :

- l'oxydation électrochimique de films minces monocristallins est possible et conduit à des propriétés supraconductrices remarquables. En effet, les valeurs de T_c optimales ainsi obtenues pour des films minces épitaxiés sur SrTiO_3 , sont très élevées ($T_c \approx 42$ K) et n'avaient jamais été atteintes à ce jour.

- cependant une différence notable est observée quant à l'intercalation électrochimique de l'oxygène dans des films de La_2CuO_4 , fonction de la nature du substrat. Au vu des observations A.F.M. et des expériences d'oxydation électrochimique, il semble évident que la présence de défauts structuraux provoqués par des tensions importantes dues au substrat, soit une condition quasi nécessaire à l'intercalation significative d'oxygène dans un film mince. La présence de ces défauts provoque des chemins de diffusion au travers de la couche mince; c'est celui que l'on détecte par mesures électrochimiques et qui correspond à un coefficient de diffusion $D_{ox} \approx 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Il n'en reste pas moins que la diffusion dans les plans (a, b), comme nous l'avons mentionné auparavant, est un phénomène intrinsèque au matériau bien que plus lent ($D_{ox} \approx 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Cette étude sur couche mince monocristalline permet donc de proposer un processus d'oxydation en deux étapes :

- la première étape correspond à une diffusion des espèces oxygénées dans des défauts microstructuraux (dislocations, défauts plans, ...), défauts qui semblent nécessaires à une cinétique d'oxydation raisonnable.

- la deuxième étape dont la cinétique est plus lente, correspond à une diffusion de l'oxygène dans les plan (a, b) entre sites interstitiels des plans "LaO".

Ceci explique parfaitement les raisons pour lesquelles il est très difficile d'oxyder massivement un monocristal qui présente une faible concentration de défauts.

De plus, ce processus d'oxydation n'est pas en contradiction avec le mécanisme en cinq étapes proposé par ailleurs [9] et qui suggère que les espèces oxygénées qui migrent seraient les espèces O^- .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Lagueyte
Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 699
Université de Bordeaux I, 1992
- [2] F. Arrouy
Thèse de Docteur d'Etat ès Science, 779
Université de Bordeaux I, 1992
- [3] J-P. Locquet, C. Gerber, A. Cretton, Y. Jaccard, E. Williams, E. Mächler
Appl. Phys. A57, p 211-215 (1993)

+ publication en annexe
- [4] F. G. Cottrell
Z. Phys. Chem. 42, p 385 (1903)
- [5] P. Bezdicka
Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 988
Université de Bordeaux I, 1993
- [6] E.J. Opila, H.L. Tuller et B.J. Wuensch
J. am. Ceram. Soc. 76, p 236 (1993)
- [7] C. Chaillout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio, B. Mrosin et J.E. Schirber
Physica C 158, p 183-191 (1989)
- [8] F. C. Chou, D.C. Johnston, S-W. Cheong et P.C. Canfield
Physica C 216, p 66-76 (1993)
- [9] J-C. Grenier, F. Arrouy, J-P. Locquet, C. Monroux, M. Pouchard, A. Villesuzanne et A. Wattiaux
Proceedings of the second international workshop on "Phase Separation in Cuprate Superconductors" E. Sigmund and K.A. Müller (Eds.)
September 4-10 (1993), Cottbus, Germany

CHAPITRE V

REDUCTION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE (MODE GALVANOSTATIQUE) DES PHASES $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 1$) DE TYPE CERAMIQUE

V-REDUCTION PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE (MODE GALVANOSTATIQUE) DES PHASES $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x < 1$) DE TYPE CERAMIQUE

V-1-INTRODUCTION

Si les modifications structurales et électroniques induites par le changement du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ont été largement étudiés ces dix dernières années, en revanche les investigations concernant l'ensemble de la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ restent rares. L'apparition d'un comportement métallique et supraconducteur induit par la valence mixte Cu^{2+} , Cu^{3+} dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ a incité certains chercheurs, de part la configuration isoélectronique du Ni^{2+} et du Cu^{3+} , à étudier le comportement électrique et magnétique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ dopé par du nickel [1] [2]. Aussi, citons des études qui avaient pour but de corréler les propriétés électroniques avec le pouvoir catalytique de la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ vis à vis de la réduction de NO [3] ou N_2O [4].

A ce jour, aucun travail concernant le comportement électrochimique (oxydation et réduction) en milieu alcalin des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ n'a été recensé dans la littérature.

Aussi, les différentes potentialités qu'offre l'oxydation ou la réduction électrochimique en mode galvanostatique (cf. Chap. II) ainsi que l'extraordinaire diversité des propriétés électroniques que revêtent les deux composés La_2CuO_4 et La_2NiO_4 en fonction de leur taux δ respectif de surstoéchiométrie en oxygène (Tableau 1) nous a conduit à reprendre les études de la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($0 \leq x < 1$). En effet, tous les travaux antérieurs avaient omis de prendre en compte la stoéchiométrie en oxygène des matériaux préparés à l'air.

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à re préparer quelques compositions du système et à les caractériser. Une des caractérisations principales est la détermination de δ qui à cette occasion a permis de mettre au point une méthode originale d'analyse par coulométrie. Nous étudierons un peu plus en détail les phases réduites dites "stoéchiométriques en oxygène".

Les composés La_2CuO_4 et La_2NiO_4 cristallisent tous deux dans le système orthorhombique (groupe d'espace Bmab) et sont des isolants antiferromagnétiques [5].

Tableau 1 : Rappel des principales phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et de leurs propriétés électroniques.

Matériau	Avant oxydation	Après oxydation
$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	$\delta = 0.00$ (préparé sous argon) semiconducteur, type p	$\delta = 0.09$ métallique, supraconducteur en deçà de 44 K
	$\delta = 0.01$ (préparé à l'air) semiconducteur	
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	$\delta = 0.03$ (préparé sous argon) semiconducteur, type p	$\delta = 0.25$ semiconducteur, type n
	$\delta = 0.13$ (préparé à l'air) semiconducteur	

La température d'ordre tridimensionnelle antiferromagnétique T_N est respectivement égale à 310 K [6] [7] et 330 K [8]. Dans le cas de La_2NiO_4 , T_N diminue lorsque δ augmente, l'ordre antiferromagnétique disparaissant pour des valeurs de δ proches de 0.10 [9] [10]. A haute température, autour de 650 K, La_2NiO_4 présente une transition isolant/métal à ce jour toujours contestée et qui a été attribuée à un départ réversible d'oxygène [11] [12]. La_2CuO_4 dont le comportement est aussi celui d'un semi-conducteur, voit ses propriétés électroniques fortement varier avec la stoechiométrie en oxygène du matériau [13]. Sa température d'ordre magnétique décroît brutalement dès l'intercalation d'oxygène interstitiel au sein de la structure, réalisée, soit sous l'effet de la pression [14], soit par voie électrochimique [13], ou encore, par une faible substitution du lanthane par le strontium [15].

V-2-OBTENTION DES PHASES $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$

V-2-1-Préparation des échantillons

V-2-1-1-Produits de départ

Les produits utilisés sont des produits commerciaux. L'oxyde de lanthane La_2O_3 (Rectapur de Prolabo, pureté ≥ 99 %) est systématiquement déshydraté et décarbonaté à 900 °C pendant 12 heures à l'air. L'oxyde de cuivre (Proanalysis de Merck, pureté ≥ 99 %) est préalablement séché à 120 °C à l'air. L'oxyde de nickel (pureté ≥ 99 %) utilisé est vert et son analyse chimique révèle qu'il est stoechiométrique.

V-2-1-2-Préparation des poudres par voie nitrate

Les travaux antérieurs [16] ayant montré que les phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ existaient pour tout le domaine de compositions ($0 \leq x \leq 1$), sept compositions ont été préparées : $x = 0.00, 0.05, 0.25, 0.50, 0.75, 0.95$ et 1.00 .

Les oxydes sont pesés et mélangés en proportions stoechiométriques, puis dissous en milieu nitrique. Après déshydratation au bain de sable, les nitrates de lanthane, de nickel et de cuivre sont précipités et décomposés à l'air à basse température, et finalement recuits à 700 °C pendant deux heures. Cette préparation par voie nitrate présente plusieurs avantages :

- l'obtention d'un mélange plus homogène et réactif.
- la formation de NO et de NO₂ lors de la décomposition des nitrates, favorise l'oxydation du matériau.

Après ce premier traitement thermique, la poudre est mise sous forme de pastille sous une pression de 2000 kgf.cm⁻² afin d'améliorer la cinétique de réaction puis à nouveau recuite. Sur la base de travaux déjà réalisés au sein du groupe sur La₂CuO₄ et La₂NiO₄ et d'essais préliminaires, deux recuits de (24 + 20) heures entrecoupés par un broyage prolongé, ont été réalisés :

- à 1080 °C pour les compositions $x < 0.25$
- à 1250 °C pour les compositions $x \geq 0.25$

V-2-1-3-Obtention des céramiques

Les poudres ainsi obtenues sont à nouveau broyées et mises sous forme de pastille sous une pression de 2 kgf.cm⁻². Un recuit final très court d'une ½ heure à l'air dans les mêmes conditions est ensuite effectué. Ce temps de recuit très bref permet d'obtenir des céramiques poreuses de faible compacité (de l'ordre de 60-65 %) et d'assez bonne tenue mécanique. Leur grande surface spécifique permettra de minimiser le temps de polarisation lors des divers traitements électrochimiques réalisés en mode galvanostatique.

V-3-CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES PHASES INITIALES

V-3-1-Analyse chimique

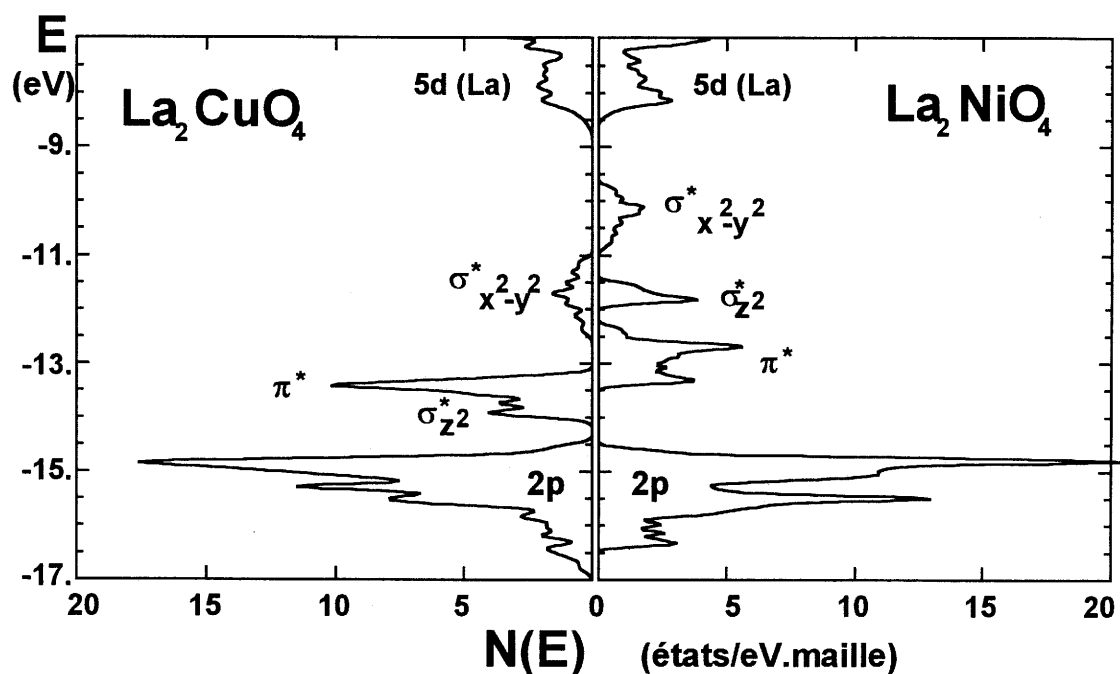
Une analyse chimique par iodométrie du taux global τ de Ni³⁺ et Cu³⁺ décrit dans l'annexe A pour chaque composition permet d'accéder à la valeur de δ ($\delta=\tau/2$) (que nous appellerons δ_{iodo}): le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus.

Composition x	0.00	0.05	0.25	0.50	0.75	0.95	1.00
δ_{iodo}	0.00	0.01	0.03	0.06	0.10	0.13	0.13

La figure 1 montre l'évolution du taux de surstoéchiométrie en oxygène δ_{iodo} en fonction du taux x de nickel dans la solution solide. L'analyse par iodométrie des composés limites $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ conduit à des valeurs respectivement proches de 0.01 et 0.13 en accord avec les travaux antérieurs [17] [18]. Entre ces deux compositions, le taux δ de surstoéchiométrie augmente linéairement avec la composition x .

On notera cependant que la méthode d'analyse chimique développée en annexe A, ne permet pas a priori de déterminer les taux respectifs de Ni^{3+} ou Cu^{3+} .

Un calcul de bandes obtenu par la méthode de Hückel étendu, représenté ci-dessous, montre la position respective des bandes d'énergie dans La_2CuO_4 et La_2NiO_4 .



Structure de bandes de La_2CuO_4 et La_2NiO_4
(méthode de Hückel étendue d'après Antoine Villezuzanne.)

Il apparaît clairement que la bande occupée la plus haute en énergie est celle du nickel ($\sigma^*_{x^2-y^2}$) et il est donc raisonnable de penser que préférentiellement les trous seront créés dans cette bande, ce qui correspond à la formation de nickel trivalent plutôt que de cuivre trivalent.

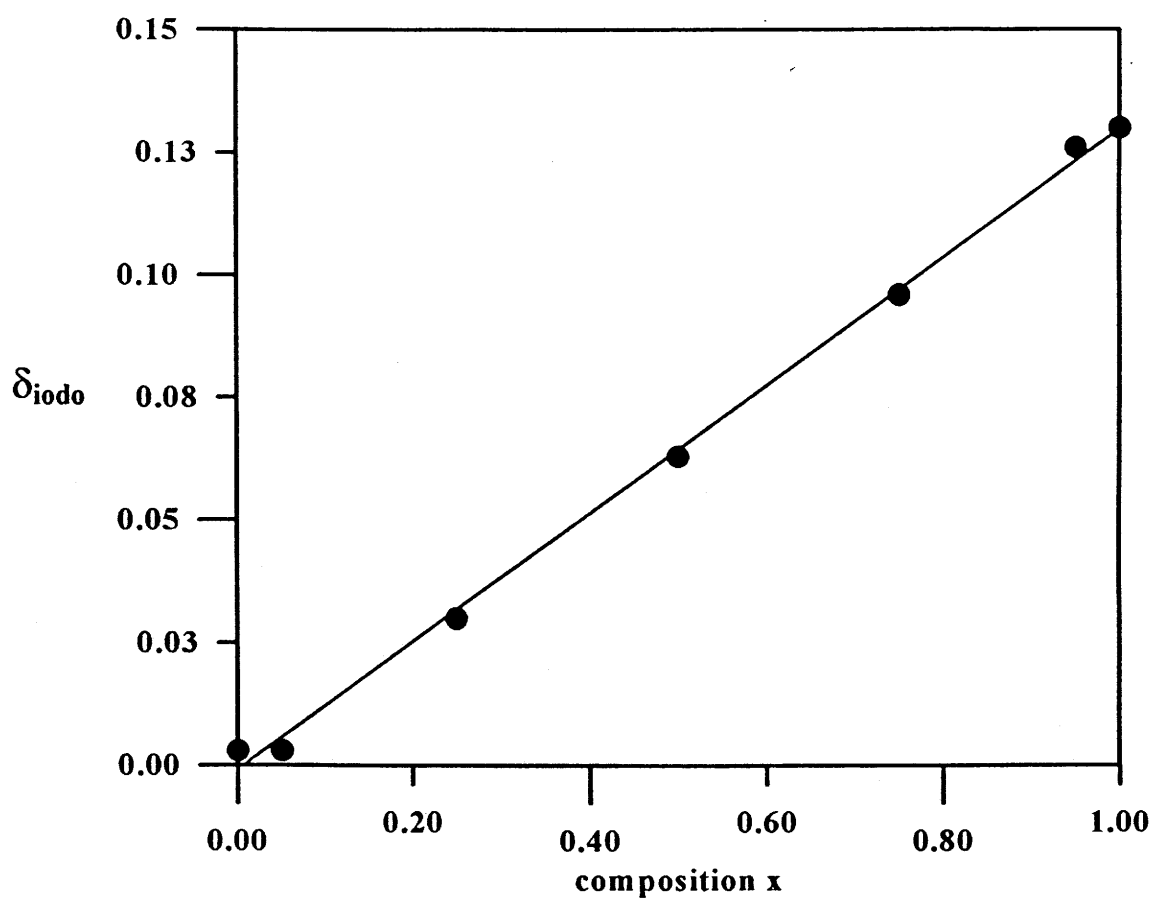


Fig. 1 : Evolution du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène en fonction du taux x de nickel dans la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$.

V-3-2-Analyse radiocristallographique par diffraction des rayons X

Chaque phase a été indexée dans le système orthorhombique soit avec le groupe spatial Bmab ($x < 0.25$), soit Fmmm ($x \geq 0.25$). Les paramètres de maille, le volume et le rapport $c/[(a+b)/2]$ des divers échantillons ont été reportés dans le tableau suivant :

Composition x	a (Å) ± 0.002	b (Å) ± 0.002	c (Å) ± 0.005	V (Å ³) ± 0.5	c/[(a+b)/2] ± 0.004	Groupe Spatial
0.00	5.359	5.404	13.157	381.0	2.445	Bmab
0.05	5.369	5.409	13.142	381.7	2.439	Bmab
0.25	5.411	5.415	13.019	381.2	2.405	Fmmm
0.50	5.423	5.428	12.910	379.7	2.380	Fmmm
0.75	5.440	5.447	12.778	378.6	2.347	Fmmm
0.95	5.460	5.463	12.691	378.6	2.324	Fmmm
1.00	5.468	5.471	12.696	379.8	2.321	Fmmm

A la figure 2 est reportée l'évolution des paramètres cristallins en fonction de x. En toute rigueur, d'après les erreurs expérimentales relatives aux paramètres a et b, certaines phases pour lesquelles $x \geq 0.25$ devraient s'indexer dans un système quadratique. Cependant, la présence de deux pics difficiles à déconvoluer pour certaines raies, nous oblige à considérer que la symétrie est orthorhombique et non quadratique.

Pour x croissant, la distorsion orthorhombique de type Bmab diminue laissant place à une symétrie de type Fmmm (avec $a \approx b$) qui caractérise un redressement des octaédres du plan MO₂ de la structure pour une composition en nickel voisine de 0.25 (cf. Chap. I). Ces résultats sont proches de ceux déjà annoncés par K.K. Singh et al. [19] et K.V. Ramanujachary et al [4] à la différence près que ces auteurs avaient indexé les phases correspondantes à $x \geq 0.25$ non pas dans un système orthorhombique mais dans un système quadratique (I4/mmm), considérant aussi toutes ces phases (Fmmm) stoechiométrique en oxygène.

Par ailleurs le rapport $c/[(a + b)/2]$ qui rend assez bien compte de la distorsion du site octaédrique MO₆, [20] diminue lorsque x augmente. Ceci s'explique

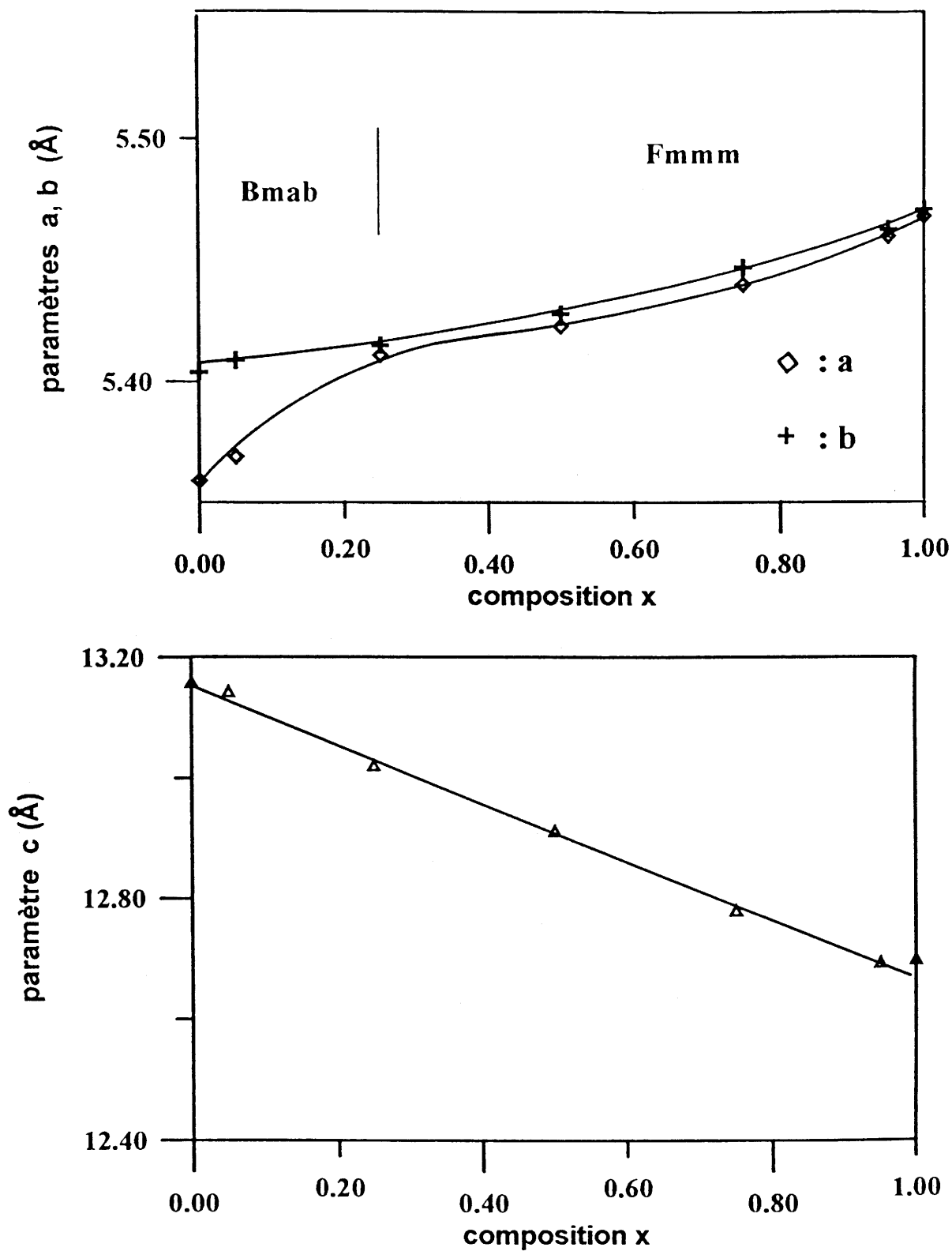


Fig. 2 : Evolution des paramètres cristallins en fonction du taux *x* de nickel pour les phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$.

essentiellement par le fait que la substitution du cuivre par le nickel tend à atténuer l'effet Jahn-Teller lié à l'ion Cu^{2+} , ce qui se traduit par une diminution très marquée du paramètre c lorsque x tend vers 1.

