

# Physico-chimie de cobaltites à mono-couche de thallium de type 1222

Sébastien Courjault

▶ **To cite this version:**

Sébastien Courjault. Physico-chimie de cobaltites à mono-couche de thallium de type 1222. Chimie inorganique. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT : 2002BOR12600 . tel-00003446

**HAL Id: tel-00003446**

**https://theses.hal.science/tel-00003446**

Submitted on 30 Sep 2003

**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 : 2600

# T H E S E

**PRÉSENTÉE À**

# L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Sébastien COURJAULT**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR
**(arrêté du 30 mars 1992)**

**Spécialité :** Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

## Physico-chimie de cobaltites à mono-couche de thallium de type 1222

---

Soutenue le **2 Décembre 2002**

Après avis de Mme et M. :

| | | |
|---|---|---|
| J.P. ATTFIELD | Professeur, | Rapporteurs |
| C. MARTIN | Directeur de Recherches | |

Devant la commission d'examen formée de Mme et MM. :

| | | |
|---|---|---|
| J. ETOURNEAU | Professeur | Président |
| J.P. ATTFIELD | Professeur | Rapporteurs |
| C. MARTIN | Directeur de Recherches | |
| J.P. DOUMERC | Directeur de Recherches | Examinateurs |
| P. ODIER | Directeur de Recherches | |
| M. POUCHARD | Professeur | |
| P. DORDOR | Professeur | Membre invité |

**-- 2002 --**

Ce travail de recherche a été réalisé à l'Institut de la Matière Condensée de Bordeaux grâce au soutien financier du ***Ministère de la Recherche*** que je tiens à remercier.

Je remercie Monsieur ***Jean Etourneau***, Professeur à l'Université Bordeaux 1, Directeur de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je suis extrêmement sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur ***J. Paul Attfield***, Professeur à l'Université de Cambridge, et Madame ***Christine Martin***, Directeur de Recherches à l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement de l'Université de Caen, qui ont accepté la lourde tâche d'être rapporteurs. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour le temps et l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur ***Philippe Odier***, Directeur de Recherches au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Grenoble, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail. Je le remercie d'avoir accepté de le juger et de participer à mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur ***Jean-Pierre Doumerc***, Directeur de Recherches à l'ICMCB, pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur ce sujet et pour m'avoir permis de le développer librement.

Je remercie également mon co-directeur de thèse Monsieur ***Patrice Dordor***, Professeur, pour son aide et son dynamisme qui m'ont été d'un grand secours notamment dans la réalisation du montage d'analyse thermo-gravimétrique qui m'a rendu bien des services pour la détermination de mes compositions.

J'exprime mes plus vifs remerciements à mon co-directeur de thèse Monsieur ***Michel Pouchard***, Professeur, membre de l'Institut Universitaire de France, pour m'avoir accueilli dans le groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs et pour les nombreuses discussions enrichissantes au cours desquelles j'ai pu bénéficier de ses conseils et de sa très grande expérience.

Sans Monsieur ***Jean-Claude Grenier***, Directeur de Recherches, membre du groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs, les mesures au SQUID et les clichés de diffraction électronique n'auraient pu être aussi nombreux. Je le remercie pour le temps qu'il m'a consacré au cours de ces trois années.

Monsieur ***Antoine Villesuzanne***, Chargé de Recherches, membre du groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs, m'a fait profiter de sa grande compétence dans la très complexe théorie des bandes. Je le remercie pour son enthousiasme, son efficacité, sa gentillesse et pour l'ensemble de son aide.

Je remercie aussi toutes les personnes de l'ICMCB qui ont contribué de près ou de loin a l'avancement de ce travail, et notamment Messieurs ***Rodolphe Decourt***, ***Jean-Pierre Cazorla***, ***Eric Lebraud***, ***Sébastien Fourcade***, ***Dominique Denux***, et ***Stéphane Toulin***.

Mes remerciements s'adressent également aux autres membres du groupe Physico-Chimie des Oxydes Conducteurs : Messieurs ***Alain Wattiaux***, ***Jean-Marc Bassat***, ***Fabrice Mauvy*** et Madame ***Françoise Castex***.

Je ne saurais terminer sans remercier les personnes qui m'ont soutenu, supporté et/ou fait rire au cours de ces années passées à l'Institut : ***Graziella G.***, ***Dominique M.***, ***Véronique J.***, ***Christophe V.***, ***Philippe L.***, ***Thierry R.***, ***Marie-Béatrice D.*** et les membres du forum ***CDMalades*** (*Gaia-Team*).

Enfin, je conclurai en remerciant la personne sans qui vous ne seriez sans doute pas en train de lire ce manuscrit. Un spécial merci (vers l'infini et au-delà…) à ***Manue***, pour sa patience, sa tolérance, son réconfort, sa gentillesse,… que ce soit dans les pires moments, trop nombreux selon moi pendant ces trois années ☹ comme dans les meilleurs, pas assez nombreux… ☺.

# SOMMAIRE

**Introduction générale ..... 1**

Références Bibliographiques ..... 4

**Chapitre I Configurations électroniques des ions $Co^{3+}$ et $Co^{2+}$ ..... 5**

*I.1 - Configurations de l'ion $Co^{3+}$ ..... 5*

I.1.1 - Rôle de l'élargissement des niveaux en bandes ..... 7

I.1.2 - Rôle de la distorsion ..... 9

*I.2 - Configurations de l'ion $Co^{2+}$ ..... 11*

*I.3 - Conclusion ..... 13*

Références Bibliographiques ..... 14

**Chapitre II Les oxydes à mono-couche de thallium ..... 15**

*II.1 - Rappels sur les perovskites et les structures dérivées ..... 15*

II.1.1 - Description de la structure perovskite ..... 16

II.1.2 - Les perovskites non-stœchiométriques $AMO_{3-y}$ ..... 17

II.1.3 - Les phases de Ruddlesden-Popper ..... 18

II.1.4 - Généralités sur les composés à mono-couche thallium-oxygène ..... 19

II.1.4.1 - Nomenclature ..... 19

II.1.4.2 - Les familles des oxydes à mono-couche thallium-oxygène ..... 19

*II.1.4.2.1 - La série Tl-12(n-1)n ..... 20*

*II.1.4.2.2 - Les composés Tl-1222 ..... 21*

*II.2 - Les cuprates de thallium ..... 23*

II.2.1 - La supraconductivité dans les cuprates de thallium ..... 23

II.2.2 - Tl-1201, $Tl(Sr,Ln)_2CuO_5$ ..... 23

II.2.3 - Tl-1222, $Tl(Ba,La)_4Cu_2O_9$ ..... 24

*II.3 - Les nickelates de thallium ..... 24*

II.3.1 - Tl-1201, $TlSr_2NiO_5$ ..... 24

II.3.2 - Tl-1222, $TlSr_2Ln_2Ni_2O_9$ ..... 25

*II.4 - Les cobaltites de thallium* ..... *26*
II.4.1 - La phase Tl-1201, $TlSr_2CoO_5$ ..... 26
II.4.2 - Conclusion ..... 27
Références Bibliographiques ..... 28