Le redressement des octaèdres au sein de la structure est plutôt lié à l'oxydation des cations de M^{2+} en M^{3+} dont le rayon ionique est inférieur ($r_{\text{M}^{3+}} < r_{\text{M}^{2+}}$), causée par l'augmentation de δ d'autant plus importante que x est grand. Ceci entraîne une augmentation de la valeur du facteur de Goldschmidt (cf. Chap. I).

La diminution du paramètre c lorsque x croît, semble en opposition avec le fait que la valeur de δ augmente ; elle ne traduit absolument pas l'effet stérique relatif à l'intercalation de l'oxygène additionnel au sein des couches La_2O_2 qui, conduit habituellement à une augmentation de c , comme l'ont montré les travaux sur $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ou $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Ainsi, les effets électroniques liés à la substitution du cuivre par le nickel semblent plutôt prépondérants.

De ce fait, l'augmentation du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène couplée à la substitution du cuivre par le nickel rend hasardeuse toute interprétation plus poussée de l'évolution des paramètres de maille tant les effets stériques et électroniques sont complexes et associés.

V-3-3-Mesures électriques

La figure 3 rassemble l'évolution en $1/T$ du logarithme de la conductivité électrique des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour deux compositions typiques ($x=0.25, 0.50$). L'examen de ces courbes en deçà de la température ambiante montre que le comportement de ces phases est de type semi-conducteur, l'énergie d'activation variant entre 0.07 et 0.13 eV, le minimum semblant se situer pour la composition $x = 0.50$ (on considérera le cas de La_2CuO_4 à part (cf. § III-2).

Compte tenu des remarques précédentes, on peut penser que les porteurs sont des trous situés essentiellement dans des bandes étroites du nickel, la conduction se faisant par un mécanisme de hopping. De plus, la présence de deux cations distribués statistiquement, est un facteur supplémentaire de localisation électronique (type localisation d'Anderson). De ce fait on ne s'étonnera pas des valeurs relativement élevées des énergies d'activation.

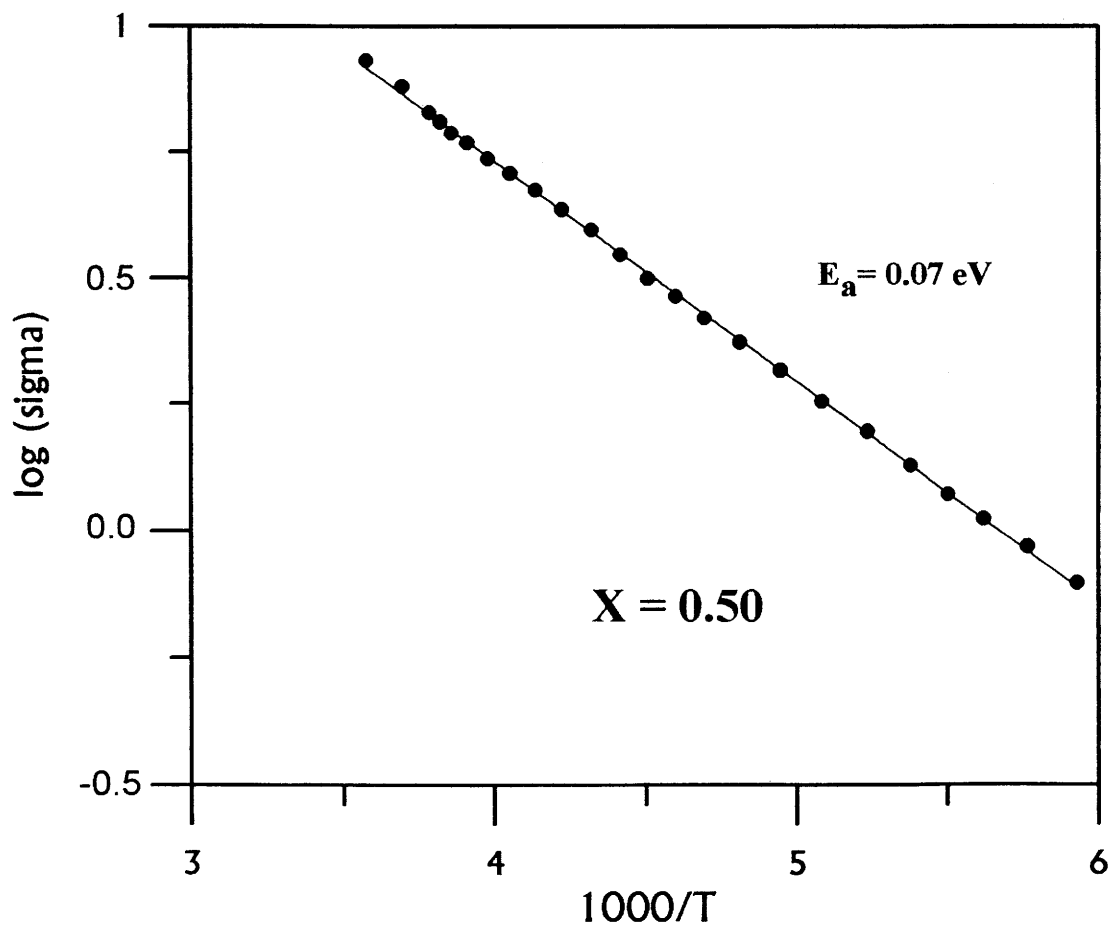
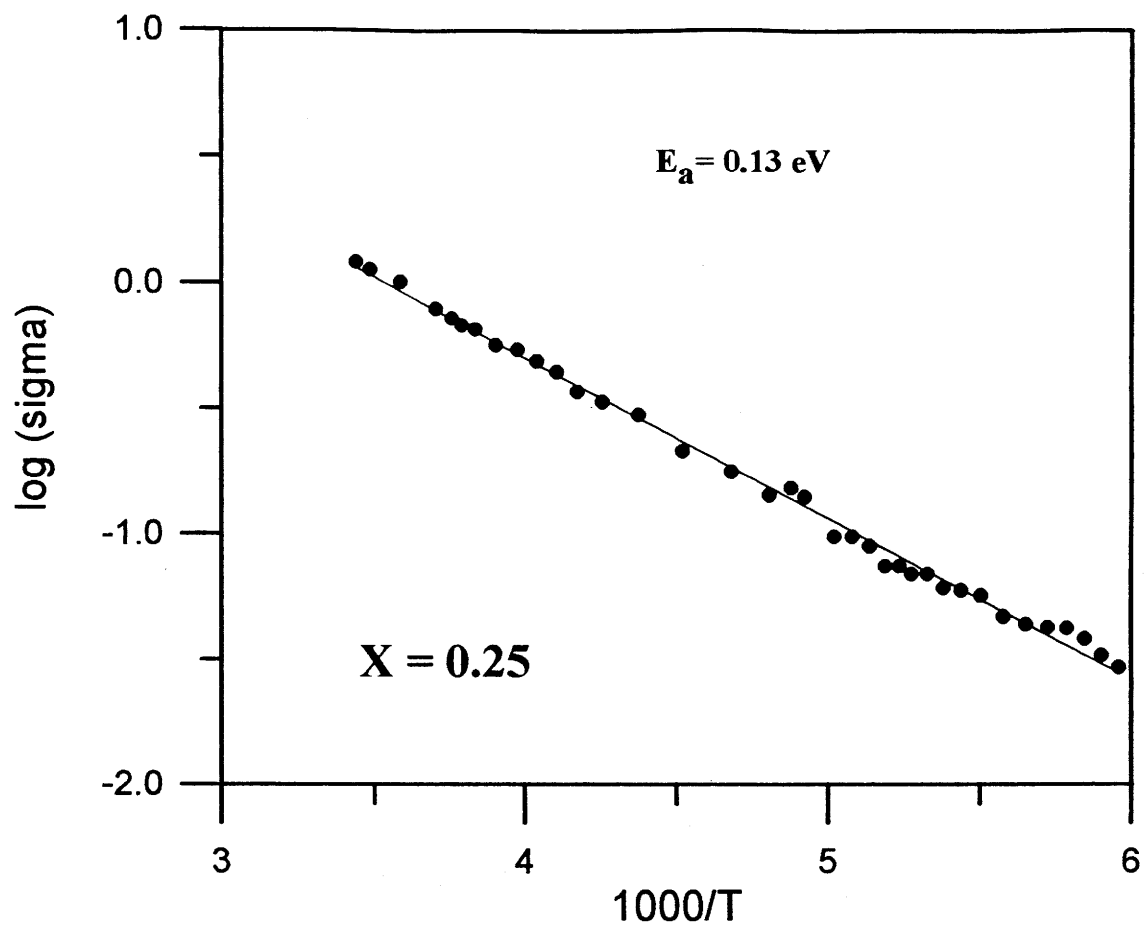


Fig. 3 : Evolution en $1/T$ du logarithme de la conductivité électrique des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour $x=0.25$ et $x=0.50$.

V-3-4-Potentiels de repos

La figure 4 montre l'évolution du potentiel de repos $E_{i=0}$ de la solution solide en fonction de la composition x .

La substitution du cuivre par le nickel se traduit par une décroissance du potentiel de repos avec une chute brutale pour les taux faibles de substitution par le nickel ($x \leq 0.25$).

Le potentiel d'équilibre d'une électrode étant lié au potentiel chimique des électrons dans le matériau, ou en d'autres termes, à la position de son niveau de Fermi (E_F), deux approches distinctes et qualitatives peuvent être proposées pour expliquer l'évolution du niveau de Fermi dans un matériau donné et prévoir ainsi l'évolution de son potentiel de repos :

i) Pour un cation M donné, dans l'hypothèse d'un modèle de bandes électroniques rigides, extraire un électron de la bande de conduction, ce qui correspond à une oxydation, se traduit par un abaissement du niveau de Fermi, d'où : $E_F(M^{2+}) > E_F(M^{3+})$. Ceci entraîne alors une augmentation de la différence de potentiel d'équilibre entre l'électrode considérée et l'électrode de référence, soit : $E_{i=0}(M^{3+}) > E_{i=0}(M^{2+})$.

De ce fait, un matériau d'électrode dont l'augmentation du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène est obtenue par oxydation électrochimique, voit son potentiel thermodynamique augmenter (cf. Chap. II). A titre d'exemple, rappelons les potentiels d'équilibre relatifs aux composés suivants : $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ (350 mV), $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ (390 mV) et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ (450 mV) dont l'évolution suit cette observation. Vice versa, la réduction électrochimique entraînera une réduction du cation M et de ce fait, une diminution du potentiel de repos de l'électrode et du taux δ de surstoéchiométrie. Cette variation peut être très grande au voisinage de la stoéchiométrie d'un composé ; comme nous l'avons vu pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ (cf. Chap. II, Fig. 7).

ii) Par ailleurs, le caractère électronégatif plus marqué de l'ion Cu^{2+} comparé à celui de l'ion Ni^{2+} [21] rend compte d'une plus grande facilité à extraire un électron du nickel c'est-à-dire à s'oxyder. La position du niveau de Fermi des phases riches en nickel se situera au dessus de celui des phases riches en cuivre : $E_F(\text{Ni}^{2+}) > E_F(\text{Cu}^{2+})$.

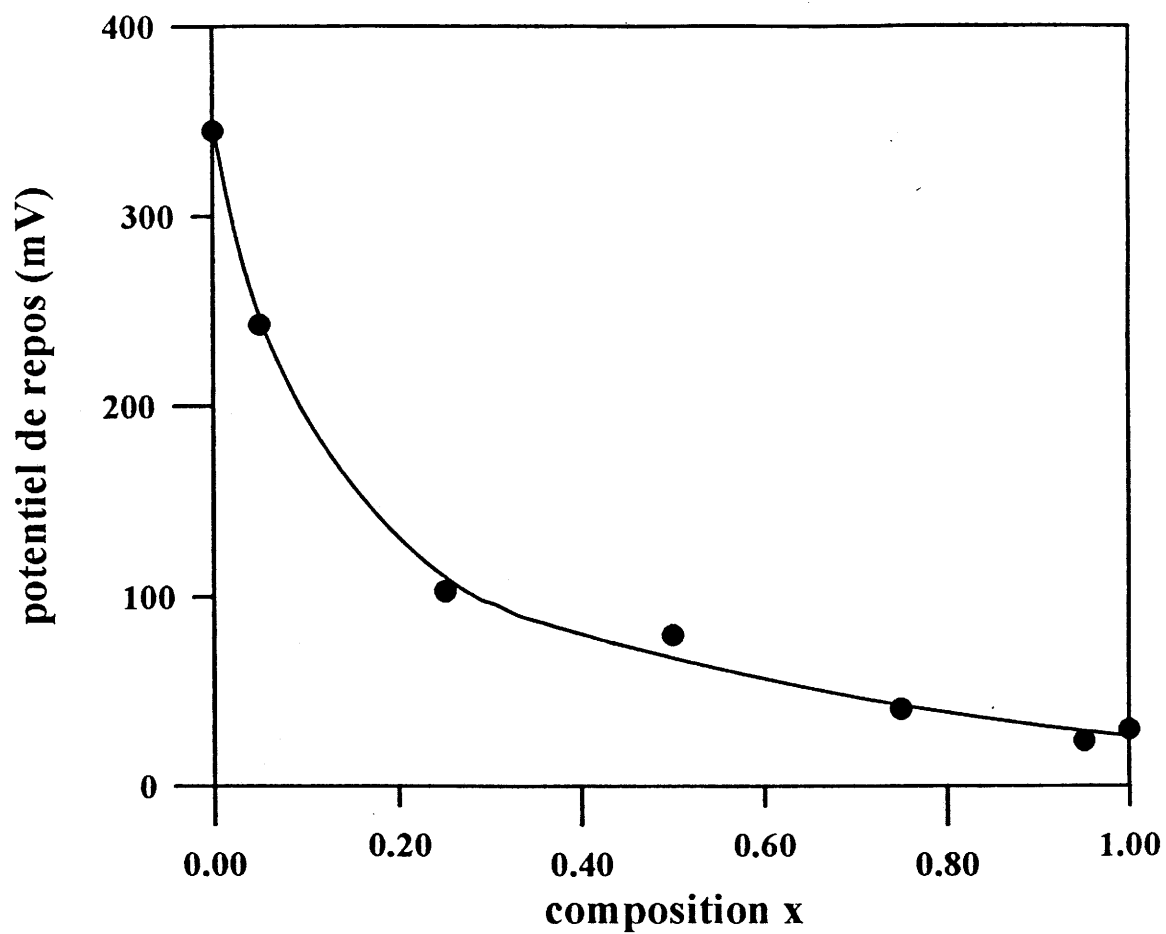


Fig. 4 : Evolution du potentiel de repos en fonction de la composition x relative à la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$.

Ainsi à δ constant, la substitution du cuivre par le nickel devrait entraîner une diminution du potentiel thermodynamique de l'électrode : $V(\text{Cu}^{2+}) > V(\text{Ni}^{2+})$.

De toute évidence, il apparaît clairement que les effets de x et de δ sont à la fois antagonistes mais très liés. En effet, une augmentation du taux x devrait entraîner une diminution du potentiel de repos $E_{i=0}$ lié au caractère moins électronégatif du nickel par rapport à celui du cuivre. Mais lorsque x augmente, le taux δ de surstoéchiométrie en oxygène augmente aussi, ce qui devrait provoquer une augmentation du potentiel.

Les résultats de la figure 4 montrent que pour des valeurs de $x < 0.60$, l'effet relatif au caractère électronégatif moins marqué du nickel comparé à celui du cuivre l'emporte. En revanche, pour $x \geq 0.60$, les deux effets semblent se compenser et le potentiel de repos n'évolue guère. L'ensemble de ces caractérisations physico-chimiques mettent bien en évidence toute la difficulté pour interpréter les résultats en raison de la présence à la fois de l'effet de substitution et d'oxydation dans cette solution solide. Ainsi, il apparaît évident que l'étude de la solution solide nécessite de travailler à δ constant.

Remarquons que cette difficulté n'a absolument pas été prise en compte dans les quelques travaux antérieurs publiés [1-5]. Une réponse à cette difficulté serait l'étude du système à stoechiométrie en oxygène constante. C'est l'objet du chapitre suivant où nous nous sommes attachés à caractériser les phases stoechiométriques en oxygène ($\delta = 0$).

V-4-ETUDE DES PHASES REDUITES $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$ ($0 \leq x < 1$)

V-4-1-Réduction par voie électrochimique (en mode galvanostatique) des phases initiales

Sur la base des travaux électrochimiques réalisés sur $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (cf. Chap. II), nous avons tenté de réduire chacune des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ en mode galvanostatique sous un courant de $-10 \mu\text{A}$. Chaque céramique avait une masse d'environ 400 mg et une compacité de l'ordre de 60-65%.

L'évolution des courbes chronopotentiométriques pour chaque composition est représentée aux figures 5,6 et 7. L'allure de l'ensemble de ces courbes est similaire à celle obtenue pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ reportée à la figure 7 du chapitre II. Chacune d'entre-elles

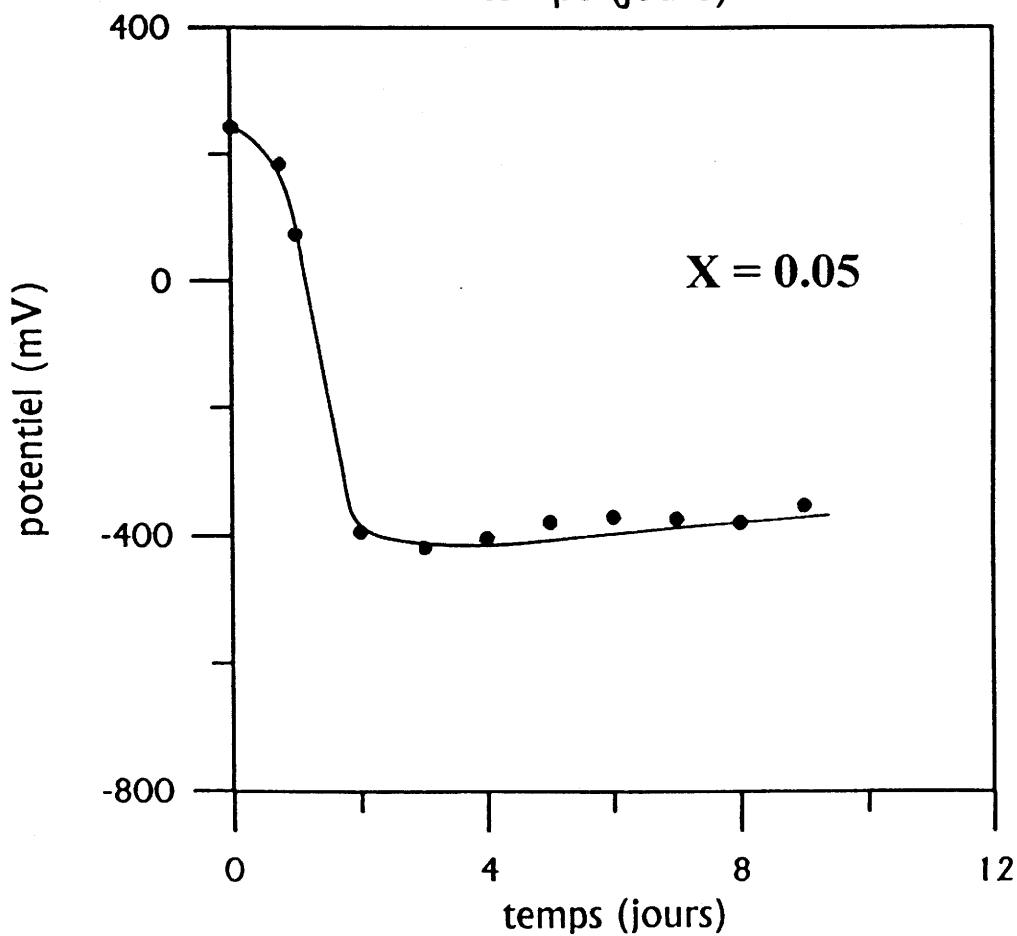
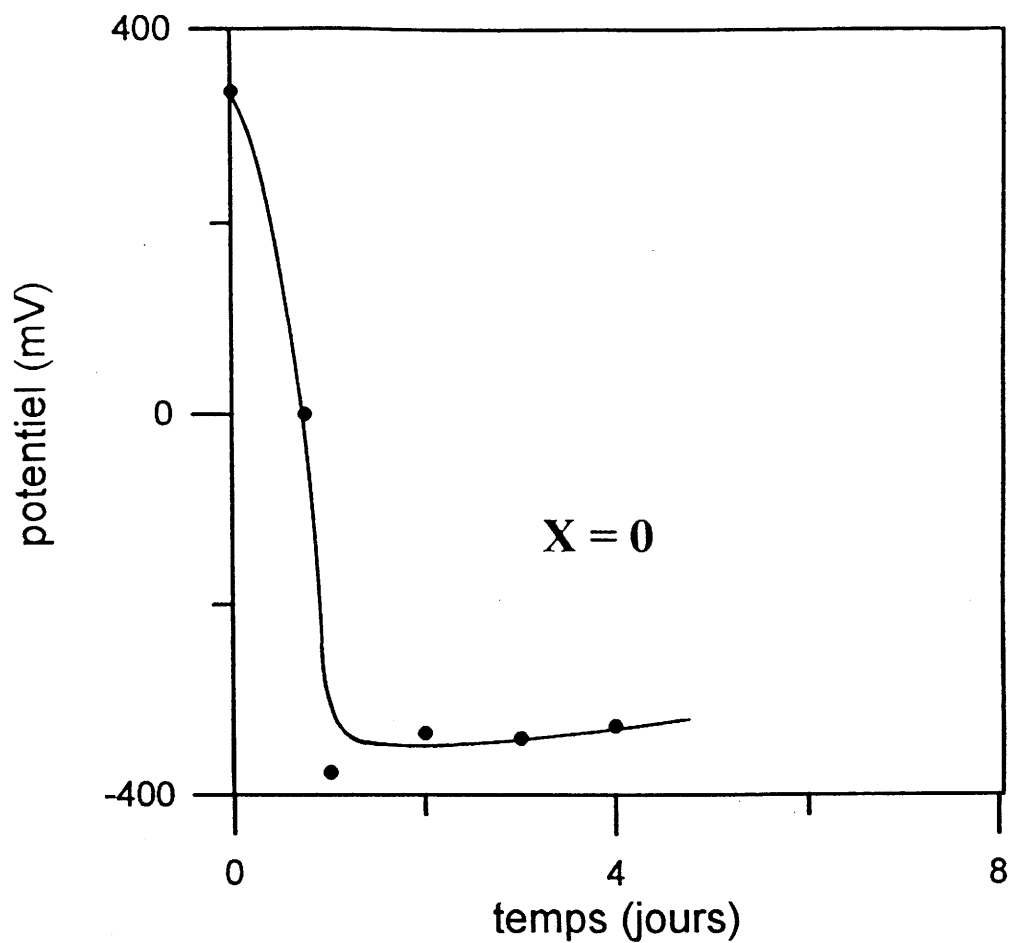


Fig. 5 : Courbes chronopotentiométriques obtenues sous polarisation cathodique ($I = -10\mu\text{A}$) relatives aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour $x=0$ et $x=0.05$.