**Chapitre III Synthèse et composition des cobaltites Tl-1222 ..... 31**

*III.1 - Synthèse des cobaltites à mono-couche de thallium de formule $TlSr_{4-x}Ln_xCo_2O_9$ ..... 31*
III.1.1 - Généralités sur les conditions de synthèse ..... 31
III.1.1.1 - Thermodynamique des oxydes de thallium ..... 32
III.1.1.2 - Autres difficultés ..... 35
III.1.2 - Synthèse des précurseurs de type $(Sr,La)_2CoO_{4-\delta}$ ..... 36
III.1.2.1 - Voie Citrate - Nitrate ..... 36
III.1.2.2 - Procédé G.N.P. ..... 37
III.1.3 - Synthèse des précurseurs $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ ..... 38
III.1.4 - Synthèse de $TlSr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ ..... 39
III.1.4.1 - Synthèse directe par autocombustion ..... 39
III.1.4.2 - Synthèse à partir d'un précurseur $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ ..... 40
III.1.4.3 - Synthèse directe de $TlSr_3LaCo_2O_{8.67}$ ..... 40
III.1.4.4 - Synthèse directe de $TlSr_3LaCo_2O_9$ en présence de $SrO_2$ ..... 40
III.1.4.5 - Synthèse directe de $TlSr_3LaCo_2O_9$ en présence de $Ag_2O$ ..... 41
III.1.4.6 - Oxydation de $TlSr_3LaCo_2O_{8.67}$ en présence de $Ag_2O$ ..... 41
III.1.5 - Choix des paramètres physiques ..... 41
III.1.6 - Différentes compositions synthétisées ..... 44
*III.2 - Détermination des compositions chimiques ..... 44*
III.2.1 - Analyse chimique ..... 45
III.2.2 - Polarographie à impulsions différentielles ..... 46
III.2.3 - Analyse à la microsonde de Castaing ..... 47
III.2.3.1 - Principe de la microsonde ..... 47
III.2.3.2 - Préparation des échantillons ..... 48
III.2.3.3 - Résultats obtenus pour les phases Tl-1222 ..... 48
III.2.4 - Analyse thermogravimétrique de $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ ..... 48
III.2.4.1 - ATG sous $Ar/H_2$ ..... 49
III.2.4.2 - ATG sous air puis $Ar/H_2$ ..... 51
III.2.5 - Encadrement du taux de thallium et du taux d'oxygène dans $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ par ATG ..... 52
*III.3 - Conclusion ..... 54*
Références bibliographiques ..... 55

**Chapitre IV Etude cristallographique de $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ ..... 57**

*IV.1 - Etude par microscopie électronique à transmission de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ à 300K..... 57*

*IV.2 - Diffraction des rayons X de Tl-1222 à 300K ..... 59*

IV.2.1 - Conditions d'enregistrement ..... 59

IV.2.2 - Affinement de la structure de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ à 300K ..... 60

IV.2.3 - Description de la structure de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ à 300K ..... 64

*IV.3 - Etude par DRX de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ de 300 à 675K ..... 67*

IV.3.1 - Conditions d'enregistrement ..... 67

IV.3.2 - Evolution des paramètres en fonction de T ..... 68

*IV.4 - Etude de la décomposition thermique par DRX de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ ..... 69*

IV.4.1 - Conditions d'enregistrement ..... 69

IV.4.2 - Evolution de la décomposition de Tl-1222 vers 0201 ..... 70

*IV.5 - Discussion sur l'évolution des paramètres de maille de la phase $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ au cours de la décomposition ..... 73*

*IV.6 - Etude cristallographique de $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ ..... 75*

IV.6.1 - Conditions d'enregistrement ..... 75

IV.6.2 - Affinements structuraux de $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ ..... 75

IV.6.3 - Description de la structure ..... 79

*IV.7 - Conclusion ..... 80*

Références bibliographiques ..... 81

**Chapitre V Propriétés physiques de $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ ..... 83**

*V.1 - Propriétés magnétiques ..... 83*

V.1.1 - Protocoles expérimentaux ..... 83

V.1.2 - Etude de Tl-1222 brut en fonction du champ magnétique appliqué ..... 84

V.1.3 - Evolution thermique de l'aimantation de Tl-1222 ..... 86

V.1.4 - Etude de Tl-1222 brut en fonction de la température ..... 87

V.1.5 - Etude de l'échantillon Tl-1222 recuit ..... 90

V.1.6 - Discussion ..... 91

*V.2 - Propriétés de transport électronique ..... 92*

V.2.1 - Conductivité électrique ..... 92

V.2.1.1 - Protocole expérimental ..... 92

V.2.1.2 - Evolution thermique de la conductivité de Tl-1222 ..... 93

V.2.1.3 - Etude de Tl-1222 brut (T < 450K) ... 94
V.2.1.4 - Conductivité de Tl-1222 recuit ... 95
V.2.1.5 - Conclusion ... 96
V.2.2 - Pouvoir thermo-électrique ... 96
V.2.2.1 - Protocole expérimental ... 96
V.2.2.2 - Evolution thermique du pouvoir thermo-électrique de Tl-1222 ... 96
V.2.2.3 - Etude de Tl-1222 brut (T < 400K) ... 97
V.2.2.4 - Pouvoir thermoélectrique de Tl-1222 recuit ... 99
V.2.2.5 - Discussion ... 101
V.2.2.6 - Calcul du PTE de Tl-1222 recuit ... 101
V.2.2.7 - Conclusion sur le PTE de Tl-1222 ... 103
Référence bibliographiques ... 104

**Chapitre VI Structure électronique des cobaltites Tl-1222 ... 105**

*VI.1 - Calcul de la structure de bandes de Tl-1222 par la méthode EHTB ... 105*
VI.1.1 - Description générale de la méthode EHTB ... 106
VI.1.2 - Paramètres de calcul pour l'étude du système Tl-1222 ... 106
VI.1.3 - Les résultats ... 107
VI.1.4 - La notion de population de recouvrement ... 110
*VI.2 - Discussion ... 112*
Références Bibliographiques ... 115

**Conclusion générale ... 117**

# Introduction Générale

# INTRODUCTION GENERALE

En 1986, la découverte de la supraconductivité à $T_C$ élevée [1] donne naissance à un regain d'intérêt pour les oxydes ternaires et quaternaires des métaux de transition 3*d*. Elle relance les études sur de nouvelles familles de cuprates à valence mixte (II)/(III), dont la plupart d'entre eux dérive des premières perovskites de cuivre obtenues 15 ans plus tôt [2, 3]. Plus récemment, la mise en évidence de l'effet magnéto-résistant géant (voire colossal) dans les manganites à valence mixte (III)/(IV) conduits à de nouveaux travaux sur les oxydes de la première série de transition, tels que ceux du cobalt et du nickel de structure perovskite ou dérivée. Ces derniers sont également très étudiés pour des applications telles que les matériaux d'électrodes pour SOFC (Solid Oxid Fuel Cell) [4].

La chimie moléculaire est riche d'exemples où un ion donné, généralement $Fe^{2+}$ ($3d^6$), présente différents états de spin (S=0, S=2) selon les ligands, la plupart du temps liés par l'intermédiaire d'un atome d'azote. Si les ligands sont habilement choisis, il est possible d'observer un changement progressif (équilibre de spin) ou brutal (transition de spin) entre les états de spin sous l'influence de la température, de la pression, ou sous excitation photonique. Les phénomènes coopératifs peuvent conduire à des transitions du premier ordre présentant une hystérésis et ainsi à des systèmes bistables éventuellement adaptés au stockage de l'information [5, 6]. Pour la transposition de ces phénomènes à la chimie des oxydes iono-covalents nous avons fait appel au couple $Co^{III+}$-$O^{II-}$ qui est isoélectronique du couple $Fe^{II+}$-$N^{III-}$ et qui présente une valeur de champ cristallin proche. Ainsi pour du cobalt (III) dans un environnement de six atomes d'oxygène, trois états de spin sont possibles (LS, spin faible ; HS, spin fort ; IS, spin intermédiaire). L'état de spin intermédiaire (S=1) du cobalt (III) a été annoncé pour des cobaltites tels que $La_4LiCoO_8$ [7] ou des cuprates substitués Co(III), $La_4LiCu_{1-x}Co_xO_8$ [8]. De même des transitions de spin ont été associées à des transitions structurales dans des oxydes ternaires tels que $Sr_2Co_2O_5$ [9].

L'étude du cobaltite $TlSr_2CoO_5$ [10] a montré l'existence d'une transition structurale associée à une transition isolant-métal au voisinage de la température ambiante. La transition est du premier ordre et a été associée à un phénomène de dismutation de spin et de mise en ordre des états de spin (SSO).

La découverte d'un phénomène d'hystérésis à la transition isolant-métal dans un cobaltite dont la structure est apparentée à celle des cuprates supraconducteurs dits « 1201 » nous a naturellement incités à entreprendre les travaux qui sont présentés dans ce mémoire. Ainsi, avons nous volontairement focalisé notre attention sur le composé dit « 1222 » de formule $TlSr_3LaCo_2O_9$. La démarche est analogue à celle adoptée dans le cas des oxydes supraconducteurs dans la mesure où nous avons cherché à voir comment ces propriétés pouvaient évoluer et éventuellement être améliorées pour des membres plus complexes de cette nouvelle famille de cobaltites. En effet, la distorsion attendue de l'octaèdre du cobalt était susceptible de conduire à la stabilisation d'une configuration à spin intermédiaire. Ce travail a essentiellement pour but de préciser les relations entre composition, structure, configuration électronique et les propriétés électroniques.

La présentation des résultats obtenus sera divisée en six chapitres.

Dans le *chapitre I*, nous proposons un modèle basé sur la comparaison de l'énergie d'échange, du champ cristallin et de la répulsion coulombienne, pour comparer la stabilité des diverses configurations de l'ion Co(III) et en particulier , prévoir comment la configuration de spin intermédiaire peut être stabilisée en fonction de la distorsion de l'octaèdre de coordination. Le cas du cobalt (II) sera également envisagé.

Un bref état de l'art sur la famille des oxydes à mono-couche de thallium fera l'objet du *chapitre II*. Une filiation structurale sera proposée afin de montrer la richesse de cette famille de composés. Elle sera illustrée par l'exemple des cuprates supraconducteurs et des nickelates isostructuraux.

Le *chapitre III* consacré à la préparation et à la détermination de la composition chimique des échantillons obtenus, nous permettra de rendre compte des difficultés de synthèse inhérentes aux composés contenant du thallium. Afin de mieux comprendre ces difficultés et mieux choisir les conditions de synthèse, la thermodynamique des différents oxydes de thallium sera décrite au début de ce chapitre.

La caractérisation cristallographique du composé $TlSr_3LaCo_2O_9$ sera ensuite détaillée dans le *chapitre IV*. Une étude en fonction de la température permet d'abord de mettre en évidence une transformation irréversible du composé en une phase dite « recuite » puis une

perte importante de thallium. L'étude du composé exempt de thallium obtenu finalement terminera ce chapitre.

En raison de l'évolution structurale présentée au chapitre précédent, nous suivrons dans le *chapitre V*, l'évolution thermique des propriétés électroniques à l'aide de mesures d'aimantation, de conductivité électrique et de pouvoir thermo-électrique.

Enfin, des calculs de structure de bandes par la méthode EHTB et une discussion sur les relations structure-propriétés électroniques feront l'objet du *chapitre VI*.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*


[1] J.G. Bednorz, K.A. Müller,
*Z. Phys. B* 1986, **64**, 189

[2] G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard, P. Hagenmuller,
*Mater. Res. Bull.* 1972, **7**, 913

[3] J.B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller,
*J. Solid State Chem.* 1973, **8**, 325

[4] E. Boehm,
Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2002, N° d'ordre 2561,
« *Les nickelates $A_2MO_{4+\delta}$, nouveaux matériaux de cathode pour piles à combustible SOFC moyenne température* »

[5] P. Gütlich,
*Struct. Bonding* 1981, **44**, 83

[6] O. Kahn, C.J. Martinez,
*Science* 1998, **279**, 44

[7] G. Demazeau, M. Pouchard, M. Thomas, J.F. Colombet, J.C. Grenier, L. Fournès, J.L. Soubeyroux, P. Hagenmuller,
*Mater. Res. Bull.* 1980, **15**, 461

[8] B. Buffat, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller,
*Mater. Res. Bull.* 1983, **18**, 1153

[9] J.C. Grenier, L. Fournès, M. Pouchard, P. Hagenmuller,
*Mater. Res. Bull.* 1986, **21**, 441

[10] M. Coutanceau,
Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 1996, N° d'ordre 1631,
« *Un nouvel oxyde mixte de cobalt : $TlSr_2CoO_5$* »

## CHAPITRE I

# Configurations électroniques des ions $Co^{3+}$ et $Co^{2+}$

# CHAPITRE I
# CONFIGURATIONS ELECTRONIQUES DES IONS $Co^{3+}$ ET $Co^{2+}$

L'interprétation des propriétés électroniques des composés cristallisés des éléments de transition doit tenir compte à la fois de la symétrie de translation du réseau et des interactions intra-atomiques telles que la répulsion coulombienne. Des progrès sont réalisés en permanence pour prendre en compte l'ensemble de ces paramètres dans les calculs de structure électronique.