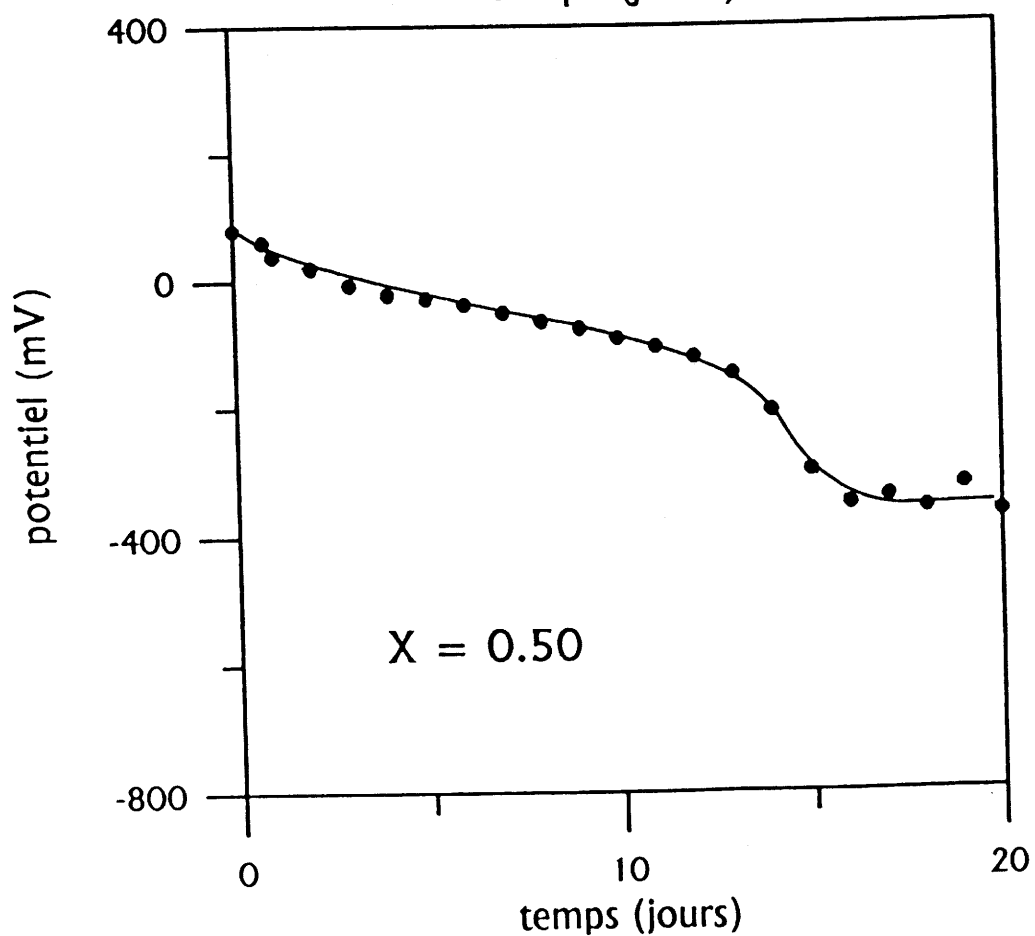
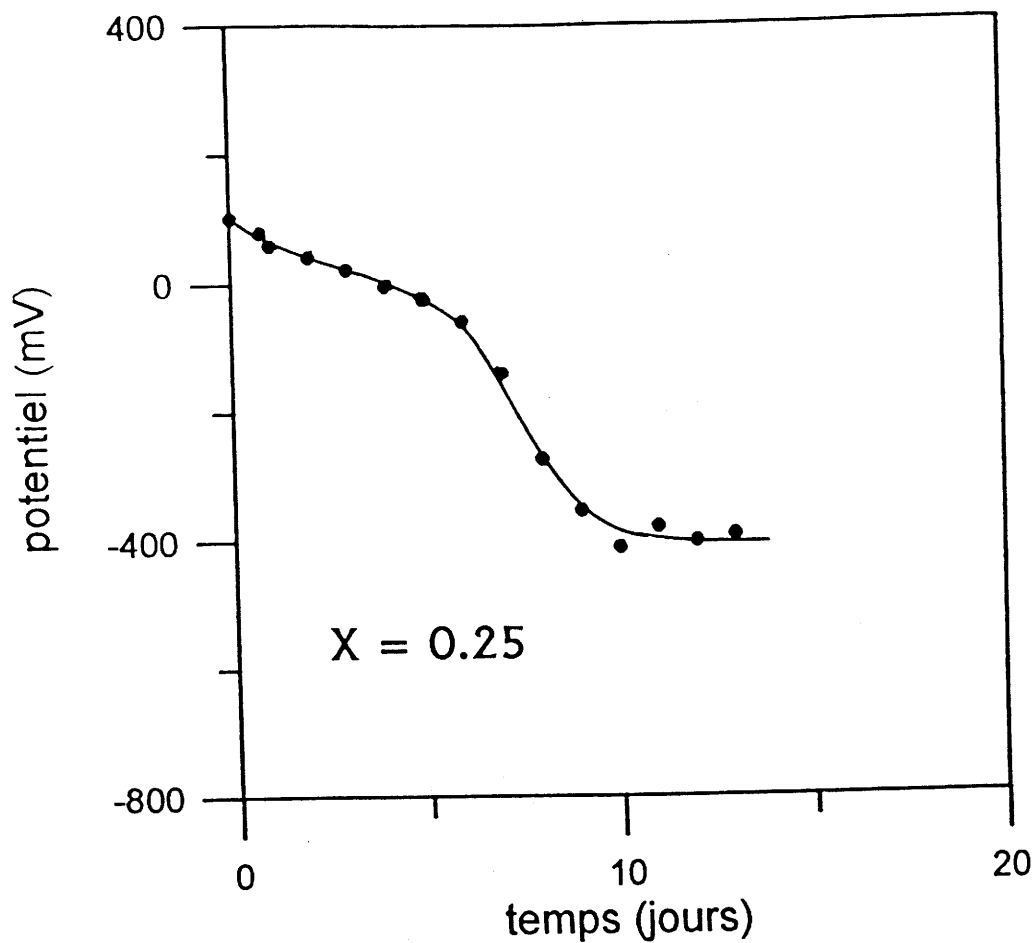


Fig. 6 : Courbes chronopotentiométriques obtenues sous polarisation cathodique ($I = -10\mu\text{A}$) relatives aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour $x=0.25$ et $x=0.50$.

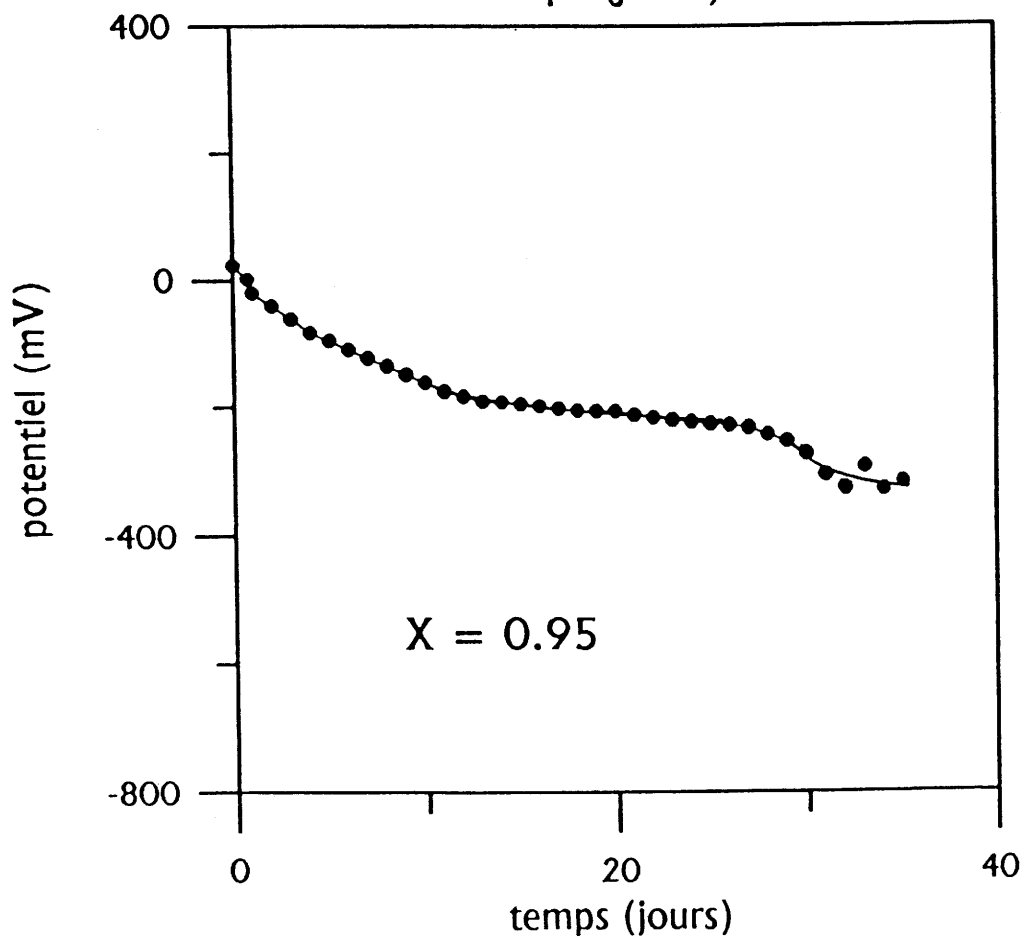
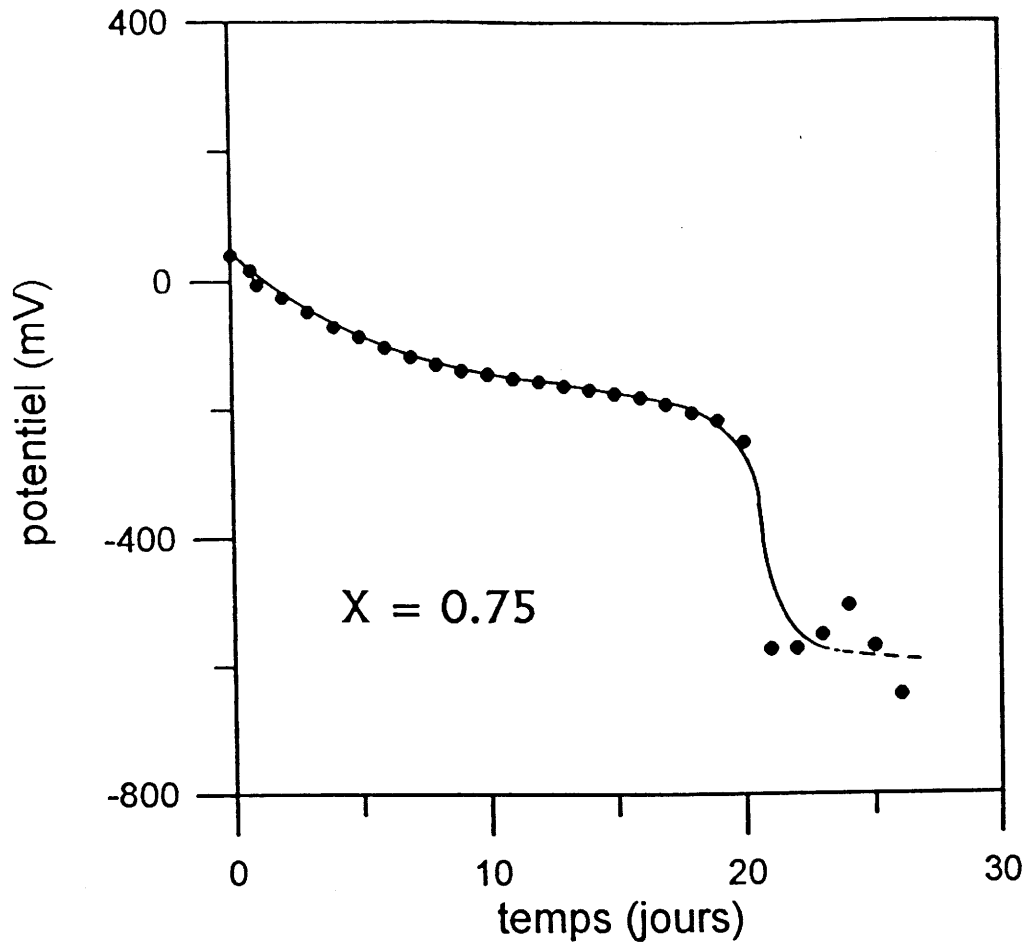


Fig. 7 : Courbes chronopotentiométriques obtenues sous polarisation cathodique ($I = -10\mu\text{A}$) relatives aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour $x=0.75$ et $x=0.95$.

se caractérise par une décroissance du potentiel liée à un phénomène de réduction relatif à la désintercalation de l'oxygène au sein du réseau. Pour un temps t_r de polarisation donné, une variation brutale du potentiel intervient au delà de laquelle, le potentiel semble se stabiliser. Ce temps t_r est d'autant plus élevé que le taux de nickel dans la solution solide est important.

Chaque échantillon a été analysé par iodométrie (cf. annexe A), la valeur de δ_{iodo} en est déduite. L'ensemble des résultats est reporté au tableau ci-dessous.

Composition x	0.00	0.05	0.25	0.50	0.75	0.95
δ_{iodo}	+ 0.01	0.00	+ 0.02	- 0.02	- 0.01	0.00

Aux erreurs expérimentales près, tous les composés peuvent être considérés comme stoechiométriques en oxygène de formulation $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00 \pm 0.02}$.

Pour des phases de départ fortement surstoechiométriques en oxygène ($x \geq 0.50$), des changements de pente notables avant le saut de potentiel marquant la fin de la réduction sont caractéristiques vraisemblablement de la formation de phases de compositions intermédiaires bien définies comme cela a déjà été annoncé aussi bien dans le cas du composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [22][23] que dans celui de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (cf. Chap. II).

Après polarisation, le potentiel de repos de chaque phase est mesuré après une heure de relaxation en circuit ouvert, durée pour laquelle une pseudo-stabilité est observée ($\Delta E/\Delta t$ très faible).

Les valeurs du potentiel de repos de la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$ en fonction de x sont reportées dans le tableau suivant.

Composition x	0.00	0.05	0.25	0.50	0.75	0.95
Potentiel de repos (mV)	- 136	- 155	- 154	- 181	- 317	- 240

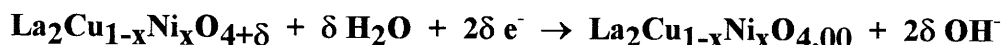
Les composés étant tous stoechiométriques, l'évolution du potentiel de repos ou du niveau de Fermi ne peut pas être reliée à l'existence d'une valence mixte induite par la présence d'oxygène additionnel. Ici, seules les considérations liées au paramètre électronégativité du Cu^{2+} et du Ni^{2+} peuvent être prise en compte. Comme nous l'avons précédemment mentionné, lorsque x augmente, le caractère électronégatif moins marqué du Ni^{2+} tend à élever le niveau de Fermi dans la solution solide ce qui devrait entraîner

une diminution du potentiel absolu de l'électrode. Les résultats expérimentaux confirment cette tendance.

V-4-2-Application de la réduction de l'électrode au dosage coulométrique du taux δ de l'oxygène additionnel

Déjà mis en évidence pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 < \delta < 0.14$) traité dans des conditions similaires [23] ou pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0 < \delta < 0.01$) au chapitre II de ce mémoire, ces résultats traduisent la possibilité de désintercaler aisément par voie électrochimique l'oxygène excédentaire dans un oxyde de structure type K_2NiF_4 . Outre les fortes potentialités qu'offre l'oxydation électrochimique pour préparer des matériaux suroxygénés, il apparaît aussi que la réduction électrochimique développée ci-dessus n'en est pas moins séduisante et semble être un moyen efficace pour réduire un composé à température ambiante.

Cette technique coulométrique pourrait être alors une méthode originale pour la détermination du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène en fonction de la composition x . La comparaison entre les valeurs obtenues par cette méthode avec celles déterminées par analyse chimique permettra de valider un tel dosage. Ceci suppose cependant une désintercalation totale de l'oxygène du réseau hôte de l'oxyde étudié conduisant à l'oxyde stoechiométrique ($\delta=0$) suivant la réaction suivante :



C'est cette réaction qui servira de base pour les calculs de coulométrie.

Ainsi, à partir du temps t_r de polarisation déterminé sur les courbes potentiel-temps des figures 5,6 et 7, en supposant que le saut de potentiel brutal caractérise la fin de la réaction de réduction, il est alors tout-à-fait possible d'estimer le taux d'oxygène additionnel δ_{coul} contenu dans chacune des phases initiales à partir de la relation déjà citée:

$$\delta_{\text{coul}} = I_r \cdot t_r \cdot M / 2 \cdot F \cdot m$$

dans laquelle M représente la masse molaire du composé de départ, I_r le courant de réduction, t_r le temps de polarisation, m la masse de l'électrode et F la constante de Faraday (96484 C).

A la figure 8, ont été reportées les valeurs de δ_{coul} calculées à partir de cette relation pour chaque composition ainsi que celles (δ_{iodo}) déduites de l'analyse chimique iodométrique.

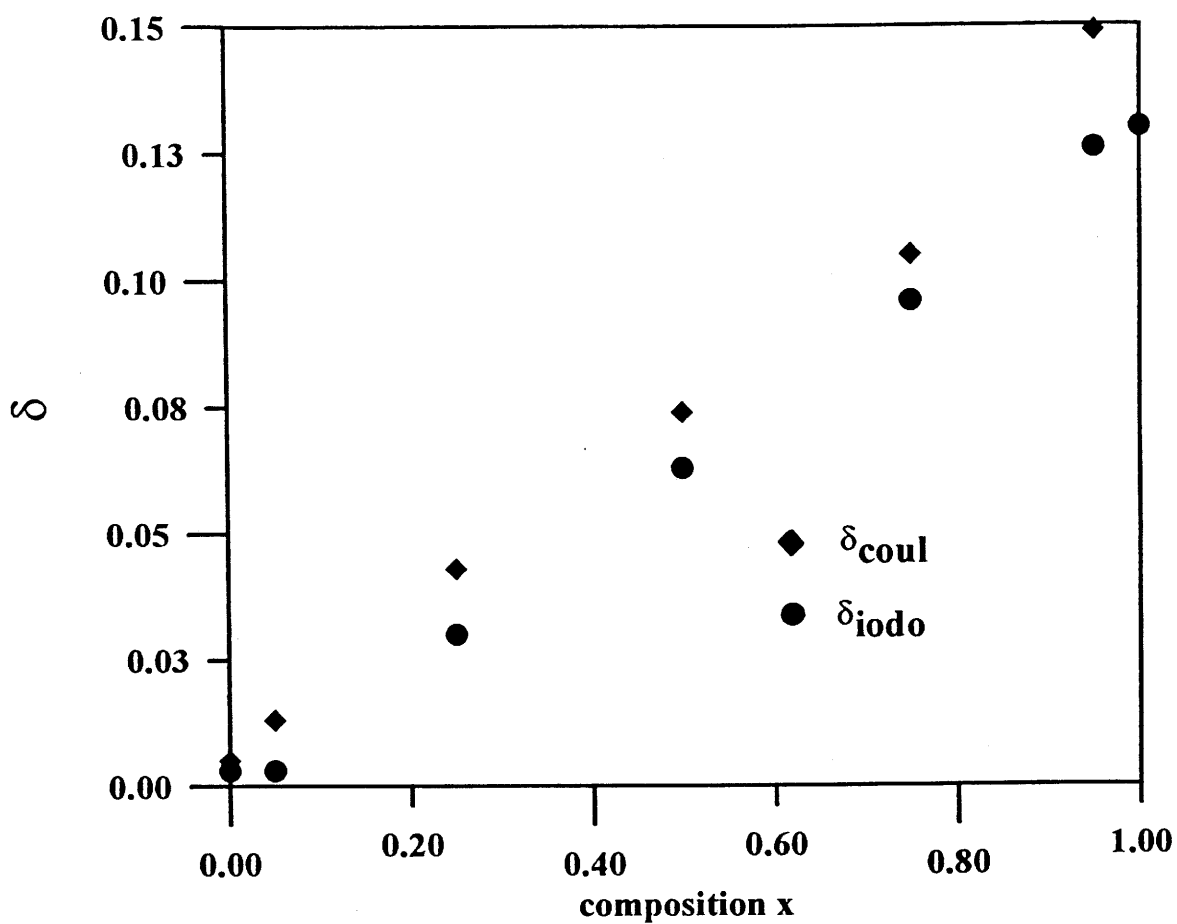


Fig. 8 : Evolution en fonction de la composition x (Ni) de δ déterminé par analyse chimique et coulométrie pour les phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$

L'accord entre les deux valeurs est, aux erreurs expérimentales près, excellent d'autant plus que les valeurs obtenues par iodométrie sont sous-estimées du fait de la méthode d'analyse. Ainsi, contrairement aux mesures coulométriques réalisées lors de l'oxydation (pour laquelle, rappelons-le, un phénomène mixte se produit), le dosage coulométrique effectué par réduction est quantitatif et permet d'évaluer avec une très bonne précision le taux d'oxygène inséré dans le réseau hôte.

Cette nouvelle méthode d'analyse pour ces oxydes, le dosage coulométrique, représente donc une alternative à l'analyse chimique. Ce procédé a un avantage indéniable du fait de son caractère non destructif du matériau. Toutefois, les faibles courants utilisés nécessitent des temps d'expérience très longs (jusqu'à 5 semaines pour un courant de - 10 μA pour les phases riches en nickel).

Il nous a semblé intéressant de réduire ces temps d'expérience en augmentant les courants de réduction. Ceci a été réalisé sur le composé $\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4.06}$ avec un courant de -200 μA soit 20 fois la valeur du courant précédemment utilisé. L'évolution du potentiel en fonction du temps dans ces conditions de polarisation est représentée à la figure 9.

Les résultats du dosage coulométrique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Courant de réduction	Durée de réduction	δ_{coul}
- 10 μA	17 jours	0.07
- 200 μA	18 heures	0.07
		$\delta_{\text{iodo}} = 0.06$

Les valeurs de δ déterminées par coulométrie sont égales et légèrement supérieures à celle déduite de l'analyse chimique pour ce composé. Ce résultat est d'autant plus intéressant qu'il a été obtenu pour une durée de traitement réducteur inférieure à 24 heures.

Cette nouvelle méthode de dosage dite coulométrique devient donc particulièrement attractive car elle permet de déterminer de manière relativement rapide et précise le taux d'oxygène additionnel δ contenu dans un composé de formulation $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}$) et ainsi atteindre l'état d'oxydation global des cations M induit par la surstoéchiométrie en oxygène.

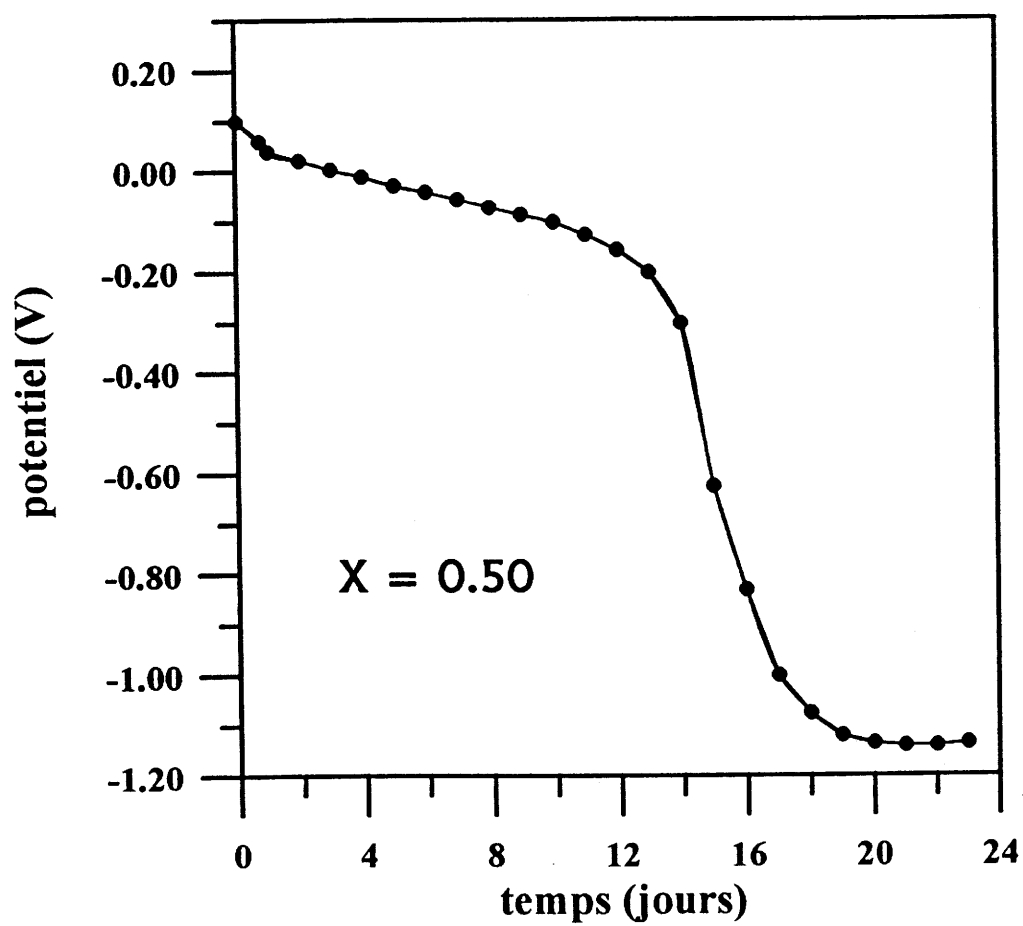


Fig. 9 : Courbe chronopotentiométrique ($I = -200\mu\text{A}$) relative à la réduction du composé $\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4.06}$.

V-4-3-Analyse radiocristallographique par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes X des phases réduites caractérisent des matériaux monophasés. Ils ont tous été indexés dans le système orthorhombique (groupe spatial Bmab). Les paramètres de maille, le volume unitaire et le rapport $c/[(a+b)/2]$ des divers échantillons sont reportés dans le tableau suivant :

Composition x	a (Å) ± 0.002	b (Å) ± 0.002	c (Å) ±0.005	V (Å ³) ± 0.5	c/[(a+b)/2] ± 0.004
0.00	5.359	5.407	13.153	381.1	2.443
0.05	5.363	5.414	13.123	381.0	2.435
0.25	5.386	5.440	12.953	379.5	2.393
0.50	5.416	5.473	12.837	380.5	2.358
0.75	5.437	5.501	12.686	379.4	2.320
0.95	5.457	5.529	12.552	378.7	2.285
1.00	5.460	5.533	12.532	378.6	2.280

La figure 10 montre la variation des paramètres cristallins en fonction de x. La substitution du cuivre par le nickel entraîne une augmentation monotone des paramètres a et b et une diminution tout aussi monotone du paramètre c.

Afin de discuter les variations de ces paramètres avec la compositions x ainsi que leur évolution lors de la réduction, nous nous référerons au chapitre I qui rappelait quelques considérations cristalochimiques relatives aux phases A_2MO_4 .

D'un point de vue stérique, la taille du cation Ni^{2+} inférieure à celle du Cu^{2+} entraîne une diminution du volume de la maille unitaire qui, cependant, se traduit de manière différente pour les paramètres cristallins. En effet si le paramètre c diminue, en revanche, les paramètres a et b augmentent et la taille des cations ne peut à elle seule expliquer cette augmentation. Il est vraisemblable que cette évolution a une origine électronique : en effet la présence de Cu^{2+} , bien connu pour son effet Jahn-Teller, provoque un allongement de l'octaèdre $[CuO_6]$ suivant c, ce qui entraîne en contre partie une contraction des liaisons dans le plan (a, b). De ce fait la substitution du cuivre par le nickel traduit la disparition progressive de l'effet Jahn-Teller dans la solution solide.

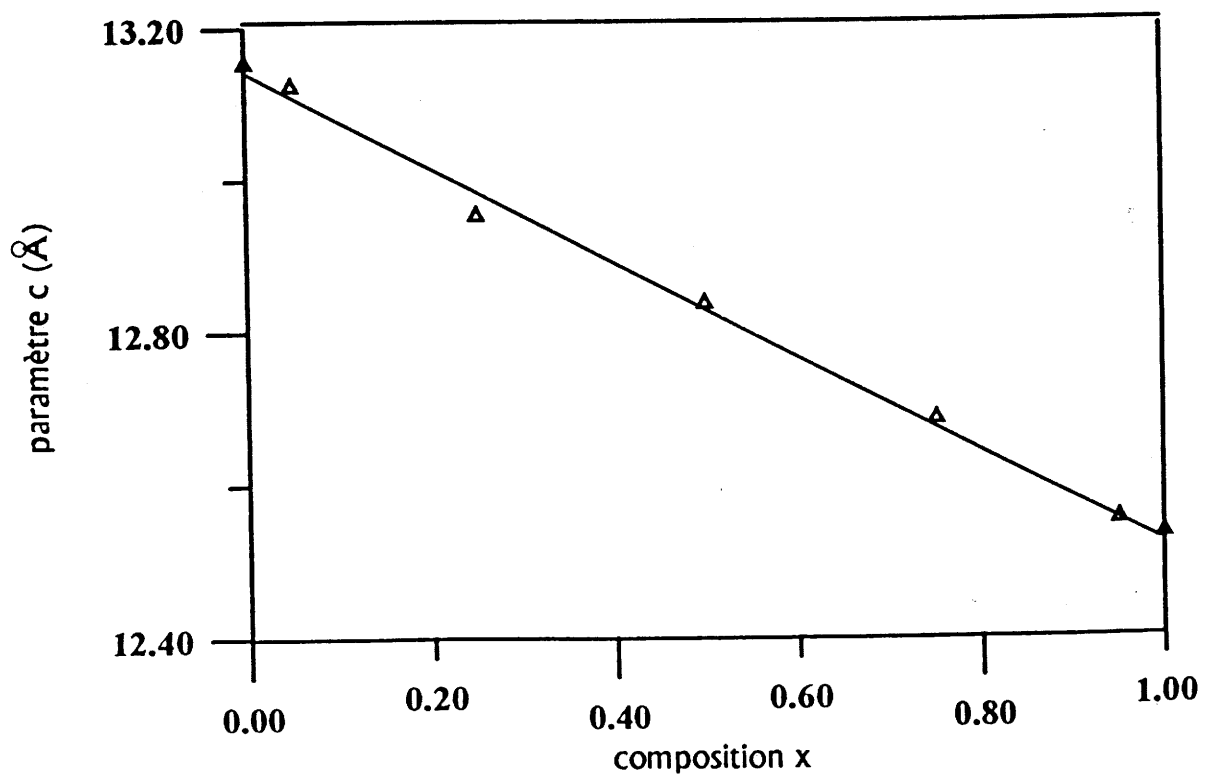
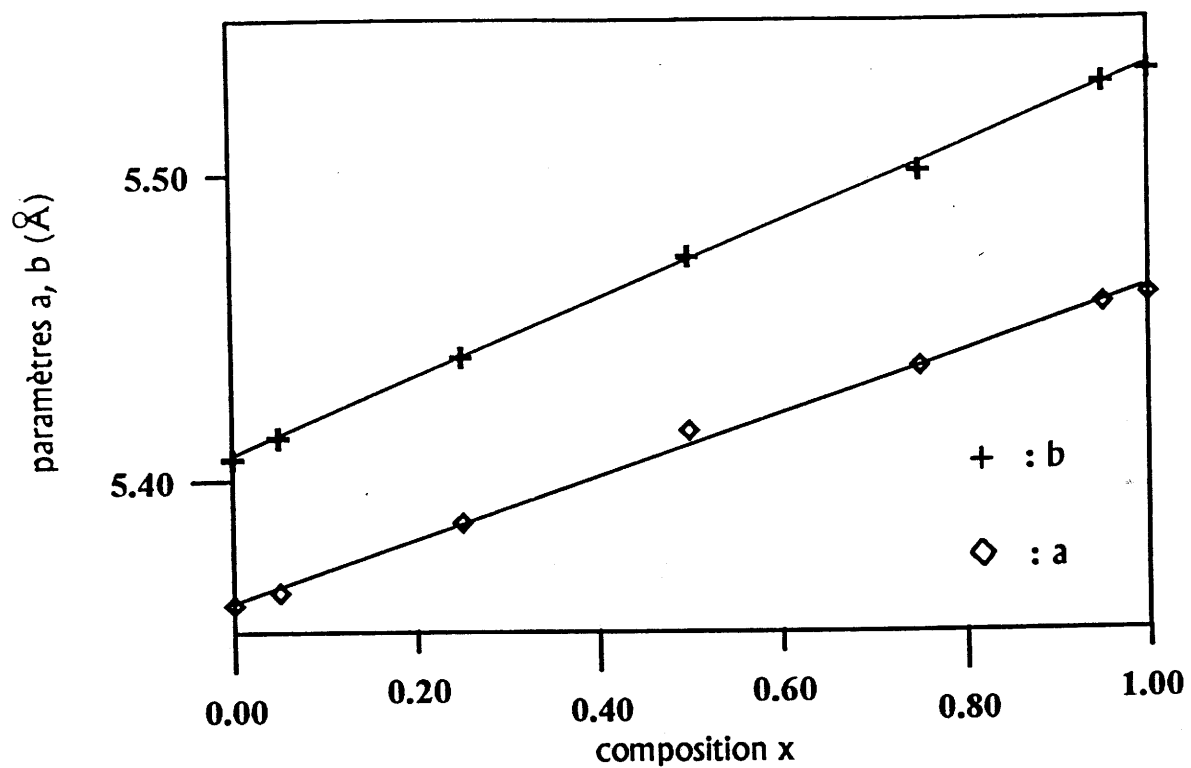


Fig. 10 : Evolution en fonction du taux x (Ni) des paramètres cristallins a, b et c relative aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$.

L'affinement des structures des composés limites à partir de données de diffraction de neutrons confirme ceci, plus particulièrement les distances cation-anion [18] [24] :

$$\begin{array}{ll} d_{(\text{Cu-O})_{\text{ap.}}} = 2.437 \text{ \AA} & d_{(\text{Cu-O})_{\text{equ.}}} = 1.906 \text{ \AA} \\ d_{(\text{Ni-O})_{\text{ap.}}} = 2.261 \text{ \AA} & d_{(\text{Ni-O})_{\text{equ.}}} = 1.949 \text{ \AA} \end{array}$$

A la figure 11, est reportée l'évolution des paramètres cristallins en fonction de x avant et après réduction électrochimique.

Le paramètre a n'évolue pratiquement pas lors du traitement réducteur appliqué à chacune des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$. En revanche, le paramètre b augmente fortement d'autant plus que x(Ni) est grand. Enfin en ce qui concerne le paramètre c, une diminution d'autant plus grande que x est grand est observée après traitement électrochimique.

De ces résultats plusieurs conclusions peuvent être tirées :

-Du point de vue stérique, la désintercalation d'espèces oxygénées dans les feuillets $(\text{La}_2\text{O}_{2+\delta})^{(2-2\delta)+}$ chargés positivement conduit à diminuer d'autant plus le paramètre c que x(Ni) (et donc δ) est grand. Une deuxième conséquence est que la diminution de la taille du feuillet $\text{La}_2\text{O}_{2+\delta}$ ($\delta \rightarrow 0$) et la réduction simultanée de l'ion M^{3+} en un ion M^{2+} de taille plus grande, contribuent à diminuer sensiblement le facteur de tolérance t.

-De ce fait, la réduction des composés ou en d'autres termes la désintercalation de l'oxygène, confirme, d'un point de vue structural, le retour de tous les matériaux à une symétrie de type Bmab qui, comme nous l'avons vu au chapitre I, est caractéristique d'une distorsion du réseau et d'un basculement des octaèdres MO_6 dans la direction $[010]_{\text{ortho}}$ (direction de l'axe b). L'écart Δb du paramètre b avant et après traitement électrochimique en fonction de l'écart de stoechiométrie ($\Delta\delta$) est d'autant plus importante que les phases sont riches en nickel ou encore que la quantité d'oxygène additionnel désintercalée de chacune des phases est importante (Figure 12). Ceci traduit bien la réapparition des contraintes structurales dans le plan (a,b), le paramètre b, celui dans la direction duquel se produit le plissement de la structure variant le plus, le basculement s'effectuant autour du paramètre a, ce dernier curieusement n'étant pas affecté.

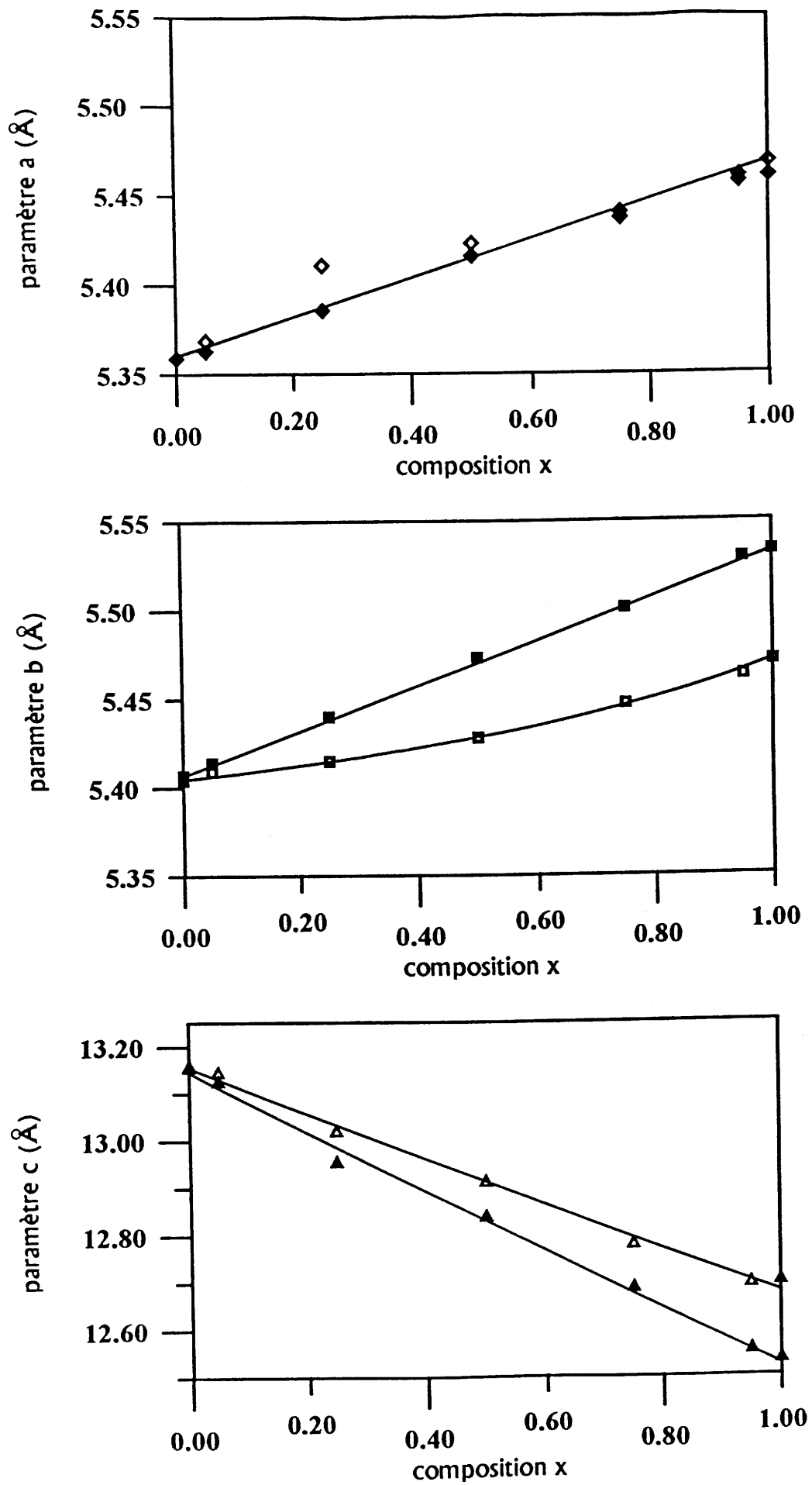


Fig. 11 : Evolution en fonction du taux x (Ni) des paramètres cristallins a, b et c avant et après réduction relative aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$.

◇ □ ▲ : composés initiaux ◆ ■ ▲ : composés réduits

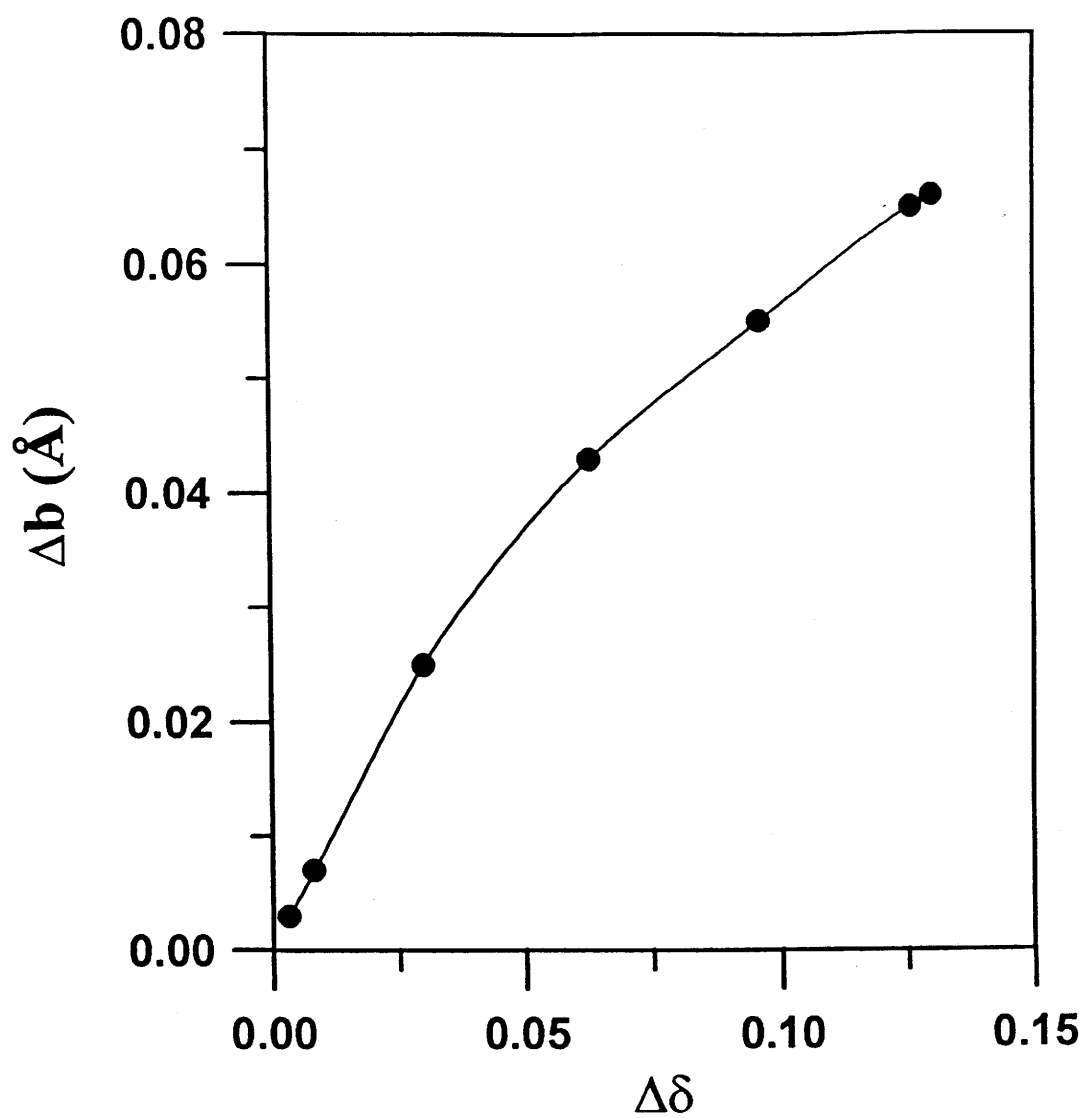


Fig. 12 : Evolution de Δb en fonction de $\Delta\delta$, observée lors de la réduction des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$.

V-4-4-Mesures électriques

La figure 13 rassemble l'évolution en $1/T$ du logarithme de la conductivité électrique des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$ pour les compositions $x = 0.25$ et $x = 0.50$. En deçà de la température ambiante, le comportement semi-conducteur de chacune de ces phases suit une loi de type Arrhénius $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ dans tout le domaine de température étudié.

Hormis La_2CuO_4 (dont l'interprétation a été discutée auparavant), il est clair que la réduction de ces matériaux conduit à une disparition quasi totale des porteurs [p] et à un caractère isolant marqué traduit par une augmentation notable de l'énergie d'activation.

V-5-CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence les modifications structurales induites par la désintercalation de l'oxygène par réduction électrochimique ainsi que l'influence du taux x de substitution en nickel et/ou du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène sur l'évolution du potentiel d'équilibre d'une l'électrode de $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$.

De plus, au cours de ce travail, une méthode originale d'analyse par coulométrie a été mise au point. Il s'agit d'une méthode sélective d'analyse de l'oxygène additionnel contenu dans un oxyde de structure K_2NiF_4 . Par désintercalation électrochimique, cette technique permet de déterminer le taux δ de surstoéchiométrie d'un oxyde tout en préservant la matrice de cet oxyde. De ce fait, cette méthode apparaît comme une alternative aux dosages chimiques et aux mesures d'analyses thermogravimétriques habituellement utilisés pour caractériser des oxydes surstoéchiométriques en oxygène, plus particulièrement elle est un moyen fiable et relativement précis de la détermination du nombre de trous dans ce type de matériaux sans cependant en déterminer la nature exacte.