Il reste cependant très utile de pouvoir évaluer à l'aide de paramètres usuels tels que la répulsion coulombienne, l'énergie d'échange et le champ cristallin, l'énergie relative des diverses configurations de spin. Nous pouvons ensuite combiner ces résultats aux calculs de structure de bande monoélectronique pour décrire le système à l'aide d'un formalisme simple et de concepts bien maîtrisés. Il peut alors être intéressant de confronter les résultats obtenus à ceux donnés par les calculs utilisant des modélisations et des codes beaucoup plus complexes.

Nos travaux portent sur des oxydes à valences mixtes contenant des ions $Co^{3+}$ et $Co^{2+}$ entourés de six atomes d'oxygène formant un octaèdre plus ou moins déformé. Nous envisagerons donc essentiellement les configurations $d^6$ et $d^7$. L'approche utilisée peut naturellement être étendue à d'autres systèmes dans lesquels l'état de spin dépend d'une compétition entre énergie d'échange et champ cristallin tels que ceux contenant des ions $d^4$ et $d^5$.

## I.1 - CONFIGURATIONS DE L'ION $Co^{3+}$

Il y a presque une vingtaine d'années Buffat *et coll.* ont déterminé, en modifiant les diagrammes de Tanabe-Sugano, les domaines d'existence de chaque état de spin en fonction des valeurs du paramètre de champ cristallin ($D_q$) et de la distorsion de l'octaèdre [1, 2].

Ici, nous proposons une approche plus directe, basée sur les énergies de répulsions coulombiennes interélectroniques *U* et *U'* et l'énergie d'échange intra-atomique $J_H$, définies par Kanamori [3], puis Brandow [4] :

$$U = <\mu\mu|V|\mu\mu>$$
$$U' = <\mu\mu'|V|\mu\mu'>$$
$$J_H = <\mu\mu'|V|\mu'\mu>$$

où μ et μ' sont des orbitales différentes et |V| est l'opérateur coulombien.

U, U' et $J_H$ sont liés aux paramètres de Racah A, B et C selon :

$$U = A + 4B + 3C$$
$$U' = A - B + C$$
$$J_H = 5/2B + C$$

induisant $U - U' = 2J_H$

Dans ce formalisme, l'énergie totale d'un ion $Co^{3+}$ ($3d^6$), en symétrie octaédrique , est donnée au Tableau I-1 pour les différents états de spin possibles.

| | |
|---|---|
| S = 0 | $E_{coeur} + 3U + 12U' - 6J_H - 24D_q$ |
| S = 1 | $E_{coeur} + 2U + 13U' - 7J_H - 14D_q$ |
| S = 2 | $E_{coeur} + U + 14U' - 10J_H - 4D_q$ |

*Tableau I-1 : Energies des divers états de spin possibles d'un ion $Co^{3+}$ en symétrie $O_h$.*

Il apparaît immédiatement que l'état de spin intermédiaire (IS, S = 1) est instable par rapport aux états S = 0 et S = 2 : en effet, si la relation $(U - U') + J_H > 10D_q$ est vérifiée pour stabiliser S = 1 par rapport à S = 0, alors la relation $(U - U') + 3J_H > 10D_q$ est aussi vérifiée pour stabiliser S = 2 par rapport à S = 1. Si nous supposons en plus que $(U - U') = 2J_H$, ces inégalités se réduisent respectivement à $J_H > \frac{10D_q}{3}$ et $J_H > 2D_q$. Cette limite est en très bon accord avec les valeurs déjà proposées de $J_H$ et $D_q$ ($J_H \approx 0{,}8$eV [4], $D_q \approx 2000$cm$^{-1}$ [5]). La stabilisation de S = 2 par rapport à S = 0 correspond à $J_H > 2{,}5D_q$.

Toutefois, deux facteurs peuvent modifier ces conditions :

(**i**) La formation de bandes d'énergie larges, dont la largeur *W* est proportionnelle au carré de l'intégrale de transfert $\beta_{M\text{-}O}$ et inversement proportionnelle à l'ionicité $E_i$ (définie comme la différence entre les intégrales de Coulomb des orbitales atomiques (OA) du cobalt (*3d*) et de l'oxygène (*2p*)). Le mélange des états atomiques diminue les valeurs des paramètres *U*, *U'* et $J_H$ par rapport à celles de l'ion libre comme le fait l'effet nephelauxetique pour les paramètres $D_q$ et *B* dans les systèmes moléculaires. Nous utiliserons le nom des orbitales atomiques *d* pour désigner les fonctions d'onde cristalline $\Psi_k$ résultant de leur mélange avec les orbitales 2*p* et 2*s* de l'oxygène.

(**ii**) Une distorsion de l'octaèdre soit de type pyramidal (symétrie $C_{4v}$) ou de type octaèdre allongé (symétrie $D_{4h}$), qui lève la dégénérescence des niveaux $t_{2g}$ et $e_g$.

### *I.1.1 - ROLE DE L'ELARGISSEMENT DES NIVEAUX EN BANDES*

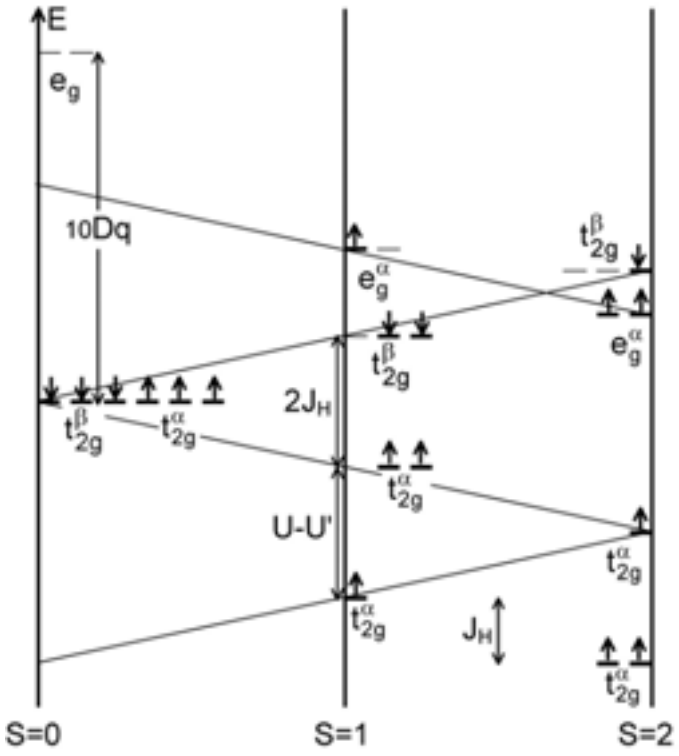



*Figure I-1 : Niveaux d'énergie des électrons d pour une configuration $3d^6$ en symétrie $O_h$ en tenant compte des paramètres d'échange ($J_H$), de corrélation (U et U'), et de champ cristallin ($D_q$).*