L'ensemble de ces résultats a permis en tenant compte du paramètre δ de mieux caractériser les phases de départ préparées à l'air et les phases stoechiométriques. Depuis, des essais préliminaires d'oxydation prolongée ont été entrepris. Ils semblent mettre en évidence :

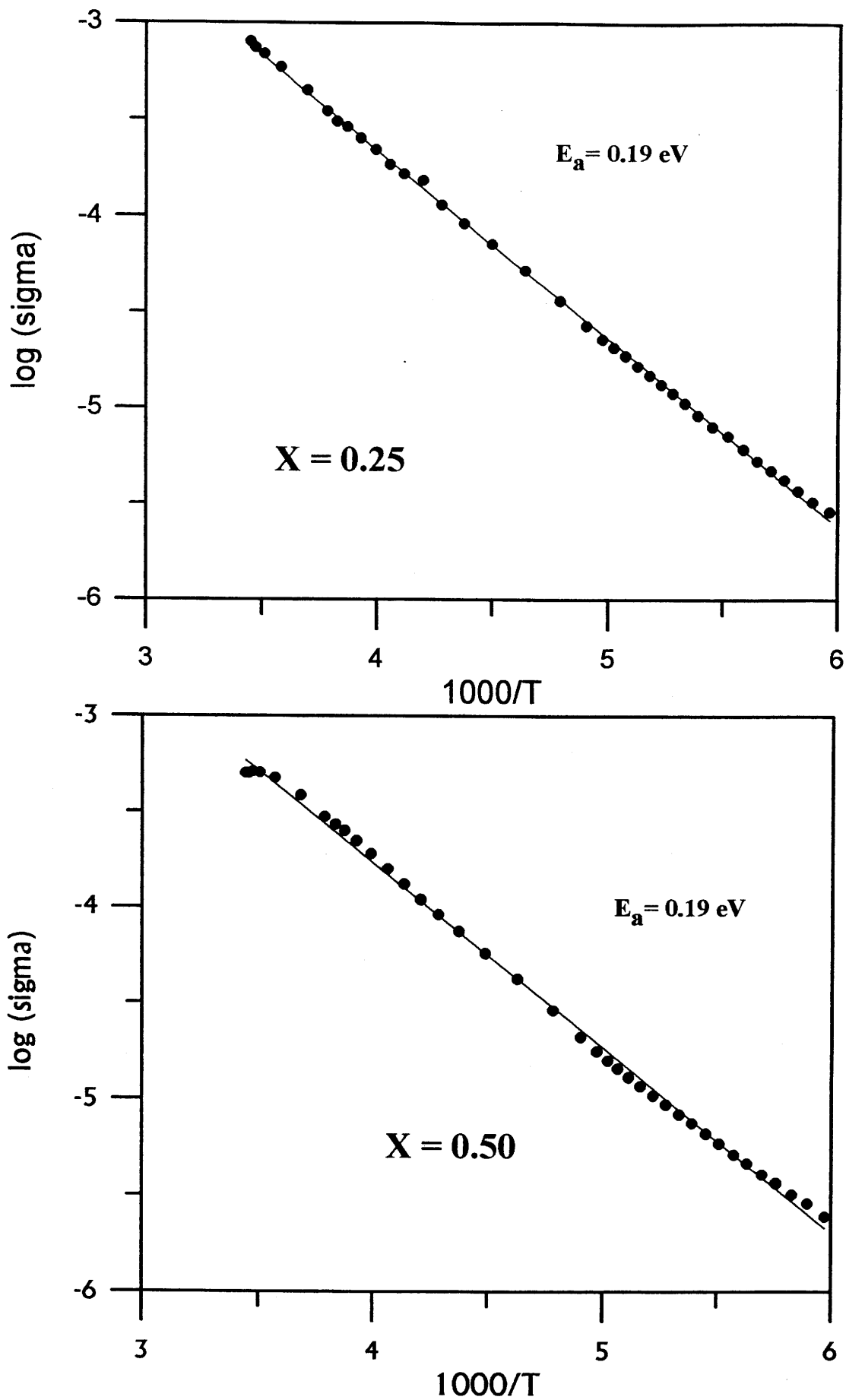


Fig. 13 : Evolution en $1/T$ du logarithme de la conductivité électrique des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$ pour $x=0.25$ et $x=0.50$.

- en mode potentiostatique, l'existence d'une transition métal/isolant pour le composé $\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{4.06}$,

- en mode galvanostatique, la possibilité d'obtenir des phases de composition $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.18}$ pour $x \geq 0.75$.

Ces études devront être poursuivies afin de corrélérer les propriétés structurales et physiques de la solution solide suroxygénée avec le taux x de substitution en nickel et le taux δ de surstoéchiométrie en oxygène.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I.G. Mikhailov, A.E. Morozovskii, S.K. Tolpygo and S.K. Yushchenko
Fiz. Tverd. Tela 32, p 1007-1011 (1990)
- [2] S.T. Ting, P. Pernambuco-Wise, J.E. Crow, E. Manousakis and J. Weaver.
Phys. Rev. B 46 (18), p 11772-11778 (1992)
- [3] Tetsuichi, K. Tersuo and Kazmetsu
Environ. Sci. Technol. 12, p 185 (1978)
- [4] K.V. Ramanujachary and C.S. Swamy
J. of Catalysis, 93, p 279-287 (1985)
- [5] K.K. Singh, P. Ganguly and J.B. Goodenough
J. Solid State Chem. 52, p 254-273 (1984)
- [6] O. Scharpf and H. Capellman
Z. Phys. B Cond. Mat., 80, p 253 (1990)
- [7] M.F. Hundley, R.S. Kwok, S-W. Cheong, J.D. Thompson and Z. Fisk
Physica C, 172, p 455 (1991)
- [8] G. Shirane
Phys. Rev. Lett, 59, p 1613 (1987)
- [9] X. Granados, X. Bamle, M. Medarde, X. Obradors, J. Fontcuberta, J. Rodriguez, M. Vallet, J. Gonzales, J. Alonso, M.J. Sayagues
J. Less. Common Metals, 164 et 165, p 853 (1990)
- [10] J. Rodriguez-Carvaral, M.T. Fernandez-Diaz and J.L. Martinez
J. Phys. Condens. Matter., 3, p 3215 (1991)
- [11] J.M. Bassat, J.P. Loup and P. Odier
E-MRS Strasbourg (1991)
- [12] R. Benloucif, N.Nguyen, J.M. Grenache and B.Raveau
J. Phys. Chem. Solids, 50, p 435 (1989)
- [13] J.-C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau et M. Pouchard
Physica C 202, p 209-218 (1992)
- [14] M. Kurisu, S. Matsuda, T. Suzuki and T. Fujita
Physica C 179, p 358-360 (1991)
- [15] J.G. Bednorz and K.A. Muller
Z. Phys. B 64, p 189 (1986)

- [16] K.K. Singh, P. Ganguly and C.N.R. Rao
Mat. Res. Bull, 17, p 493-500 (1982)
- [17] J-C. Park
Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 535
Université de Bordeaux I, 1990
- [18] J.D. Jorgensen, B. Dabrowsky, S. Pei, D.R. Richards et D.G. Hinks
Phys. Rev. B 40, p 2187 (1989)
- [19] K.K. Singh, P. Ganguly et J.B. Goodenough
J. Sol. State Chem., 52, p 254-279 (1984)
- [20] P. Ganguly et N.R. Rao
J. Sol. State Chem., 53, p 193-216 (1984)
- [21] J.E.Huheey
"Principles of Structure and Reactivity", p 162
Harper International Edition
- [22] A. Demourgues, A.Wattiaux, J-C. Grenier, M. Pouchard, J. Soubeyroux, J. Dance
and P. Hagenmuller
J. Solid State Chem., 105, p 458 (1993)
- [23] I.Yazdi, S. Bhavaraju, J.F. Dicarolo, D.P. Scarfe and J. Jacobson
Chem. Mater., 6, p 2078-2084 (1994)
- [24] C. Chaillout, J.Chenevas, S.W. Scheong, Z. Fisk, M. Mazerio, B. Morosin et J.E.
Schirber
Physica C 170, p 87-94 (1990)

CHAPITRE VI

CONCLUSION

L'un des paramètres essentiels gouvernant les propriétés supraconductrices des cuprates est la non-stoechiométrie en oxygène. Le composé La_2CuO_4 n'échappe pas à cette règle. Le but de ce travail était de mieux appréhender la non-stoechiométrie de cet oxyde préparé sous diverses formes.

Parmi les techniques susceptibles de modifier efficacement le taux δ de non-stoechiométrie de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, l'oxydation ou la réduction électrochimique apparaît comme celle offrant les plus fortes potentialités.

Dans la première partie de ce travail, en contrôlant la cinétique d'oxydation ou de réduction en mode galvanostatique de La_2CuO_4 , nous avons exploré son domaine de composition en oxygène, $0 \leq \delta \leq 0.09$. Il a été possible de confirmer l'existence déjà soupçonnée de trois composés définis, $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ (par réduction), $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ (α) et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ (β) (par oxydation) et de déterminer leurs conditions électrochimiques de préparation respectives à la fois en mode galvanostatique et potentiostatique.

De plus, ces travaux ont montré que le matériau ne s'oxydait pas au-delà de $\delta = 0.09$ et présentait une activité électrocatalytique (décomposition de l'électrolyte \rightarrow dégagement de l'oxygène) non négligeable.

En réduction, nous avons montré que la désintercalation de l'oxygène ne conduisait pas à l'obtention d'un matériau sous-stoechiométrique en oxygène.

Diverses caractérisations physico-chimiques ont été réalisées sur ces trois phases confirmant le caractère isolant de la phase stoechiométrique ($\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$) et le caractère métallique et supraconducteur des deux phases α et β surstoechiométriques, les températures de transition étant respectivement de 32 K ($\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$) et 44 K ($\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$). Dans la mesure où les déformations structurales induites par cette surstoechiométrie en oxygène sont faibles et difficilement détectables par diffraction X, ces trois composés ont été principalement caractérisés par Microscopie Electronique à Transmission.

Le matériau stoechiométrique ne présente aucun défaut majeur susceptible d'expliquer à la fois la possibilité d'oxydation observée et les phénomènes de non-stoechiométrie. Une étude détaillée des composés α et β montre en revanche un ordre partiel de cet oxygène excédentaire conduisant à former vraisemblablement des

structures modulées. Une maille relativement grande ($10a_T \cdot 10b_T \cdot 6c_T$) a pu être déterminée dans le cas de la phase β .

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons tenté d'étendre les résultats obtenus sur céramiques à des échantillons monocristallins (couches minces et monocristaux). Ces travaux ont montré effectivement qu'il était possible d'oxyder des couches minces de La_2CuO_4 et de les rendre supraconductrices avec des températures de transition élevées, de l'ordre de 42 K. L'importance des défauts microstructuraux qui favorisent la diffusion de l'oxygène au sein du matériau, a aussi été clairement mise en évidence. Deux types de diffusion semblent coexister :

- une diffusion rapide ($D_{\text{ox}} \approx 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) des espèces oxygénées par l'intermédiaire de défauts (défauts plans, dislocations,...).

- une diffusion plus lente ($D_{\text{ox}} \approx 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) correspondant à une diffusion de l'oxygène au coeur du matériau.

En revanche l'oxydation de monocristaux semble beaucoup plus difficile.

La désintercalation électrochimique de l'oxygène au sein de la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ a permis de mettre en évidence le rôle stabilisant de l'oxygène surstoéchiométrique dans les oxydes de type K_2NiF_4 , sa désinsertion conduisant à un basculement des octaèdres CuO_6 selon la seule direction $[010]_{\text{ortho}}$ et à la réapparition des contraintes structurales dans le plan (a, b).

De plus, comme pour La_2CuO_4 , la désintercalation électrochimique de l'oxygène semble se limiter uniquement à celle de l'oxygène surstoéchiométrique contenu dans ce type d'oxydes. L'obtention d'un composé stoechiométrique étant caractéristique d'un important saut de potentiel visible à partir d'une courbe chronopotentiométrique ou potentiel- δ , il a été possible de proposer une méthode originale d'analyse du taux δ par coulométrie.

L'ensemble des résultats reportés dans ce mémoire ne saurait constituer une fin en soi mais peut en revanche constituer une base pour des travaux ultérieurs applicables à des composés autres que La_2CuO_4 .

Nous pensons par exemple qu'il serait intéressant de repréparer le composé $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$ ($\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$) en mode galvanostatique en maîtrisant la cinétique électrochimique d'oxydation, d'essayer de mettre en évidence d'autres phases de la série $\text{La}_2\text{NiO}_{4+1/n}$ ($n = 4, 6, 8, \dots$), de déterminer leurs conditions électrochimiques de

préparation et de les caractériser par Microscopie Electronique à Transmission et par diffraction des rayons X.

Les études sur couches minces ont montré toute les potentialités pour les oxyder. Appliquer initialement à La_2CuO_4 , il faudra chercher à étendre ces résultats à des matériaux susceptibles d'être utilisés par l'industrie : une des clés du problème est de trouver des milieux électrolytiques autres que les solutions alcalines dans lesquels ces couches minces pourraient être stables.

On ne négligera pas enfin la possibilité d'utiliser un masquage pour oxyder localement des couches minces et de ce fait réaliser des jonctions métal/semi-conducteur. Appliquée par exemple au composé La_2NiO_4 (semi-conducteur de type p pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4.00}$ et semi-conducteur de type n pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$), l'élaboration de jonction p-n serait envisageable.

CHAPITRE VII

ANNEXES

ANNEXE A
TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS CHIMIQUES
ET PHYSICO-CHIMIQUES

ANALYSE CHIMIQUE

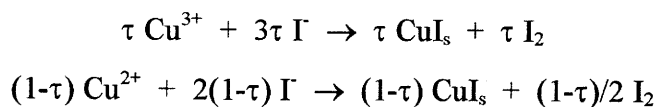
L'analyse chimique par iodométrie

Un des moyens possibles de la détermination du taux de non-stoechiométrie en oxygène (δ) est l'analyse chimique. En supposant qu'après dissolution d'un matériau de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, nous puissions, par analyse chimique doser le cuivre trivalent et en supposant une formulation du type $\text{La}_2\text{Cu}_{1-\tau}^{2+}\text{Cu}_\tau^{3+}\text{O}_{4+\tau/2}$, il découle que $\delta = \tau/2$. C'est l'hypothèse que nous avons faite bien que d'autres auteurs aient suggéré la présence d'autres entités que O^{2-} telles O_2^{2-} , O_2^- , O_2 moléculaire adsorbé [1,2].

L'analyse chimique du taux de cuivre trivalent τ dans $\text{La}_2\text{Cu}_{1-\tau}^{2+}\text{Cu}_\tau^{3+}\text{O}_{4+\tau/2}$ est réalisée, sous atmosphère inerte (azote), par un dosage iodométrique, grâce à une solution de thiosulfate de sodium.

Pour cela, une masse m de produit à analyser est dissoute dans 10ml de HCl (6N) en présence d'un excès d'iodure de potassium solide ($m_{\text{KI}}=2\text{g}$). Il est à noter que l'iodure de potassium doit être ajouté avant l'acide chlorhydrique pour éviter de réduire Cu^{3+} par I^- . L'iode formé est dosé rapidement à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.1N) en présence d'un indicateur de fin de réaction : l'amidon.

Dans le cas de $\text{La}_2\text{Cu}_{1-\tau}^{2+}\text{Cu}_\tau^{3+}\text{O}_{4+\tau/2}$, les réactions d'oxydo-réduction sont les suivantes :



La valeur du taux τ de cuivre trivalent est ensuite calculée à partir de la relation établie à partir des réactions précédentes :

$$\tau = \frac{M_0 NV - 1000m}{1000m - 8NV}$$

Avec :

m = masse de l'échantillon en grammes

M_0 = masse molaire de l'échantillon stoechiométrique

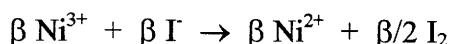
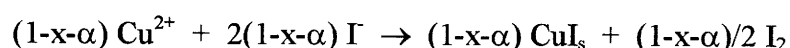
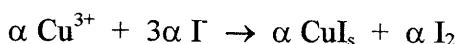
N = normalité du thiosulfate

V = volume équivalent de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en millilitres

Le taux δ de surstoéchiométrie en oxygène est ensuite déduit de la relation :

$$\delta = \tau/2$$

Dans le cas de la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}^{2+}_{1-x-\alpha}\text{Cu}^{3+}_\alpha\text{Ni}^{2+}_{x-\beta}\text{Ni}^{3+}_\beta\text{O}_{4+(\alpha+\beta)/2}$, le protocole reste inchangé. Les réactions d'oxydo-réduction sont les suivantes :



La valeur du taux global de cuivre et nickel trivalents devient alors :

$$\alpha+\beta = \frac{M_{\text{O}}\text{NV} - 1000m(1-x)}{1000m - 8\text{NV}}$$

Avec m , M_{O} , N , V comme précédemment définis et x étant le taux de substitution en nickel.

Le taux δ de surstoéchiométrie en oxygène est ensuite déduit de la relation :

$$\delta = (\alpha+\beta)/2$$

ANALYSES CRISTALLOGRAPHIQUES

La diffraction des rayons X

Les phases ont été caractérisées par diffraction X sur poudre. L'acquisition a été faite pas à pas ($0,02^\circ$) avec un temps de comptage de 0,2 s à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 1710 (40 KV, 40 mA) utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ d'une anticathode de cuivre.

Les paramètres cristallins, affinés par une méthode des moindres carrés, ont été obtenus avec une précision relative de $5 \cdot 10^{-3}$.

La microscopie électronique à transmission

L'étude de microscopie électronique a été effectuée à l'aide d'un appareil de type JEOL 2000 FX équipé d'un porte-échantillon à double inclinaison ($\pm 40^\circ$) pouvant être refroidi à des températures proches de celle de l'azote liquide ($T \approx 100\text{K}$).

L'échantillon à analyser est finement broyé. La poudre ainsi obtenue est alors déposée sur la grille en cuivre du porte-objet enduite au préalable d'une solution très diluée de colle.

LES MESURES ELECTRIQUES ET MAGNETIQUES

Les mesures électriques

Toutes les mesures ont été effectuées en fonction de la température ($4,2 \leq T \leq 300$ K) sur pastille frittée constituant l'électrode de travail.

Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées en courant continu selon la méthode des «quatre pointes alignées» [3] à l'aide d'un dispositif mis au point au Laboratoire par E. Marquestaut et P. Dordor [4].

Le «Zéro résistance», révélant un comportement supraconducteur, a été estimé pour des valeurs de résistivité inférieures à 10^{-5} Ωcm .

Les mesures magnétiques

Les mesures d'aimantation ont été réalisées à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Quantum Design Type.MPMS2). La détermination du champ nul a été faite à l'aide de produits étalons comme le plomb ou $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

ANNEXE B

PRESENTATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE

C'est une cellule constituée d'un compartiment cylindrique en verre étanche. Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes :

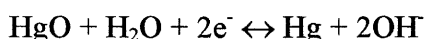
- une électrode de travail (E.T.)
- une électrode de référence (E.R.)
- une électrode auxiliaire ou contre électrode (C.E.)

L'électrode de travail

L'électrode dite «fixe» est une céramique de l'échantillon à traiter maintenue par une pince en acier inoxydable. Le contact est réalisé par simple pression. Ce type d'électrode a été préféré à l'électrode à disque tournant d'une part pour offrir au matériau une surface de contact maximale avec l'électrolyte et d'autre part pour sa facilité de mise en oeuvre tant au montage qu'au démontage.

L'électrode de référence

L'électrode choisie est une électrode stable en milieu fortement basique. C'est une électrode à oxyde de mercure HgO utilisant le couple d'oxydo-réduction Hg/HgO selon la réaction :



Le liquide de remplissage est constitué d'une solution KOH (1M). Ainsi à $T = 298 \text{ K}$ et à $\text{pH} = 14$ la valeur du potentiel d'équilibre déduite de l'équation de Nernst est :

$$E_{\text{th}} = E_0 = +0,098 \text{ V/E.S.H.}$$

Tous les potentiels cités dans ce travail seront déterminés par rapport à cette valeur E_{th} .

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode

L'électrode auxiliaire doit être idéalement polarisable et stable dans l'électrolyte utilisé. Aussi notre choix s'est porté sur une électrode en carbone vitreux, stable en milieu KOH et facilement polarisable. Cette électrode doit en outre avoir une

surface importante par rapport à celle de l'électrode de travail ($S_{CE} / S_{ET} > 10$) de façon à minimiser au maximum les phénomènes électrochimiques y siégeant par rapport à ceux se déroulant sur l'électrode de travail. L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est avant tout un échangeur d'électrons.

L'électrolyte

L'électrolyte utilisé est une solution de KOH (1M) préparée à partir d'une solution de KOH 37 % et d'eau distillée.

La température, l'atmosphère

Les expériences ont été réalisées à la température ambiante. L'étanchéité de la cellule électrochimique permettait de travailler sous divers flux gazeux (N_2 , Argon,...). Toutefois, les expériences ont été généralement réalisées à l'air ($P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$).

LA CHAÎNE ELECTROCHIMIQUE DE MESURE

La chaîne électrochimique de mesure est constituée :

- d'un potentiostat Tacussel PJT 24-1 permettant de maintenir fixe soit le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (mode potentiostatique, chronoampérométrie) soit l'intensité (mode intensiostatique ou galvanostatique, chronopotentiométrie) entre l'électrode de travail et la contre électrode.

- d'un pilote automatique Tacussel type Pilovit-Num permettant une variation linéaire du potentiel ou du courant en fonction du temps (mode potentiodynamique ou galvanodynamique). La vitesse de balayage v est réglable de $0,0015 \text{ V.min}^{-1}$ à 6 V.min^{-1} .

- Les courbes voltampérométriques (I,E) sont enregistrées sur une table XY Kipp-Zonen BD 80.

Un enregistreur $X = f(t)$ Kipp-Zonen BD 100 permet de tracer les courbes chronoampérométriques ($I = f(t)$ à E constant) et chronopotentiométriques ($E = f(t)$ à I constant).

Les courbes intensité-potentiel ont été réalisées en mode potentiodynamique. La valeur du potentiel de repos $E_{I=0}$ ou du potentiel en circuit ouvert E_{OCV} a été déterminée en mode galvanostatique à $I = 0$.

Aucune correction de chute ohmique n'a été réalisée lors du tracé des courbes voltampérométriques.

ANNEXE C

Etude succincte du comportement électrocatalytique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ vis à vis du dégagement de l'oxygène

En accord avec les travaux antérieurs [5], l'étude du comportement électrochimique en milieu KOH (1M) par voltampérométrie cyclique (cf. Chap. II, Fig. 1) réalisée sur des électrodes $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, a permis de mettre en évidence une activité électrocatalytique non négligeable de ce matériau vis à vis du dégagement de l'oxygène. Aussi, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement électrocatalytique en milieu basique d'une électrode avec le composé suroxygéné $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ qui :

-d'une part, possèdent un taux de surstoéchiométrie limite de 0.09 au delà duquel l'intercalation d'espèces oxygénées au sein du matériau ne semble plus possible du moins dans les conditions de traitements électrochimiques utilisées jusqu'à présent.

-d'autre part, n'évolue plus autant d'un point de vue électronique que structural.