Examinons l'énergie des électrons périphériques du métal de transition en fonction des paramètres précédents, d'abord en symétrie $O_h$ (cf. Figure I-1) en remarquant que, pour une perovskite ou une structure dérivée, la bande la plus large sera de type $\sigma^*_{e_g}$ ($\beta_\sigma >> \beta_\pi$). Un recouvrement des bandes $\sigma^{\alpha}_{e_g}$ et $\pi^{\beta}_{t_{2g}}$ ($\alpha$ et $\beta$ représente les spins majoritaires et minoritaires) peut résulter de leur élargissement et de leur proximité.

Dans le cas d'une valence unique, pour prévoir si l'état fondamental sera métallique ou isolant, nous devons inclure des effets de corrélation. La position de la bande de Hubbard supérieure (UHB) correspond à l'excitation $2Co^{3+} \rightarrow Co^{2+} + Co^{4+}$, c'est à dire un ion $3d^7$ ($Co^{2+}$), qui a deux configurations possibles, soit $t_{2g}^6\, e_g^1$ (LS), soit $t_{2g}^5\, e_g^2$ (HS). Pour l'ion $Co^{3+}$ (LS), la bande de Hubbard supérieure $d^{n+1}$ sera de type $t_{2g}^6\, e_g^1$, tandis qu'elle sera de type $t_{2g}^5\, e_g^2$ pour $Co^{3+}$ (IS) ou (HS). Nous pouvons voir que le gap entre les deux bandes de Hubbard est minimum pour $S = 1$ (cf. Tableau I-2).

| | | |
|---|---|---|
| **S = 0 :** | | $\mathbf{t_{2g}^{\alpha,\beta}\,(Co^{3+})_{LS} \rightarrow e_g^{\alpha}\,(Co^{2+})_{LS}}$ |
| | $Gap^0$ | $= E(Co^{2+}) - E(Co^{3+})$ |
| | | $= 6U' - 3J_H + 6Dq - (U + 4U' - 2J_H - 4Dq) - W_\sigma$ |
| | | $= U' - 3J_H + 10Dq - W_\sigma$ où $W_\sigma$ est la largeur de la bande $\sigma_{eg}$. |
| **S = 1 :** | | $\mathbf{t_{2g}^{\beta}\,(Co^{3+})_{IS} \rightarrow e_g^{\alpha}\,(Co^{2+})_{HS}}$ |
| | $Gap^1$ | $= 6U' - 4J_H + 6Dq - (U + 4U' - J_H - 4Dq) - W_\sigma$ |
| | | $= U' - 5J_H + 10Dq - W_\sigma$ |
| | ou ( ' ) | $\mathbf{e_g^{\alpha}\,(Co^{3+})_{IS} \rightarrow e_g^{\alpha}\,(Co^{2+})_{HS}}$ |
| | $Gap^{1'}$ | $= 6U' - 4J_H + 6Dq - (5U' - 3J_H + 6Dq) - W_\sigma$ |
| | | $= U' - J_H - W_\sigma$ |
| **S = 2 :** | | $\mathbf{t_{2g}^{\beta}\,(Co^{3+})_{HS} \rightarrow t_{2g}^{\beta}\,(Co^{2+})_{HS}}$ |
| | $Gap^2$ | $= U + 5U' - J_H - 4Dq - (U + 4U' - 4Dq) - W_\pi$ |
| | | $= U' - J_H - W_\pi$ avec $W_\pi < W_\sigma$ |

*Tableau I-2 : Calcul du gap entre les deux bandes de Hubbard pour un ion $Co^{3+}$ LS, IS et HS.*

Nous en concluons que l'état métallique est associé à l'état IS $t_{2g}^{\alpha 3}\, t_{2g}^{\beta 2}\, e_g^{\alpha 1}$. Après plusieurs hypothèses, cette solution a été récemment proposée par plusieurs auteurs [6, 7, 8] sur la base d'autres arguments.

### *I.1.2 - ROLE DE LA DISTORSION*

Le rôle d'une distorsion de l'octaèdre est encore plus déterminant pour la stabilisation de l'état IS ($S = 1$). Dans un modèle ionique , l'énergie des OA issues de $e_g$ ($d_{x^2-y^2}$: $b_{1g}$ ; $d_{z^2}$: $a_{1g}$) et de $t_{2g}$ ($d_{xz}$, $d_{yz}$ : $e_g$ ; $d_{xy}$ : $b_{2g}$) peut être déterminé, par exemple, comme Krishnamurthy et Shaap le proposent [9], en définissant un coefficient $k$ de distorsion dont la valeur est comprise entre 0 et 1.

$k_{O_h} = 0$ correspond à un octaèdre régulier ($O_h$),

$k_{C_{4v}} = 1$ à une pyramide à base carrée (éloignement progressif d'un ligand),

$k_{D_{4h}} = 1$ à un plan carré (éloignement progressif et simultané de deux ligands).

L'énergie d'une orbitale i est alors prise égale à $E_i(k) = (1-k)\, E_i(0) + k\, E_i(1)$.

L'énergie des électrons externes varie alors avec $U$, $U'$, $D_q$ et $k$. Dans ces conditions, la Figure I-2 donne la variation de l'énergie des orbitales $d$ en fonction de l'augmentation de la distorsion $C_{4v}$ de $k = 0$ (six ligands) à $k_{C_{4v}} = 1$ (cinq ligands) et le diagramme de phase $J_H/D_q$ en fonction de $k$ pour les trois états de spin dans le cas habituel où $(U - U') = 2\, J_H$. Au-dessus de la valeur critique $k_c = 0{,}38$, l'état IS devient stable avec la configuration suivante : $d_{xz,yz}^{\alpha 2}\, d_{xz,yz}^{\beta 2}\, d_{xy}^{\alpha 1}\, d_{z^2}^{\alpha 1}$.