De ce fait, l'électrode peut être considérée comme «non modifiable» en oxydation, du moins dans le domaine de potentiels balayé.

Une étude de la surtension η en fonction du logarithme du courant (cf. Fig. 1) a permis de mettre en évidence deux domaines linéaires caractéristiques d'un comportement de Tafel ($\ln i = a + b\eta$) dans la gamme de potentiel (450 mV-600 mV).

Au-delà de 600 mV, le fort dégagement d'oxygène moléculaire ne permet plus d'interpréter la variation de surtension en termes de loi de Tafel. Le tableau suivant résume l'ensemble de ces résultats :

Domaine de potentiel	Pente de Tafel	i_0 (A.cm^{-2}) *
450mV<E<530mV (faible surtension)	54 mV.dec ⁻¹	1.4×10^{-4}
530mV<E<600mV (surtension élevée)	19 mV.dec ⁻¹	6×10^{-6}

* rapporté à la surface géométrique.

Lors de l'étude du comportement électrocatalytique relatif au dégagement de l'oxygène sur des électrodes poreuses de compositions $\text{La}_{1-x}\text{SrFe}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_{3-y}$ de structure

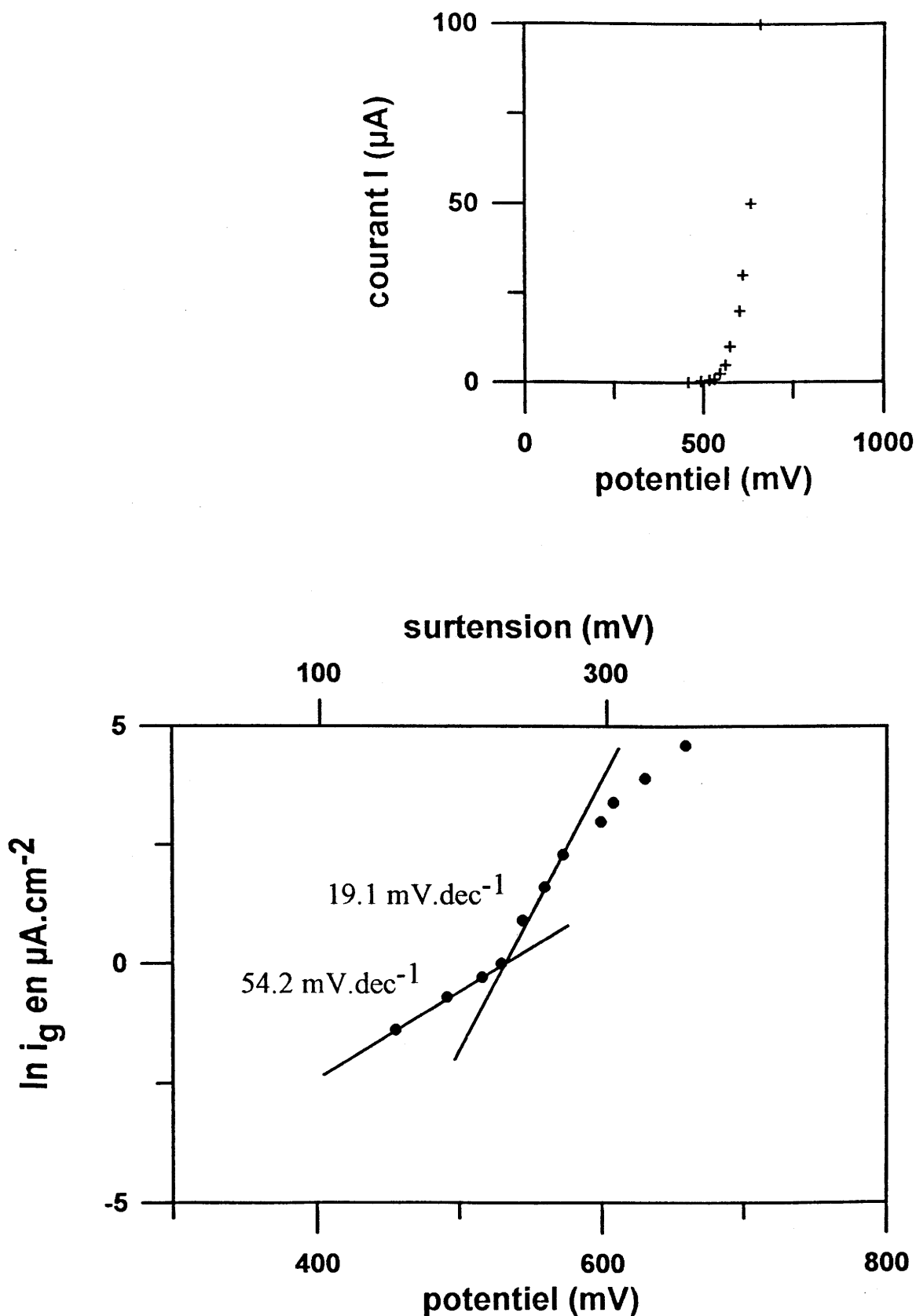


Fig. 1 : Evolution de la surtension en fonction du logarithme de la densité de courant (rapportée à la surface géométrique) pour une électrode de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$.

dérivée de la perovskite, A. Wattiaux et al. [5,6] ont proposé sur la base de travaux antérieurs [7-12], un mécanisme réactionnel se décomposant en 5 étapes. Le tableau ci-dessous résume les paramètres électrocinétiques relatifs à une telle décomposition.

n°	étapes déterminantes	dη/dI	b (mV.dec ⁻¹)
1	$M + OH^- \rightarrow M(OH)_{ads}$	–	–
2	$M(OH)_{ads} \rightarrow M(OH)_{ads} + e^-$	2RT/F	116
3	$M(OH)_{ads} + OH^- \rightarrow M(O^-)_{ads} + H_2O$	RT/F	58
4	$M(O^-)_{ads} \rightarrow M(O)_{ads} + e^-$	2RT/3F	38
5	$2 M(O)_{ads} \rightarrow 2 M + O_2$	RT/4F	14.5

La comparaison entre les données théoriques et expérimentales nous permet de déduire que pour de faibles surtensions, l'étape limitante est l'étape 3 du mécanisme réactionnel. Elle peut être décrite comme une étape acido-basique. Elle correspond en fait à la formation sur la surface du matériau d'espèces O⁻ adsorbées.

En revanche, à surtension élevée, la cinétique du processus est limitée par la désorption de l'oxygène moléculaire à la surface du matériau qui correspond à l'étape ultime du mécanisme.

Toutefois, si cette étude a permis de préciser quelle étape limitait le processus d'oxydation de l'électrolyte, elle nous renseigne très peu sur l'aptitude électrocatalytique vis-à-vis du dégagement de l'oxygène. En effet, même si les valeurs de courant d'échange i_0 , à faible et forte surtension, semble relativement élevées, leur détermination par rapport à la surface géométrique ($S_g \approx 1 \text{ cm}^2$) ne prend pas en compte le facteur de rugosité r correspondant au rapport de la surface électroactive sur la surface géométrique. Or, pour de telles électrodes, r peut varier de 10 à 1000 [13] pour un même matériau suivant la préparation de la céramique. Ainsi, pour pouvoir conclure de façon pertinente sur l'activité électrocatalytique de nos électrodes relative au dégagement de l'oxygène, une étude plus complète pourrait consister en la comparaison de nos électrodes $La_2CuO_{4.09}$ vis à vis d'électrodes pour divers matériaux tels que, par exemple, le nickel, des alliages binaires, des oxydes binaires (RuO_x , TiO_x) ou ternaire de même densité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Strongin, S.L. Qiu, J. Chen et C.L. Lin
Phys. Rev. B (41), 10, p7238-7240 (1990)
- [2] N.D. Shinn, J.W. Rogers, Jr., et J.E. Shirber
Phys. Rev. B (41), 10, p7241-7242 (1990)
- [3] J. Laplune
L'onde électrique, 335, p 113 (1955)
- [4] P. Dordor, E. Marquestaut et G. Villeneuve
Rev. Phys. Appl., 20, p 795 (1985)
- [5] A. Wattiaux
Thèse de Docteur d'Etat ès Sciences, n° 831
Université de Bordeaux I, (1985)
- [6] A. Wattiaux, J-C. Grenier, M. Pouchard et P. Hagenmuller
Nouveau Journal de Chimie, 10(4-5), p 247 (1986)
- [7] S. Trasatti
Electrodes of Conductive Metallic Oxides, Part A, 261
(Elsevier New York) (1980)
- [8] T.O.M. Bockris et T. Otagawa
J. Electrochem. Soc., 131, p 290 (1984)
- [9] A.G.C. Kobussen, H. Willems et G.H.J. Broers
J. Electroanal. Chem., 142, p 85 (1982)
- [10] Y. Matsumoto, S. Yamada, T. Nishida et E. Sato
J. Electrochem. Soc., 127, p 2360 (1980)
- [11] A.G.C. Kobussen
J. Electroanal. Chem., 126, p 189 (1981)
- [12] Y. Matsumoto, S. Yamada, T. Tsukui et E. Sato
Denki Kagaku, 49, p 589 (1981)
- [13] F. Arrouy
Thèse de Docteur d'Etat ès Science, n° 779
Université de Bordeaux I, 1992

Growth, microstructure and electrochemical oxidation of MBE-grown c -axis La_2CuO_4 thin films

Frédéric Arrouy^{1,2}, Jean-Pierre Locquet^{2*}, Erica J. Williams^{2,3}, Erich Mächler², Rüdiger Berger^{2,4}, Christoph Gerber², Christophe Monroux⁵, Jean-Claude Grenier⁵ and Alain Wattiaux⁵

¹*Institute of Inorganic Chemistry, University of Zurich, CH-8057 Zurich, Switzerland*

²*IBM Research Division, Zurich Research Laboratory, CH-8803 Rüschlikon, Switzerland*

³*Département de Physique de la Matière Condensée, Université de Genève, CH-1211 Genève, Switzerland*

⁴*Institute of Physics, University of Basel, CH-4056 Basel, Switzerland*

⁵*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, Châteaux de Brivazac, F-33608 Pessac Cedex, France*

(November 17, 1995: Final)

The growth, microstructure and electrochemical oxygen intercalation in c -axis $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ thin films on substrates with different lattice mismatch [SrTiO_3 (001) and SrLaAlO_4 (001) substrates] are compared. Except for the absence of planar defects in the latter case, the properties of both films types are very similar. For films on SrTiO_3 , oxygen can be intercalated electrochemically into the grown c -axis thin film with a high diffusion coefficient ($D_{\text{ox}} = 10^{-13} - 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$), and subsequently additional (00 l) reflections, $l = 2n + 1$, are observed by x-ray diffraction measurements. A double transition with a resistivity drop at $\simeq 55 - 58 \text{ K}$ — suggesting a more strongly oxidized phase — and a zero-resistance state at $\simeq 42 \text{ K}$ are found. For films on SrLaAlO_4 , the value of T_c could not be raised further, as the films decompose during the anodic polarization. This comparison reveals the role of planar defects, and we propose an electrochemical oxidation mechanism that occurs in two steps: first oxygen is transported into the film by intercalation into the planar defects, then a slower oxygen diffusion into the interstitial sites occurs along the ab -planes.

I. INTRODUCTION

The transport properties of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (LCO) depend heavily on its oxygen content ($4 + \delta$). The stoichiometric compound ($\delta = 0$) is a semiconductor and becomes a superconductor after an oxidizing treatment using either high oxygen pressure ($\delta \simeq 0.06$; $T_c = 33 \text{ K}$) or electrochemical oxidation ($\delta \simeq 0.10$; $T_c = 44 \text{ K}$). The observed increase in critical temperature with doping (as in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$) is characteristic for high- T_c compounds in the underdoped regime, and it has so far not been possible to increase the oxygen content into the overdoped regime. Hence, a better knowledge of the oxygen intercalation process and its limits in LCO might lead to an understanding of the superconducting phase diagram $T_c(\delta)$ of this material. For bulk compounds, the presence of two phases, each having a well-defined δ (0.06 and 0.10) and T_c (32 and 44 K), has been suggested,⁴ although the latter phase appears to be unstable at room temperature.⁶

The LCO compound crystallizes in the K_2NiF_4 -type structure with the Bmab space group. A single-crystal neutron-diffraction study of $\text{La}_2\text{CuO}_{4.032}$ ⁷ and an electron-diffraction study of $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ^{8,9} (LNO) suggested that the additional oxygen δ is located interstitially between the La_2O_2 sheets. As this assumption leads to very short oxygen–oxygen distances (0.164 nm for LCO and 0.22 nm for LNO), the formation of smaller, highly mobile O^- species has been proposed.¹⁰ In addition, the presence of superstructures assigned to oxygen ordering¹⁰ was detected in a low-temperature electron diffraction study of $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ and by neutron diffraction.⁹ An alternative interpretation located the cationic or anionic non-stoichiometry in shear planes

and planar defects, based on high-resolution electron microscopy (HREM) observations of LCO thin films.¹¹

The LCO in-plane oxygen diffusion coefficient, D_{ab} , determined by oxygen tracer thermal diffusion, is three orders of magnitude larger than the c -axis diffusion coefficient, D_c , but remains very small: the values correspond to a diffusion mechanism along oxygen vacancies, and at 775 K are $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$,¹² and extrapolated to room temperature they are $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $10^{-21} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. Despite the low value of D_c , we have recently oxidized c -axis LCO thin films grown on SrTiO_3 by an electrochemical process and shown that insulating films can be made metallic and superconducting.¹³ Subsequently we showed that electrochemical oxidation takes place along a direction requiring a c -axis component (by covering up the in-plane edges of the film) and oxidized the region exposed to the electrolyte to create microscopic metallic (superconducting) regions in the insulating matrix.¹⁴

So far, the details of the oxidation mechanism under electrochemical conditions have not been fully elucidated. Such a study requires a careful correlation between the microstructure,¹⁵ the electrochemical behavior and the evolution of the transport properties under anodic polarization for films grown under different conditions. In this paper, we attempt such a correlation for molecular beam epitaxy (MBE)-grown c -axis LCO films on two different substrates: SrTiO_3 (001) (STO) and SrLaAlO_4 (001) (SLAO). The importance of the various defects (shear planes, dislocations) in the film is revealed, and a two-step intercalation mechanism is proposed. Finally, the nucleation of a more strongly oxidized phase ($\delta > 0.10$) is suggested in accordance with a previous study on LCO single crystals.¹⁶ A similar study on a -axis and chemical

beam epitaxy (CBE)-grown *c*-axis LCO thin films is under way.¹⁷

II. EXPERIMENTAL

Thin films were grown in an MBE system equipped with four effusion cells, two electron-beam guns (copper and lanthanum), two quartz monitors, a quadrupole mass-spectrometer,¹⁸ an RF plasma source¹⁹ and a reflection high-energy electron diffraction (RHEED) system. The base pressure of the (unbaked) system is $\approx 10^{-9}$ Torr, whereas during growth the oxygen background pressure of 1×10^{-5} Torr is gradually reduced to approximately 2×10^{-6} as a function of the La deposition rate. A sequential deposition process is used whereby the molecular beam flux ($\approx 3 - 5$ monolayers per minute for each source) is controlled by the mass spectrometer calibrated using the quartz monitors. The sensitivity of both monitoring techniques is of the order of 0.1% of a monolayer, but the drift of the mass spectrometer during growth limits the effective composition control to 1-5%. For all the samples reported here the deposition conditions were similar, i.e. a growth temperature of 1025 K, an evaporation rate of 3-5 monolayers per minute, a sequential deposition starting with two monolayers of La followed by one monolayer of Cu, and a 10-second annealing step under a continuous flow of atomic oxygen. More details about this *block-by-block* deposition method have already been published.²⁰ During the "cool-down" step, the heater power is turned off completely, and cooling occurs over more than two hours under the same flow of atomic oxygen until the pyrometer detects a temperature below 373 K. The *in-situ* atomic oxygen source enables efficient oxygen uptake during cooling to room temperature (overnight) and $T_{c0} \approx 30$ K is obtained on both substrates ($\delta \approx 0.06$). For this study, however, some films were not cooled as long and showed insulating behavior. The films discussed here have a typical thickness of 100 nm.

The electrochemical experiments were performed at 300 K, in air, in a 1M KOH-solution-filled cell equipped with three electrodes:

- The Hg/HgO reference electrode filled with 1M KOH ($E_{th} = 0.098$ V/SHE). All potentials quoted in this work refer to this electrode.
- A large-area platinum foil as the counterelectrode.
- The working electrode is the thin film immersed into the electrolyte except for the upper part, which is contacted to the electrical circuit via a mechanical clamp. The geometrical surface (S_g) in contact with the solution is ≈ 0.8 cm².

The x-ray rocking curve and θ - 2θ diffraction data were obtained on a Siemens D500 diffractometer equipped with a manual substrate alignment station. The surface

of the samples were imaged by an atomic force microscope (AFM) (Digital Instruments Nanoscope III) operating in the tapping mode. The probe was a microfabricated Si tip with a spring constant of 50 N/m and a resonance frequency of 320 kHz. Image processing was done by a plane fit only, without low-pass filtering. Transmission electron microscopy (TEM) samples were prepared for planar-view investigations by mechanical polishing and ion milling with liquid-nitrogen cooling. The observations were performed on a JEOL JEM-2010 operating at 200 kV.

III. RESULTS

A. Structure and microstructure of LCO films on STO and SLAO

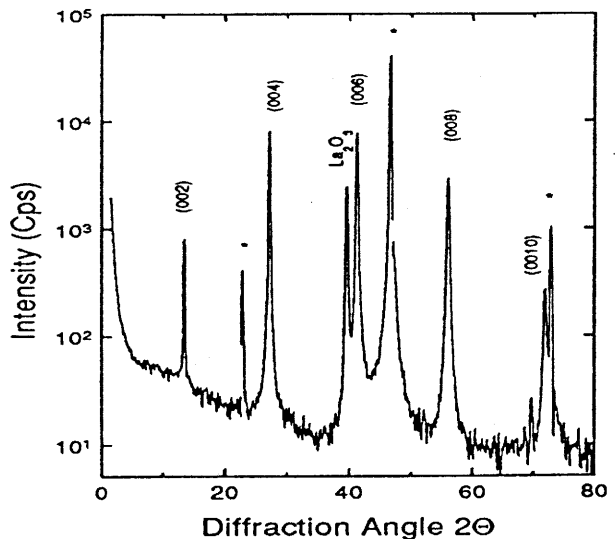


FIG. 1. X-ray diffraction pattern of a *c*-axis LCO thin film on a STO (001) substrate. The peaks marked by an asterisk are substrate peaks.

During thin-film growth, RHEED patterns consisting of long vertical streaks typical of 2D surface were observed on both substrates. Similar patterns have already been reported for films grown on STO.¹³ The x-ray θ - 2θ diffraction measurements in both cases reveal a *c*-axis epitaxial film (Figs. 1 and 2) with the occasional appearance of either La_2O_3 or CuO precipitates. For growth on STO, the *c*-axis lattice parameter equals 1.3135 ± 0.0005 nm and is slightly smaller than for growth on SLAO, where $c = 1.3150 \pm 0.0005$ nm. On both substrates, the full width at half maximum (FWHM) of the LCO (006) diffraction peak is $\approx 0.15^\circ$, close to that of the substrates 0.10° , and confirms the high out-of-plane structural coherence. The mosaic spread of a thin film can be esti-

mated using rocking curve measurements, and in both cases FWHMs for the (006) reflection of 0.19° are obtained close to the value of 0.11° determined for the substrate peaks. Hence from a macroscopic structural point of view, there is virtually no difference between the films grown on the two different substrates.

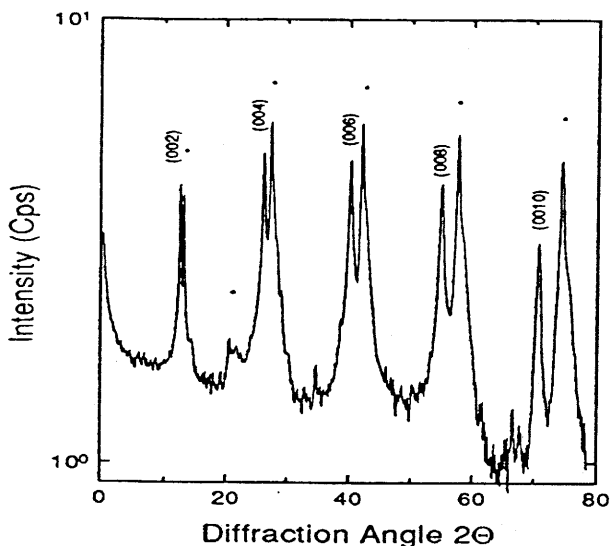


FIG. 2. X-ray diffraction pattern of a *c*-axis LCO thin film on a SLAO (001) substrate. The peaks marked by an asterisk are substrate peaks.

The surface topographies of the films grown on the two substrates are compared in Figs. 3 (STO) and 4 (SLAO) by means of AFM. Both images display a scan area of $4 \mu\text{m}^2$ with a *z*-scale of 7.5 nm. The estimated root-mean-square roughnesses over the entire surface area were 0.57 nm and 0.84 nm, respectively. On both surfaces, a predominantly 2D surface with large flat terraces of typically 100–200 nm and half-unit-cell steps of 0.66 nm were observed (marked by the black triangles in the cross sections). However, the terraces in the film grown on STO appear to have a more rounded shape than those in the film grown on SLAO. Both surface qualities are in good agreement with the observation of RHEED streaks. Unfortunately these images provide little information on the three-dimensional structure of the film. In particular, it still remains impossible to associate surface features with microstructural features, such as the planar defects and dislocations cores discussed below.

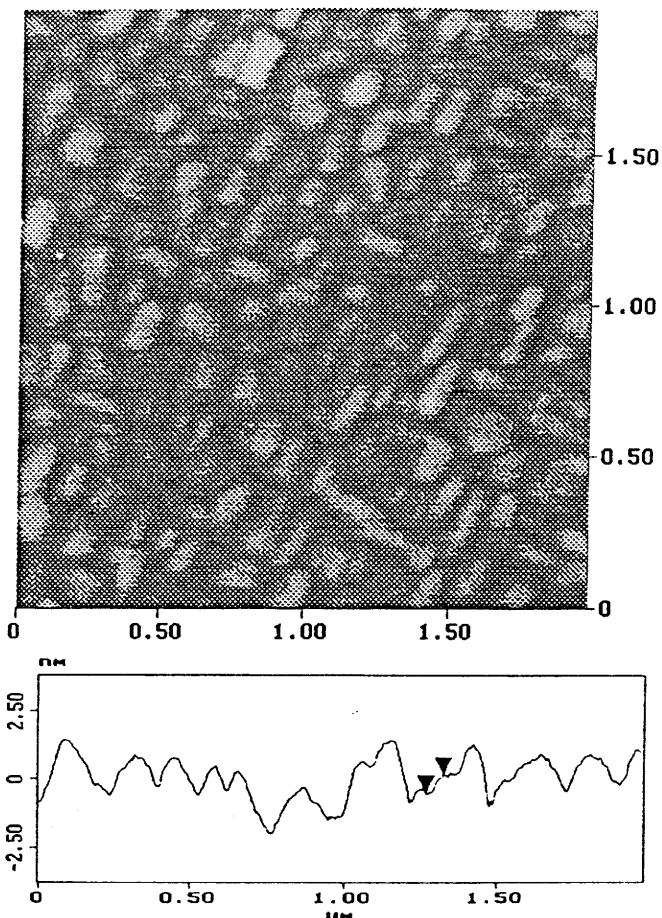


FIG. 3. A $4\text{-}\mu\text{m}^2$ AFM image and a horizontal cross section of *c*-axis LCO thin film on a STO (001) substrate (*z*-scale: 7.5 nm).