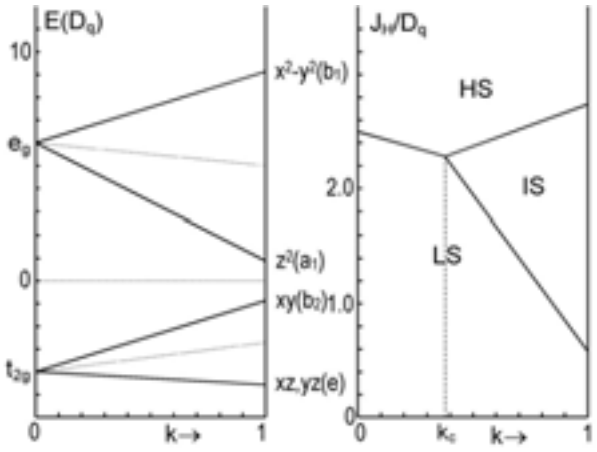



*Figure I-2 : Energies des orbitales d'une configuration $3d^6$ en fonction de k en symétrie $O_h$ ($k=0$) et $C_{4v}$ ($0<k\leq 1$) (à gauche) et diagramme de phases correspondant en fonction des paramètres d'échange-corrélation ($J_H$), de champ cristallin ($D_q$) et de distorsion (k) (à droite).*

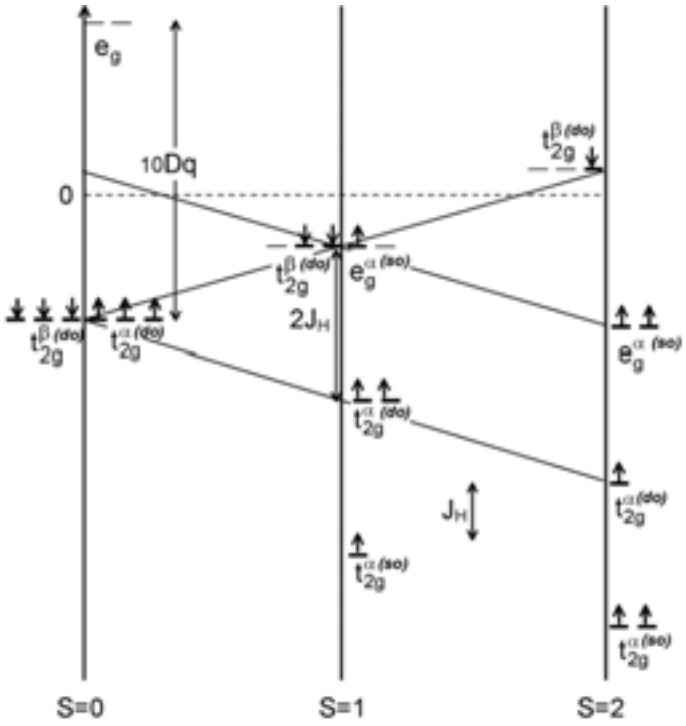



*Figure I-3 : Niveaux d'énergie des électrons d pour une configuration $3d^6$ en symétrie $O_h$ pour $J_H/Dq = 2,5$.*
*(so) : simplement occupée, (do) : doublement occupée*

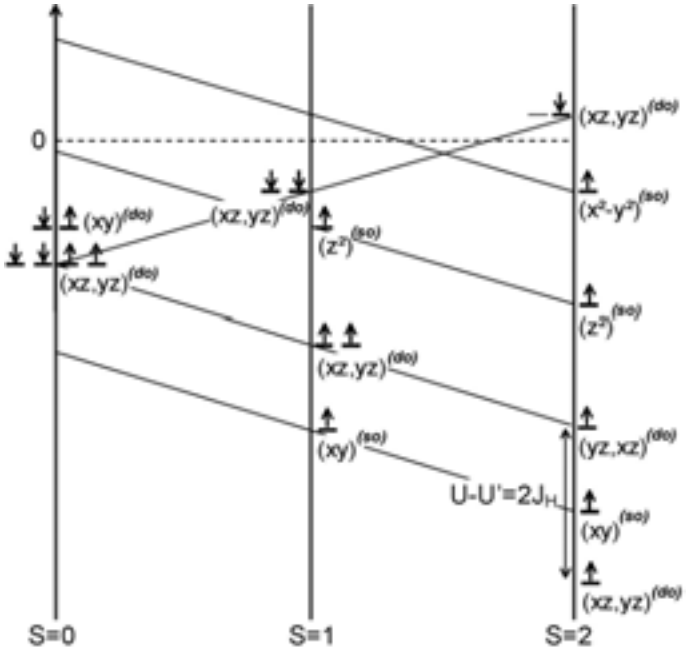



*Figure I-4 : Niveaux d'énergie des électrons d pour une configuration $3d^6$ en symétrie $C_{4v}$ pour $J_H/Dq = 2,282$ au point triple $k_t = 0,381$.*
*(so) : simplement occupée, (do) : doublement occupée*

La Figure I-3 présente les différents niveaux d'énergie pour un ion $3d^6$ en symétrie $O_h$ pour les trois états de spin envisagés et une valeur de $J_H/Dq = 2,50$. Nous remarquons que pour la configuration IS (S=1) instable, les niveaux d'énergie des orbitales $t_{2g}^{\beta}$ et $e_g^{\alpha}$ sont dégénérés. De plus les orbitales $t_{2g}$ (S=0) et $e_g$ (S=2) sont à la même énergie.

La Figure I-4 présente les différents niveaux d'énergie pour un ion $3d^6$ en symétrie $C_{4v}$ pour une valeur de $J_H/Dq = 2,282$ (point triple de la Figure I-2 droite). Nous constatons que $E_{(xy)}{}^{\uparrow ou \downarrow}$ (S=0) = $E_{(z^2)}{}^{\uparrow}$ (S=1) et $E_{(x^2-y^2)}{}^{\uparrow}$ (S=2) = $E_{(xz,yz)}{}^{\downarrow}$ (S=1). De plus, les orbitales $(z^2)^{\uparrow}$ et $(xz,yz)^{\downarrow}$ ne sont plus dégénérées pour les états IS et HS.