While the x-ray diffraction data are similar and the surface roughness for the films on STO is only slightly larger than that for films on SLAO, important differences appear in the microstructure. TEM images for LCO films grown on STO were reported in Ref. 15. To summarize, the lattice misfit between the LCO and the substrate induces a square misfit dislocation network with a dislocation separation of $\approx 14.0 \pm 1.5$ nm. This value is in reasonable agreement with the 14.5-nm separation expected if the misfit were totally accommodated by edge-type misfit dislocations. Furthermore, threading dislocations crossing the full thickness of the film are observed with a density of $\approx 2.10^{10}/\text{cm}^2$. Additionally, planar faults lying on the four $\{101\}$ tetragonal or equivalent $\{111\}$ orthorhombic planes across the entire film (Fig. 5) occur for films on STO. Their occurrence and density, however, vary from one film to the next. Cross-sectional specimens reveal that these faults penetrate the full thickness of the film. Lattice imaging indicates that these faults also contain a shear component similar one reported earlier.¹¹

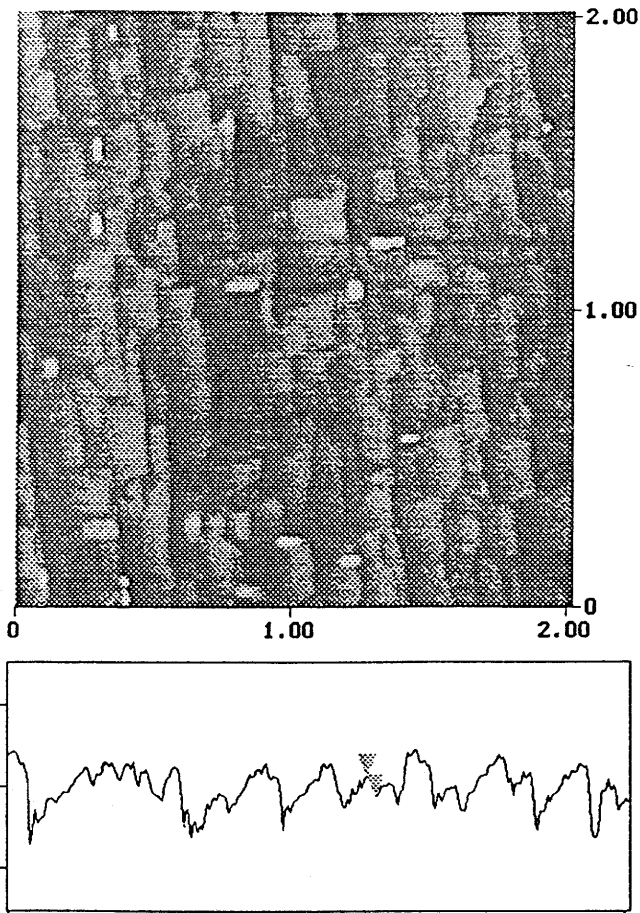


FIG. 4. A $4\text{-}\mu\text{m}^2$ AFM image and a horizontal cross section of c -axis LCO thin film on a SLAO (001) substrate (z -scale: 7.5 nm).

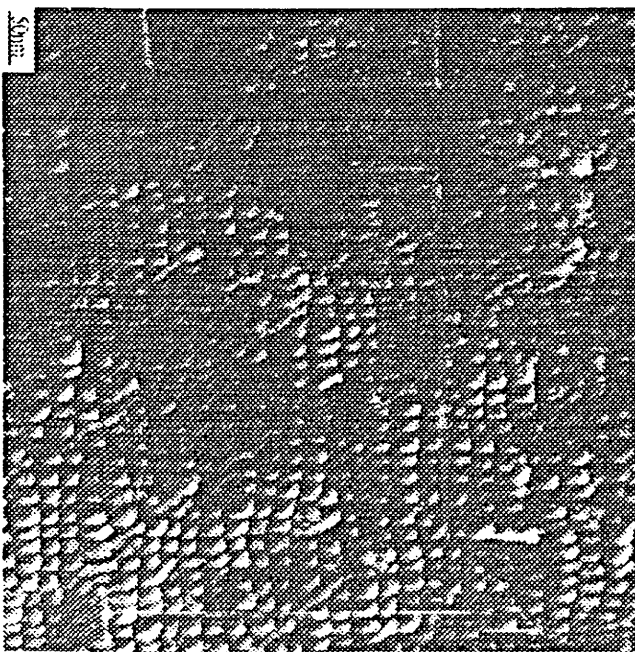


FIG. 5. TEM 200_{LCO} dark-field image of a c -axis LCO thin film on STO (001) showing the strain field from the misfit dislocation network and the planar faults (the latter being indicated by arrows).

For films grown on SLAO, the lattice misfit between LCO and the substrate is compressive and much smaller. Hence the misfit dislocation density should be reduced. Indeed planar-view images indicate an average misfit dislocation spacing of 80 ± 10 nm. The less regular behavior of these dislocations is possible related to their nucleation or to interaction mechanisms.²¹ As for films on STO, threading dislocations crossing the full thickness of the film are observed with a similar density of $\approx 2 \cdot 10^{10}/\text{cm}^2$. However the major difference for the LCO growth on this substrate is the total absence of the planar faults mentioned above, see Fig. 6.

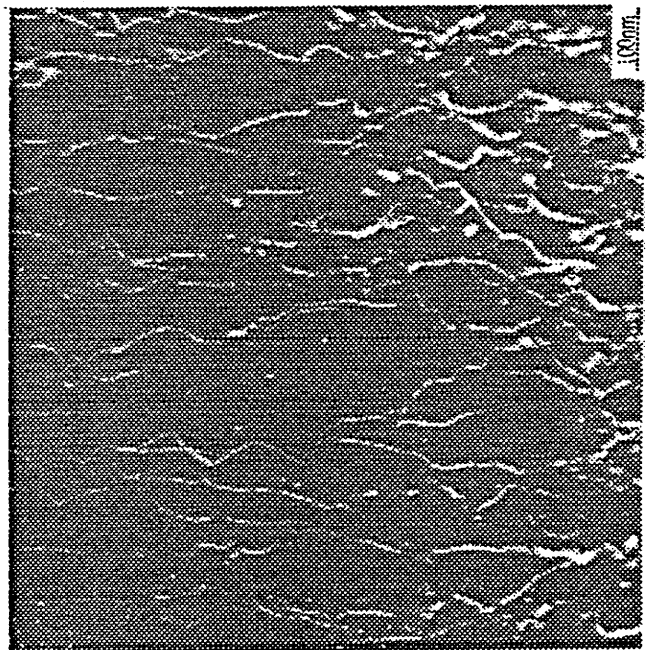


FIG. 6. TEM 200_{LCO} dark field image of a c -axis LCO thin film on SLAO (001) showing dislocations spaced much more widely and less regularly than for LCO/STO.

The surface, structural and microstructural differences between the LCO films grown on the two substrates could all be correlated with the value of the lattice mismatch between LCO ($a/\sqrt{2} = 0.3790$ nm) and SLAO ($a = 0.3755$ nm), which is about -1% and thus much less than the mismatch between LCO and STO ($a = 0.3905$ nm) of about $+3\%$.²² Indeed a c -axis lattice parameter closer to the bulk value is related to a better matching, whereas a reduced surface roughness and the absence of planar faults may also depend on the nucleation mechanisms. A recent estimation of the residual tensions in Sr-doped LCO films grown on STO²³ — the lattice mismatch increases with increasing Sr content — revealed that the films are under tension in a state that qualitatively is equivalent to the application of a *pseudo-uniaxial*

pressure of the order of 2 GPa along the c -axis and that easily explains the 15–20 K reduction of the critical temperature of these films.

B. Electrochemical behavior of LCO films on STO and SLAO

Extensive voltametric experiments $I(E)$ using the thin films as the working electrode were performed to determine the phenomena that occur during the polarization. An increasing tension between film and reference electrode is applied at a scan rate of $\simeq 2.5$ mV/s while measuring the current intensity between the working electrode and the counter electrode.

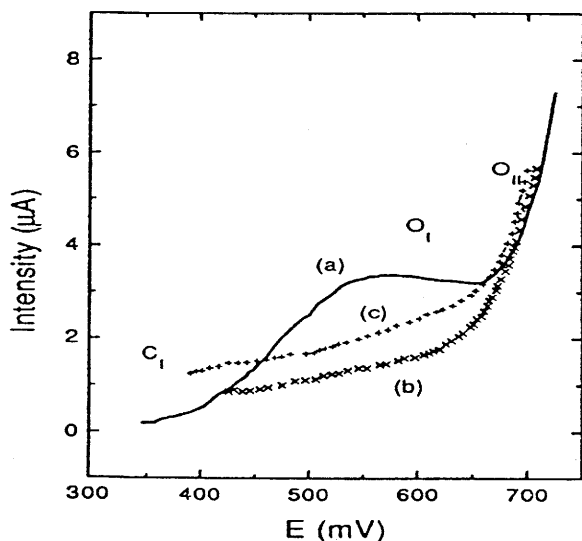
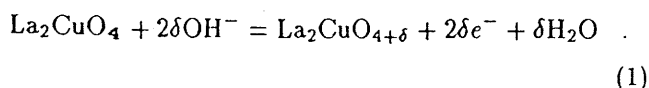
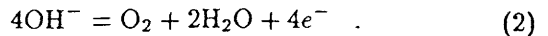


FIG. 7. $I(E)$ curves of c -axis LCO thin film on a STO (001) substrate during the first (curve a) and the second voltammogram (curve b), and on a SLAO (001) substrate (curve c).

For the LCO films grown on STO, the voltammogram of the film ($S_g = 0.8$ cm²) between 0.35 and 0.72 V exhibits three different regions (Fig. 7, curve a). At low voltages (C_I , $E < 0.4$ V), the current intensity rises linearly, which is assigned to the charging of the double layer at the interface between the electrolyte and the electrode.²⁴ At intermediate tensions (O_I , $0.55 \leq E \leq 0.65$ V), the current intensity saturates for increasing voltages, which corresponds to a diffusion-limited reaction. This diffusion plateau has previously been ascribed to an oxidation process² of the LCO compound according to the following general reaction:



At the highest voltages of the curve (O_{II} , $E > 0.65$ V), the current intensity increases again and the evolution of gaseous oxygen takes place according to the reaction



During a subsequent voltametric curve, the plateau O_I no longer appears, as shown in Fig. 7, curve b. This particular sequence of events during the first two cycles was observed independently of whether the film was already metallic and superconducting at low temperature ($T_c = 30$ K) or whether it was a semiconductor; the difference between the first $I(E)$ curve of a metallic and that of a semiconducting film is a generally lower current intensity and a shift of the oxygen evolution onset (O_{II}) to higher potentials in the latter case. However, the current density at the plateau O_I remains the same ($I \simeq 4$ μA), which is correlated to an normal diffusion mechanism.

The absence of a plateau in the second $I(E)$ cycle of a film not necessarily implies the lack of further oxidation. Indeed, a chronoamperometric study (I versus time t) at a fixed potential belonging to the plateau O_I ($0.6 \leq E \leq 0.65$ V) shows a fast decrease of the diffusion current (from 5 to 0.5 μA) during the first ten minutes, followed by a stabilization at 0.5 μA . In the case of a diffusion-limited process, Cottrell has shown that, under potentiostatic polarization, the diffusion current varies as a function of time according to the following equation:²⁵

$$I = nFS_a[\text{ox}](D_{\text{ox}}/\pi t)^{1/2} \quad (3)$$

where n is the number of electrons exchanged during the electrochemical reaction, F the Faraday constant (96484 Coulomb), S_a the electroactive surface area, $[\text{ox}]$ the concentration of the electroactive species, and D_{ox} their diffusion coefficient. With this relation the diffusion coefficient of the electroactive species can be determined from the slope of the straight line $I = f(t^{-1/2})$ in Fig. 8. Previous AFM studies have shown that the roughness of the films is small and hence their electroactive surface area S_a can be considered equal to its geometrical surface S_g . The concentration $[\text{ox}]$ of electroactive species that diffuse into the thin film can be estimated as follows: the maximum oxygen content that can typically be inserted into LCO corresponds to $\delta = 0.10$; as a consequence, using the theoretical density of the compound gives an estimate for $[\text{ox}]$ of 0.0017 mol \times cm⁻³. Finally, the resulting diffusion coefficient can be derived, $D_{\text{ox}} \simeq 10^{-13} - 10^{-14}$ cm²/s, which is in good agreement with that obtained for ceramics.²⁶ This value of the diffusion coefficient corresponds neither to that of OH^- in the solution ($D_{\text{OH}^-} = 5 \times 10^{-5}$ cm²/s) nor to that of O^{2-} in the compound ($D_c = 10^{-18} - 10^{-21}$ cm²/s at room temperature¹²).

For the films grown on SLAO, the first voltammogram obtained at voltages between 0.3 and 0.8 V shows either only a very small plateau (O_{II}) or none at all (Fig. 7, curve c). Furthermore, a chronoamperometric study at

0.65 V shows a drastic decrease of the current from 2 to less than 0.05 μA in 30 s, which indicates that the oxidation kinetics is very low compared to that of films on STO substrates.

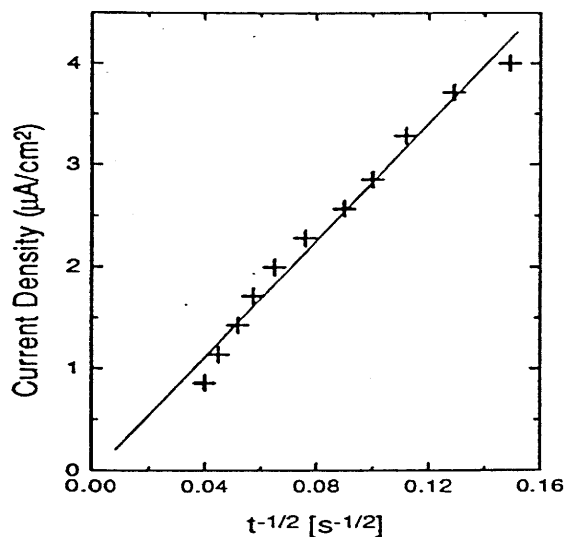


FIG. 8. Variation of the current for a LCO film on a STO (001) substrate under potentiostatic conditions at 0.65 V.

C. Electrochemically oxidized LCO thin films on STO and SLAO substrates

The LCO films grown on the STO substrates turn from red to black after ≈ 10 min of anodic polarization in either the potentiostatic ($600 < E < 700$ mV) or galvanostatic mode ($1 - 3 \mu\text{A}$), as previously reported.¹³ After a prolonged anodic polarization for more than two days, the x-ray diffractogram shown in Fig. 9 reveals a c -axis lattice parameter increase from 1.3140 to 1.3215 ± 0.0005 nm, confirming that oxygen intercalation into the film structure takes place as already reported.² This value of the c -axis lattice parameter corresponds exactly to the maximum value obtained for electrochemically oxidized LCO ceramic materials, and would correspond to the intercalation of $\delta = 0.10$ oxygen into the lattice.² Furthermore, both the intensity and the FWHM value of the peaks before and after anodic polarization remain constant, suggesting that the crystallinity and the thickness of the film are not significantly affected and that no degradation occurs. However, as seen in Fig. 10, the x-ray diffraction pattern performed after the electrochemical oxidation clearly shows the occurrence of additional reflections corresponding to (00 l) peaks with $l = 2n + 1$. These peaks are caused solely by oxygen insertion, because they disappear after a reduction experiment. The occurrence of a similar superstructure in TEM after oxidation has already been reported for bulk

compounds.¹⁰

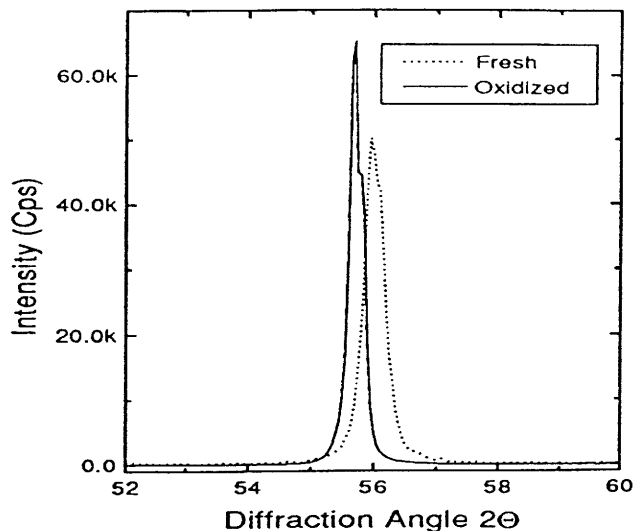


FIG. 9. Variation of the (004) x-ray diffraction peak position during polarization.

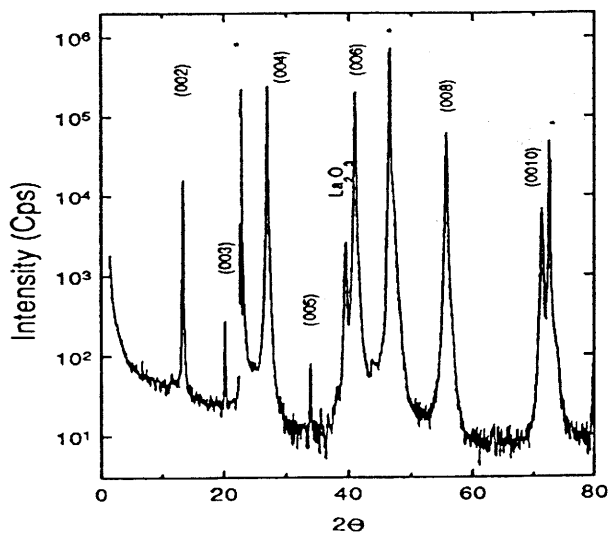


FIG. 10. X-ray diffraction pattern of a c -axis LCO thin film on STO after anodic polarization for three days at $3 \mu\text{A}$.

Except for possible corrosion phenomena, the surface morphology (analyzed using AFM) of the film does not change significantly after a prolonged anodic polarization as already mentioned.¹⁴ A detailed microstructural study after a prolonged oxidation of an LCO film on STO is currently under way to understand the superstructure generated by the intercalated oxygen.²⁷

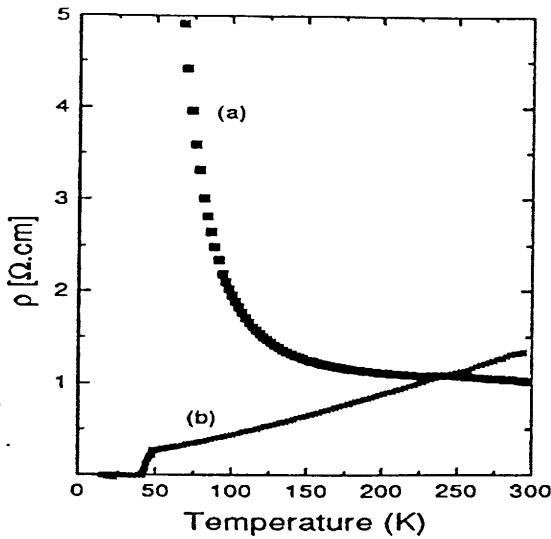


FIG. 11. Electrical resistivity of a *c*-axis LCO film on STO before (curve a) and after anodic polarization for three days at $3 \mu\text{A}$ – ($\rho \times 10^3$) (curve b).

Figure 11 shows the electrical resistivity as a function of temperature before and after polarization for a film not cooled overnight under the flux of atomic oxygen (hence it was insulating). Similar to the behavior observed for ceramics, the electrochemical oxidation induces a drastic decrease in the resistivity and a change from semiconducting to metallic behavior. At lower temperatures a drop in the resistivity is observed at 55–58 K, followed by a zero-resistance state at $T_c = 42$ K. Prolonged oxidation for several weeks does not improve the superconducting properties further, nor does it degrade the structural properties.

Under ambient conditions, the film progressively loses its inserted oxygen, while the intensity of the additional x-ray reflections, the conductivity and the critical temperature (T_c) decrease (after a few hours, the onset of the resistivity drop shifts down to 50 K, and after two months the zero-resistance state has shifted to $T_c = 35$ K¹¹ as shown in Fig. 12). Hence, it seems that first the onset of the resistance drop at 55–58 K changes, followed shortly by a slower decrease of the zero-resistance state.

For the thin films grown on SLAO, superconducting behavior below 30 K with an onset temperature at 54 K was observed after *in situ* oxidation during overnight cooling. Surprisingly, it has not been possible to increase the superconducting transition temperature significantly by electrochemical oxidation: only a decrease of the resistivity is observed after prolonged polarization for five days ($1 \mu\text{A}$) (Fig. 13). Further polarization for seven days induced an increase of the FWHM of the x-ray diffraction peaks (from 0.15 to 0.24°) and a decrease of their intensity (Fig. 14), despite a small increase of the *c*-axis lattice parameter. This behavior suggests that only a

minute quantity of additional oxygen is inserted into the lattice and that during the electrochemical oxidation a simultaneous destruction of the film occurs.

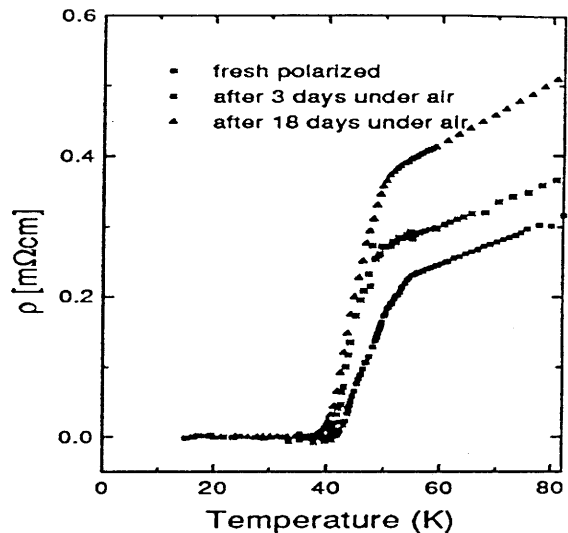


FIG. 12. Thermal variation of the electrical resistivity of a *c*-axis LCO film on STO after anodic polarization as function of time.