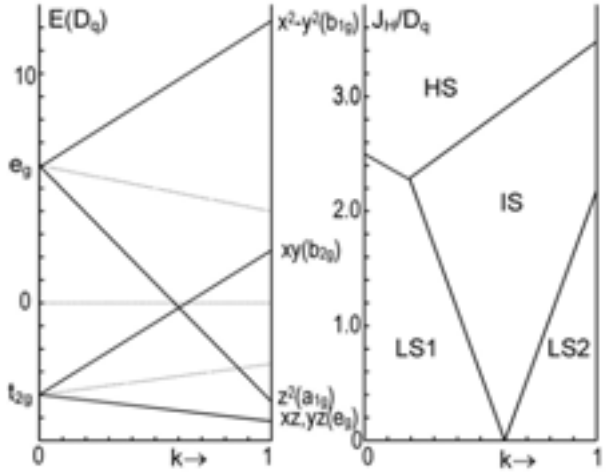



*Figure I-5 : Energies des orbitales d'une configuration $3d^6$ en fonction de k en symétrie $O_h$ (k=0) et $D_{4h}$ (0<k≤1) (à gauche) et diagramme de phases correspondant en fonction des paramètres d'échange-corrélation ($J_H$), de champ cristallin ($D_q$) et de distorsion (k) (à droite).*

La Figure I-5 montre l'influence d'une distorsion $D_{4h}$ allant d'un octaèdre régulier à un plan carré. Le diagramme de phase montre deux valeurs critiques pour $k$ : une première valeur qui est faible (≈ 0,2) et au-dessus de laquelle l'état IS devient stable dans un très large domaine de valeurs de ($J_H/D_q$) et de $k$, et, une seconde ($k$ ≈ 0,6) au-dessus de laquelle la distorsion est moins stabilisante pour l'état IS, du fait de la diminution progressive de la coordinence. Cette dernière valeur correspond au croisement des orbitales $d_{xy}$ ($b_{2g}$) et $d_{z\square}$($a_{1g}$).

## I.2 - CONFIGURATIONS DE L'ION $Co^{2+}$

Le Tableau I-3 donne les énergies des états LS et HS pour un ion Co(II). La Figure I-6 montre le diagramme de phases similaires pour un ion Co(II) : $3d^7$ en symétrie $C_{4v}$ et $D_{4h}$. Nous remarquons que la valeur de $J_H/D_q$ (2,50) pour laquelle se produit la transition LS ↔ HS ne dépend pas du degré de distorsion de l'octaèdre.

| | |
|---|---|
| S = 1/2 | $E_{coeur} + 3U + 18U' - 9J_H - 18D_q$ |
| S = 3/2 | $E_{coeur} + 2U + 19U' - 11J_H - 8D_q$ |

*Tableau I-3 : Energies des différents états de spin possibles d'un ion $Co^{2+}$ en symétrie $O_h$.*

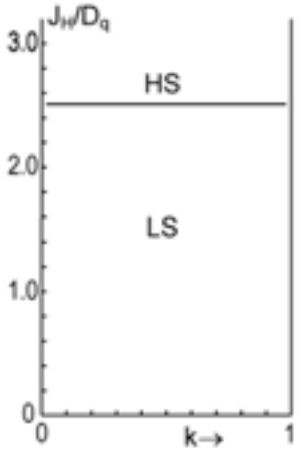



*Figure I-6 : Diagramme de phases correspondant en fonction de l'échange corrélation ($J_H$), du champ cristallin ($D_q$) et du paramètre de distorsion (k) des énergies des deux configurations $3d^7$ en symétrie $O_h$ (k=0) et $C_{4v}$ ou $D_{4h}$ (0<k≤1).*

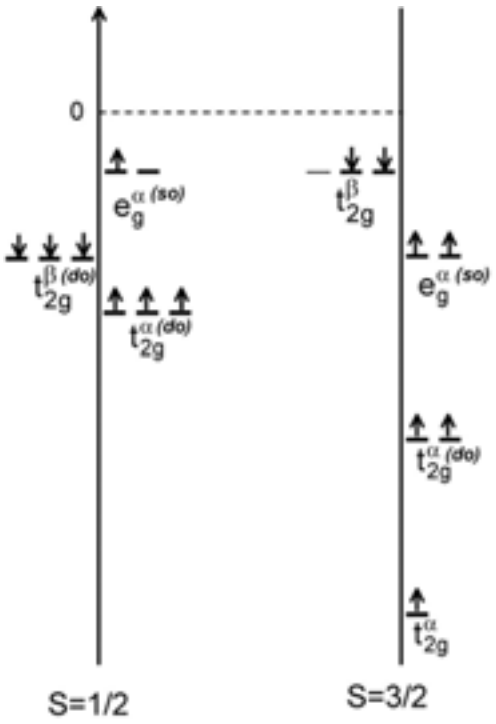



*Figure I-7 : Niveaux d'énergie des électrons d pour une configuration $3d^7$ pour $J_H/Dq = 2,5$. (so) : simplement occupée, (do) : doublement occupée*

La Figure I-7 présente les différents niveaux d'énergie pour un ion $3d^7$ en symétrie $O_h$ pour une valeur de $J_H/Dq = 2,50$ (équilibre de spin). Nous noterons que les orbitales $e_g^{\uparrow}$ (S=1/2) et $t_{2g}^{\downarrow}$ (S=3/2) sont dégénérées, ainsi que les orbitales $t_{2g}^{\downarrow}$ (S=1/2) et $e_g^{\uparrow}$ (S=3/2). Nous signalerons également que ce diagramme est simplement décalé d'une valeur U' par rapport à celui présenté à la Figure I-3.

## I.3 - CONCLUSION

Cette étude montre que l'amplitude du champ cristallin créée par six atomes d'oxygène formant un octaèdre conduisait à des valeurs de $J_H/D_q$ pour le $Co^{3+}$ proches de la valeur critique conduisant à la transition LS $\rightarrow$ HS. Ceci explique que dans certains cas, tels que les oxydes $ACoO_2$ de structure $NaFeO_{2-x}$ ou dérivées (A = Li, par exemple), le cobalt (III) soit dans un état LS et que dans d'autres cas une transition de spin soit observée.

Cette approche permet aussi de comprendre comment une distorsion telle qu'un allongement des octaèdres oxygénés pourrait stabiliser d'autres configurations telles que le spin intermédiaire. Il est donc intéressant de rechercher des structures comportant des environnements originaux ou inédits pour les atomes de cobalt.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*


[1] B. Buffat, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller ,
*Proc. Indian Acad. Sci* 1984, **93**, 313

[2] B. Buffat, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller ,
*Atti. Accad. Mediterranea Sci.* 1984, **1** (Suppl. 1), 71

[3] J. Kanamori,
*J. Phys. Chem. Solids* 1963, **10**, 87

[4] B.J. Brandow,
*Adv. Phys.* 1977, **26**, 651

[5] J.E. Huheey,
« *Inorganic Chemistry* », 1978, Harper & Row, New York

[6] M.A. Señaris-Rodriguez, J.B. Goodenough,
*J. Solid State Chem.* 1995, **116**, 224

[7] M.A. Korotin, S. Yu, I.V. Solovyev, V.I. Anisimov, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky,
*Phys. Rev. B* 1996, **54**, 5309

[8] L. Barbey, N. Nguyen, V. Caegnaert, F. Studer, B. Raveau,
*J. Solid State Chem.* 1994, **112**, 148

[9] R. Krishnamurthy, S.W. Shaap,
*J. Chem. Educ.* 1969, **46**, 799

## CHAPITRE II

# Les oxydes à mono-couche de thallium

# CHAPITRE II
# LES OXYDES A MONO-COUCHE DE THALLIUM

Ce chapitre a pour but de présenter la richesse du système cristallographique auquel appartiennent les cobaltatites à mono-couche de thallium. La structure de ces derniers est analogue à celle de certains cuprates supraconducteurs à température critique élevée (Tl-HTS, thallium-based high temperature superconductor).