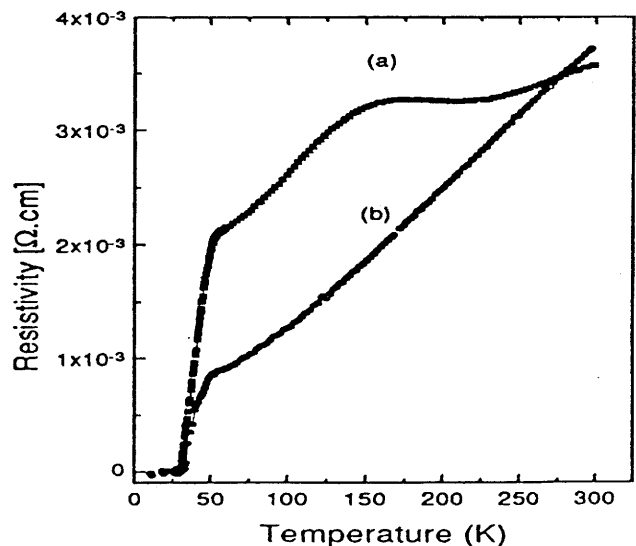


FIG. 13. Electrical resistivity of *c*-axis LCO thin film on SLAO substrate before (curve a) and after anodic polarization for five days at $1 \mu\text{A}$ (curve b).

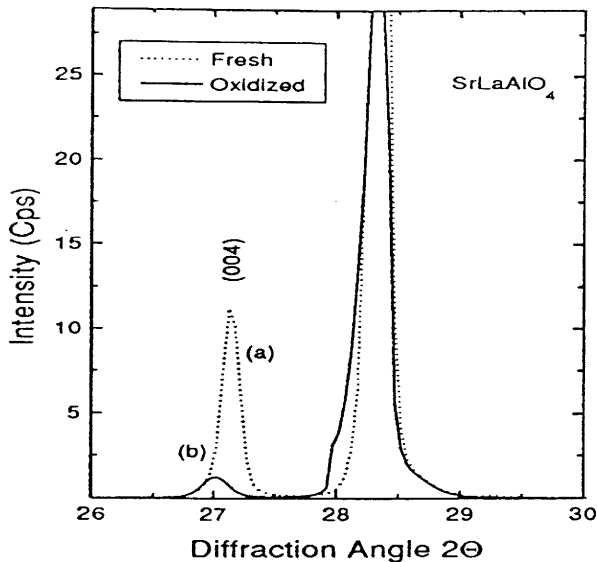


FIG. 14. X-ray diffraction pattern of c -axis LCO thin film on SLAO before (curve a) and after anodic polarization for seven days at $1 \mu\text{A}$ (curve b).

IV. DISCUSSION

These results reveal that it is possible to intercalate oxygen electrochemically into LCO (001) films on STO through the full film thickness and that the associated diffusion coefficient is relatively large ($D_{\text{ox}} = 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$) compared to the thermal diffusion coefficient in the c -direction ($D_c = 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ at the same temperature). The intercalation of oxygen into the thin film along a direction having a c -axis component has also been confirmed by local electrochemical oxidation experiments in which channels along the ab -plane were covered with polymethylmetacrylate (PMMA).¹⁴ On the other hand, for films grown on SLAO, the anodic polarization leads only to minor changes and to the destruction of the film, proving that there the diffusion through the thickness of the film is not easy. This contrasts again with the films on STO, which remain quasi unaffected by a prolonged treatment under electrochemical conditions. Furthermore, the electrochemical voltammogram of LCO on SLAO shows no evidence of the diffusion plateau O_I normally attributed to the oxidation of the compound.

The main differences between these two films lie in their respective microstructures. During growth, the films deposited on SLAO face a lower lattice mismatch (-1%) than those on STO ($+3\%$) and hence have less residual stress (tension), reveal a flatter surface in AFM images and show a smaller number of misfit dislocations and planar faults in the TEM images. The presence of residual stress in the film might help the intercalation process as has been suggested for the case of stressed crystals.¹⁶ The observed shear planes in similar films have already

been proposed as an explanation of the anionic and/or cationic nonstoichiometry.¹¹ Our results suggest a direct correlation between the number of structural defects in the film and the oxygen intercalation process. Hence we propose that the *oxygen diffusion occurs first along the planar faults of the film*, which explains why it is possible to oxidize through the full film thickness. It also explains why the plateau O_I disappears after the first voltamperometric cycle, because most of these planar defects will probably be filled by oxygen during the first cycle. This also resolves the apparent contradiction that the observed plateau is independent of the previous electric state of the film. Although the bulk of the film might have a different oxidation state owing to the cooling procedure after growth, these planar defects are still oxygen deficient. In addition, because the current intensity of the plateau O_I can be uniquely correlated to diffusion into the defects, the analysis of cyclic voltammograms could provide an estimation of the defect density of LCO thin films. The absence of significant planar-fault density in the films grown on SLAO explains the difficulty of oxidizing such films (beyond the oxidation value that can be achieved during the cooling procedure) and the drastic decrease of the diffusion plateau O_I in the voltammogram. A further conclusion is that the diffusion of oxygen under potentiostatic conditions does not occur along the c -axis of the perfect crystallographic unit cell, in agreement with the dense packing of atoms along this direction.

From the increase of the crystallographic c -axis lattice parameter of the structure in the x-ray diffraction pattern, it is clear that the oxygen species intercalate not only in the defects but also into the structure itself. The presence of oxygen species in the interstitial sites between the two La_2O_2 sheets has been proposed for superconducting LCO.^{7,9} However, the diffusion process between these interstitials is kinetically much slower than that into the faults with a very small current density, and the corresponding diffusion-limited phenomenon in the cyclic voltammogram is not detected. These facts allow us to propose a two-step mechanism for the oxidation of the LCO compound under electrochemical conditions:

- The first step corresponds to the diffusion of oxygen into the defects (planar faults or dislocations) of the film mainly along the c -axis. The presence of these faults is a necessary condition for efficient oxidation. The diffusion coefficient for this process is very large, and the charge transferred during one $I(E)$ curve is sufficient to saturate these channels.
- The second diffusion step is kinetically slower and consists of oxygen diffusion along the interstitial sites located between the two LaO planes, mainly along the ab -plane.

In addition, we have observed several times that after a short polarization time of about 10 min, a phase with a resistance drop starting at 55–58 K appears, while the c -axis parameter barely changes. Furthermore, as shown

above, this phase also shifts to lower temperatures after a few hours. Hence this feature seems to be associated with a phase that has a higher oxygen content than the rest of the thin-film lattice. We have, however, not yet been able to obtain a zero-resistance state at these high temperatures, suggesting that either this phase is not superconducting or that its volume fraction is too small to provide a continuous percolating path. If the latter applies, then this phase could be either a surface layer or localized around the film defects, such as, for instance, regions a few unit cells around the planar defects and/or the threading dislocations. As this onset appears for films grown on both substrates, it is not yet possible to decide whether this phenomenon is a surface nucleation¹⁶ or related to the threading dislocations.

Finally, this comparison for films having a different microstructure allows us to narrow down the origin of the extra reflections in the x-ray diffraction spectra. As these lines are only present in the oxidized films grown on STO that have a zero-resistance state at 42 K, they are related either to an oxidized state of the planar defects or to the 42 K phase itself.

V. CONCLUSION

In this paper we have compared the electrochemical oxygen intercalation in films with different microstructures imposed by the respective substrates. The presence of planar faults strongly enhanced the electrochemical oxidation efficiency, and a two-step oxidation mechanism has been proposed. In addition, thin films with a zero-resistance state of 42 K could easily be prepared on STO. The presence of a phase with an even higher degree of oxidation is reported; whether this phase is truly superconducting will be the subject of further studies.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank H. Siegenthaler, A. Daridon, P. Bauer, and Y. Jaccard for their active support. Financial support by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Project NFP 30, is gratefully acknowledged.

¹ J. Beille, R. Cabanel, C. Chaillout, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes, J. Etourneau, P. Lejay, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, A. Sulpice, J. L. Tholence, and A. Tournier, C. R. Acad. Sci. Paris **304**(II), 1097 (1987); P. M. Grant, S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, M. L. Ramirez, J. E. Vazquez, G. Lim, R. D. Jacowitz, and R. L. Greene, Phys. Rev. Lett. **58**, 2482 (1987).

² A. Wattiaux, J. C. Park, J. C. Grenier, and M. Pouchard, C. R. Acad. Sci. Paris **310**(II), 1047 (1990).
³ J. C. Grenier, A. Wattiaux, N. Lagueyte, J. C. Park, E. Marquestaut, J. Etourneau, and M. Pouchard, Physica C **173**, 139 (1990).
⁴ J. C. Grenier, F. Arrouy, J.-P. Locquet, C. Monroux, M. Pouchard, A. Villesuzanne, and A. Wattiaux, in *Phase Separation in Cuprate Superconductors*, edited by E. Sigmund and K. A. Müller (Springer-Verlag, Berlin, 1994) p. 236.
⁵ J. F. DiCarlo, I. Yazdi, S. Bhavaraju, and A. J. Jacobson, Chem. Mater. **5**, 1692 (1993).
⁶ H. H. Feng, Z. G. Li, P. H. Hor, S. Bhavaraju, J. F. DiCarlo, and A. J. Jacobson, Phys. Rev. B **51**, 16499 (1995).
⁷ C. Chaillout, S. W. Cheong, Z. Fisk, M. S. Lhemann, M. Marezio, B. Morosin, and J. E. Schriber, Physica C **158**, 183 (1989).
⁸ A. Demourgues, F. Weill, B. Darriet, A. Wattiaux, J. C. Grenier, and M. Pouchard, J. Solid State Chem. **106**, 317 (1993).
⁹ P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Shultz, B. A. Hunter, J. L. Wagner, F. C. Chou, and D. C. Johnston, Phys. Rev. B **48**, 499 (1993).
¹⁰ N. Lagueyte, F. Weill, A. Wattiaux, and J. C. Grenier, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **30**, 859 (1993).
¹¹ J. Galy, Acta Crystallogr. Sec. B **48**, 777 (1992).
¹² E. J. Opila, H. L. Tuller, and B. J. Wuensch, J. Am. Ceram. Soc. **76**, 236 (1993).
¹³ J.-P. Locquet, C. Gerber, A. Cretton, Y. Jaccard, E. J. Williams, and E. Mächler, Appl. Phys. A **57**, 211 (1993).
¹⁴ J.-P. Locquet, F. Arrouy, E. Mächler, M. Despont, P. Bauer, and E. J. Williams, submitted to Appl. Phys. Lett. (June 12, 1995).
¹⁵ E. J. Williams, J.-P. Locquet, E. Mächler, Y. Jaccard, A. Cretton, R. F. Broom, C. Gerber, T. Schneider, P. Martinoli, and Ø. Fischer, Inst. Phys. Conf. Ser. **138**, 329 (1994).
¹⁶ F. C. Chou, D. C. Johnston, S. W. Cheong, and P. C. Canfield, Physica C **216**, 66 (1993).
¹⁷ F. Arrouy *et al.*, in preparation.
¹⁸ The mass spectrometer is an instrument from Hiden Analytical, Warrington, England.
¹⁹ J.-P. Locquet and E. Mächler, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3100 (1992).
²⁰ J.-P. Locquet and E. Mächler, MRS Bulletin XIX, 39 (1994).
²¹ P. M. J. Marée *et al.*, J. Appl. Phys. **62**, 4413 (1987).
²² I. E. Trofimov, L. A. Johnson, K. V. Ramanujachary, S. Guha, M. G. Harrison, M. Greenblatt, M. Z. Cieplak, and P. Lindenfeld, Appl. Phys. Lett. **65**, 1 (1994).
²³ J.-P. Locquet, Y. Jaccard, A. Cretton, E. J. Williams, F. Arrouy, E. Mächler, T. Schneider, Ø. Fischer, and P. Martinoli, submitted to Phys. Rev. B (May 29, 1995).
²⁴ J. Bockris and T. Otagawa, J. Electrochem. Soc. **131**, 290 (1984).
²⁵ F. G. Cottrell, Z. Phys. Chem. **42**, 385 (1903).
²⁶ F. Arrouy, Ph. D. Thesis, No. 779, University of Bordeaux, France (1992).
²⁷ E. J. Williams *et al.*, in preparation.

CHAPITRE VIII

LEGENDES DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LEGENDES DES FIGURES

Chapitre I

- Fig. 1 : Structure de La_2CuO_4 selon la réf. [4] p 4
- Fig. 2 : Structure idéalisée d'un composé A_2MO_4 ($I4/mmm$ quadratique). p 5
- Fig. 3 : Représentation idéalisée de la structure quadratique de La_2CuO_4 p 7
(a) montrant l'allongement de l'octaèdre CuO_6
(b) et (c) montrant les feuillets « CuO_2 » et « La_2O_2 ».
- Fig. 4 : Structure de La_2CuO_4 (orthorhombique $Bmab$) montrant le p 9
basculement des octaèdres CuO_6 selon la direction b.
- Fig. 5 : Représentation schématique de quelques distorsions structurales p 10
des phases A_2MO_4 .
- Fig. 6 : Représentation idéalisée de la structure de la perovskite p 11
(a) maille unitaire cubique
(b) projection selon la direction $[111]$
(c) du plan réticulaire (111) de composition AO_3 .
- Fig. 7 : Représentation dans la structure A_2MO_4 idéale p 13
(a) des plans réticulaires (114)
(b) de la succession de ces plans selon la direction.
- Fig. 8 : Plan réticulaire (204) dans La_2CuO_4 (selon réf. [4]) montrant les p 14
rangées de lacunes d'oxygène.
- Fig. 9 : Succession des plans La_4O_8 et La_4O_9 (contenant l'oxygène p 15
additionnel dans $\text{La}_8\text{Ni}_4\text{O}_{17}$ (ou $\text{La}_2\text{NiO}_{4.25}$).

Chapitre II

- Fig. 1 : Courbe de polarisation (I, E) obtenue sur électrode de type La_2CuO_4 en milieu KOH 1M. p 23
- Fig. 2 : Evolution du potentiel pour $I = +2\mu\text{A}$ ($E_I = +2\mu\text{A}$) et du potentiel obtenu après interruption de courant ($E_I = 0\mu\text{A}$) en fonction du taux d'oxygène δ estimé par coulométrie. p 29
- Fig. 3 : Evolution de la surtension ($E_I = 2\mu\text{A} - E_I = 0\mu\text{A}$) en fonction du taux δ_{coul} d'oxygène estimé par coulométrie. p 31
- Fig. 4 : Courbes chronopotentiométriques obtenues pour divers courants d'oxydation ($I = 2\mu\text{A}, 10\mu\text{A}, 40\mu\text{A}$ et $100\mu\text{A}$) (électrode de départ $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$). p 34
- Fig. 5 : Evolution du potentiel d'électrode en fonction du taux d'oxygène surstoechiométrique déterminé par coulométrie d'après la relation [1] pour diverses valeurs du courant imposé ($I = 2, 10, 40$ et $100 \mu\text{A}$). p 35
- Fig. 6 : Evolution de la surtension à l'électrode en fonction du taux δ_{coul} d'oxygène surstoechiométrique déterminé d'après la relation [1] pour divers courants d'oxydation ($I = 10, 40$ et $100 \mu\text{A}$). p 36
- Fig. 7 : Courbe chronopotentiométrique obtenue pour un courant de réduction $I = -10\mu\text{A}$ relative à la réduction de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$. p 38
- Fig. 8 : Evolution du potentiel d'électrode en fonction de δ déterminé par coulométrie pour un courant d'oxydation de $+10\mu\text{A}$ suivi d'un courant de réduction de $-10\mu\text{A}$. p 39
(inversion réalisée après 25 jours de polarisation positive)

Chapitre III

- Fig. 1 : Evolution des paramètres cristallins (a, b, c) de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction de δ . p 48
- Fig. 2 : Evolution en $1/T$ du logarithme de la conductivité électrique du composé $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$. p 50
- Fig. 3 : Evolution thermique de la résistivité électrique des composés $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$. p 52
- Fig. 4 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique mesurée sous un champs de 50 gauss des composés $\text{La}_2\text{CuO}_{4.0430}$ et $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$. p 54
- Fig. 5 : Clichés de diffraction électronique d'un cristal de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ (produit de départ). p 57
- Fig. 6 : Diagrammes de diffraction électronique théoriques respectant les règles d'extinction du groupe d'espace Bmab (No. 64). p 58
- Fig. 7 : Diagrammes de diffraction électronique théoriques respectant les règles d'extinction du groupe d'espace Bmab. p 59
- Fig. 8 : Clichés de diffraction électronique expérimental et théoriques relatifs à la superposition des plans du réseau réciproque dont les axes de zones sont $\overline{[210]}$ et $[120]$. p 61
- Fig. 9 : Construction théorique de la superposition de deux plans du réseau réciproque dont les axes de zones sont $\overline{[100]} + [010]$, $\overline{[310]}/[130]$ et $\overline{[210]} + [120]$. p 62
- Fig. 10 : Clichés de diffraction électronique relatifs aux plans du réseau p 63

réciroque dont les axes de zone sont $[\bar{2}10]$ et/ou $[120]$.

A,B,C : 500 Å , D : 5000 Å

- Fig. 11 : Clichés de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$. p 66
- Fig. 12 : Clichés de diffraction électronique relatifs à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$. p 67
- Fig. 13 : Représentation du plan du réseau réciroque montrant les taches principales et leurs satellites observables (axe de zone $[310]$). p 69
- Fig. 14 : Diagrammes de diffraction électronique théoriques respectant les règles d'extinction du groupe d'espace Fmmm (No. 69). p 72
- Fig. 15 : Diagrammes de diffraction électronique théoriques respectant les règles d'extinction du groupe d'espace Fmmm. p 73
- Fig. 16 (a) : Représentation en projection sur le plan (a^* , b^*) de toutes les taches supposées exister dans l'espace réciroque. p 74
- Fig. 16 (b) : Représentation en projection sur le plan (a^* , b^*) des taches de diffraction réellement observées. p 74
- Fig. 17 : Représentation du réseau réciroque de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ montrant la maille monoclinique et sa relation avec une maille unitaire quadratique. p 78
- Fig. 18 : Clichés de diffraction électroniques montrant l'évolution en fonction de la température du plan du réseau réciroque d'axe de zone $[310]$. p 80
- Fig. 19 : Clichés de diffraction électroniques d'un cristal de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$ obtenus à température ambiante sous un faisceau électronique d'intensité réduite. p 82

- Fig. 20 : Clichés de diffraction électroniques d'un cristal de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.00}$ réduit après oxydation électrochimique à $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$. p 83
- Fig. 21 : Image Haute Résolution obtenue à partir de l'axe de zone $[\bar{1}\bar{1}0]$. p 84
- Fig. 22 : Un exemple de structures modulées dans des bismuthates obtenues à partir d'un bloc arrangé de diverses façons (selon Y. Matsui et al). p 88
- Fig. 23 : Maille unitaire de La_2CuO_4 montrant les sites disponibles pour l'oxygène additionnel (4 sites/maille). p 89
- Fig. 24 : Diagramme de phases de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. p 92
- Fig. 25 : Visualisation des files $[010]_o$ de lacunes formant les espaces bidimensionnels de diffusion pour l'oxygène. p 94

Chapitre IV

- Fig. 1 : Schéma de principe de l'appareillage. p 99
- Fig. 2 : Représentation schématique de la cellule électrochimique. p 102
- Fig. 3 : Courbe de voltammétrie (I, E) obtenue sur électrode de type La_2CuO_4 (couche mince) en milieu KOH (1M). p 103
- Fig. 4 : Evolution du potentiel de repos d'une couche mince de La_2CuO_4 après un cycle de voltammétrie. p 103
- Fig. 5 : Evolution thermique de la conductivité électrique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ avant et après oxydation. p 105
- Fig. 6 : Diffractogrammes de rayons X d'une couche mince de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ avant et après oxydation. p 107

Fig. 7 : Evolution du potentiel en fonction du temps de polarisation ou du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène d'une électrode de type $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (couche mince) soumise à un courant de 10nA. p 109

Fig. 8 : Image haute résolution d'un monocristal de La_2CuO_4 . p 113

Fig. 9 : Evolution thermique de la résistivité électrique d'un monocristal de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ mesurée perpendiculairement à l'axe c. p 115

Fig. 10 : Evolution thermique de la susceptibilité magnétique d'un monocristal de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ obtenue sous un champ magnétique de 50 gauss, le champ étant perpendiculaire au plan CuO_2 . p 115

Chapitre V

Fig. 1 : Evolution du taux δ de surstoéchiométrie en oxygène en fonction du taux x de nickel dans la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$. p 123

Fig. 2 : Evolution des paramètres cristallins en fonction du taux x de nickel pour les phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$. p 125

Fig. 3 : Evolution en $1/T$ du logarithme de la conductivité électrique des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour $x = 0,25$ et $x = 0,50$. p 127

Fig. 4 : Evolution du potentiel de repos en fonction de la composition x relative à la solution solide $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$. p 129

Fig. 5 : Courbes chronopotentiométriques obtenues sous polarisation cathodique ($I = -10\mu\text{A}$) relatives aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour $x = 0$ et $x = 0,05$. p 131

Fig. 6 : Courbes chronopotentiométriques obtenues sous polarisation p 132

cathodique ($I = -10\mu\text{A}$) relatives aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour $x = 0.25$ et $x = 0.50$.

Fig. 7 : Courbes chronopotentiométriques obtenues sous polarisation cathodique ($I = -10\mu\text{A}$) relatives aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ pour $x = 0.75$ et $x = 0.95$. p 133

Fig. 8 : Evolution en fonction de la composition x (Ni) de δ déterminée par analyse chimique et coulométrie relatives aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$. p 136

Fig. 9 : Courbe chronopotentiométrique ($I = -200\mu\text{A}$) relative à la réduction du composé $\text{La}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4.06}$. p 138

Fig. 10 : Evolution en fonction du taux x (Ni) des paramètres cristallins a , b et c relative aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$. p 140

Fig. 11 : Evolution en fonction du taux x (Ni) des paramètres cristallins a , b et c avant et après réduction relative aux phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$. p 142

Fig. 12 : Evolution de Δb en fonction de $\Delta\delta$. p 143

Fig. 13 : Evolution en $1/T$ du logarithme de la conductivité électrique des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4.00}$ pour $x = 0.25$ et $x = 0.50$. p 145

Chapitre VII

Fig. 1 : Evolution de la surtension en fonction du logarithme de la densité de courant (rapportée à la surface géométrique) pour une électrode de composition $\text{La}_2\text{CuO}_{4.09}$. p 159

LEGENDES DES TABLEAUX

Chapitre II

Tableau 1 : Domaines de composition relatifs à des plateaux de potentiel caractéristiques de solutions solides ou de mélanges de phases dans le système $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. p 30

Tableau 2 : Valeurs de δ obtenues par analyse chimique (δ_{iodo}) et par coulométrie (δ_{coul}) de divers échantillons de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ soumis à un courant d'oxydation de + 10 μA pour des temps de polarisation croissants. p 30

Tableau 3 : Valeurs de δ obtenues par analyse chimique (δ_{iodo}) et par coulométrie (δ_{coul}) de divers échantillons de $\text{La}_2\text{CuO}_{4.01}$ soumis à un courant de réduction de - 10 μA pour des temps de polarisation croissants. p 38

Chapitre V

Tableau 1 : Rappel des principales phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et de leurs propriétés électroniques. p 119

LEGENDES DES PHOTOS

Photo 1 : Couches minces de La_2CuO_4 avant oxydation (rose) et après oxydation (grise). p 106