Dans un premier temps, nous ferons quelques rappels concernant la structure perovskite. L'extension à tout l'espace cristallin de défauts d'empilement donne naissance à des familles de perovskites à couches telles que les phases de Ruddlesden-Popper que nous présenterons brièvement. La substitution de plans TlO dans ces structures nous conduira à décrire plus en détails la famille des oxydes à couches de thallium.

Dans un deuxième temps, nous présenterons succinctement l'état de l'art sur ces oxydes, au travers des cuprates supraconducteurs. Nous nous intéresserons également de récents travaux sur les nickelates, et les cobaltites étudiés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux.

Enfin, nous rappellerons la richesse des propriétés induites par le cobalt (III), en évoquant rapidement les résultats déjà obtenus dans le cas du cobaltite $TlSr_2CoO_5$ et ceux attendus pour $TlSr_3LaCo_2O_9$.

## II.1 - RAPPELS SUR LES PEROVSKITES ET LES STRUCTURES DERIVEES

Les perovskites constituent une importante classe de matériaux inorganiques dans lesquels une grande variété de défauts structuraux ont été mis en évidence. La perovskite $CaTiO_3$ est le composé minéral qui a donné son nom à cette famille structurale.

### *II.1.1 - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE PEROVSKITE*

Les perovskites ont pour formulation $AMX_3$ où le plus souvent A est un alcalin, un alcalino-terreux ou une terre rare, M un cation métallique et X l'oxygène, le soufre, l'hydrogène, l'azote ou un halogène. Il existe en outre d'autres composés, tels que $KIO_3$, qui possèdent une structure proche de la perovskite. La charpente iono-covalente est constituée d'octaèdres $MX_6$ qui partagent leurs sommets dans les trois directions cristallographiques. L'association des octaèdres, par mise en commun des sommets, ménage des cages dans lesquelles sont situés les cations A (coordinence [XII]). La structure perovskite est représentée sur la Figure II.1

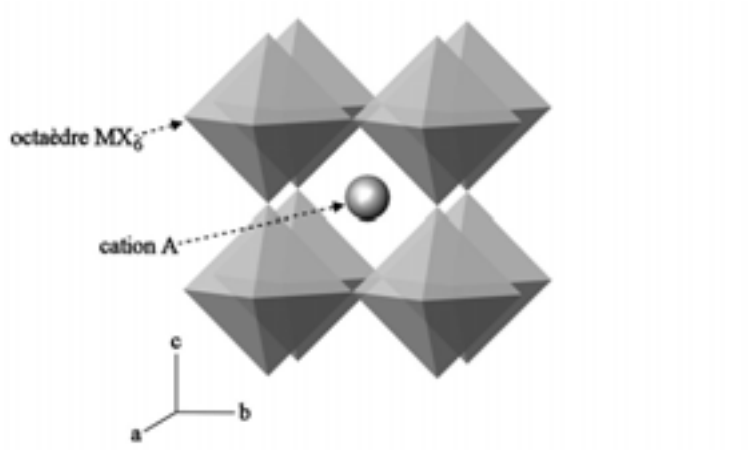



*Figure II.1 – Représentation de la structure perovkite.*

La stabilité de ce type structural est gouvernée par l'inégalité : $0{,}75 \leq t \leq 1$ où le facteur de tolérance de Goldschmidt **t** est défini par : $t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}\,(r_B + r_X)}$ dans laquelle $r_A$ et $r_B$ sont les rayons ioniques cationiques et $r_X$ le rayon anionique.

Pour la valeur idéale t = 1 (et proche de 1), la structure perovskite adopte une symétrie cubique. Un motif $AMX_3$ par maille suffit alors pour décrire l'arrangement structural. Le paramètre de maille, noté $\mathbf{a_p}$, est proche de 4Å et correspond à la distance M-X-M. Toutefois, beaucoup de peroskites présentent une symétrie moins élevée qui nécessite parfois le choix d'une maille plus grande, multiple de la maille cubique idéale. Ainsi, de nombreuses perovskites présentent des transitions structurales qui s'accompagnent d'un abaissement de symétrie quand la température diminue et éventuellement d'une augmentation de la multiplicité de la maille.

Outre une diversité chimique étendue, la structure perovskite peut présenter de grandes variations de stœchiométrie par formation de divers types de défauts. Pour des concentrations faibles en défauts, la non-stœchiométrie dans les perovskites peut être interprétée en terme de défauts ponctuels [1, 2] : lacunes cationiques sur les sites A et/ou M, et plus fréquemment lacunes sur le sous-réseau anionique.

Lorsque la concentration en défauts augmente, la non-stœchiométrie peut être « accommodée » par une mise en ordre des défauts afin de minimiser l'énergie de réseau. L'établissement d'un ordre à longue distance (défauts étendus) peut engendrer de nouvelles structures dont :

- les perovskites non-stœchiométriques $AMO_{3-y}$ [3],
- les perovskites « feuilletées » : phases de Ruddlesden-Popper [4].

### *II.1.2 - LES PEROVSKITES NON-STŒCHIOMETRIQUES $AMO_{3-Y}$*

Le composé $Ca_2Fe_2O_5$ ou $CaFeO_{2.5}$, de structure de type brownmillerite, peut être décrit comme une perovskite non-stœchiométrique $AMO_{3-y}$ (A = Ca, M = Fe, y = 0,5). Sa structure se déduit facilement de la perovskite cubique $AMO_3$, en supposant que les lacunes d'oxygène (une pour six sites anioniques) sont ordonnées selon la direction [101] dans un plan (0k0) sur deux. Un faible déplacement des atomes de fer dans ces plans conduit à une structure présentant une alternance de feuillets d'octaèdres $MO_6$ et de tétraèdres $MO_4$ perpendiculaires à l'axe z. La Figure II.2 représente la structure de $CaFeO_{2.5}$.

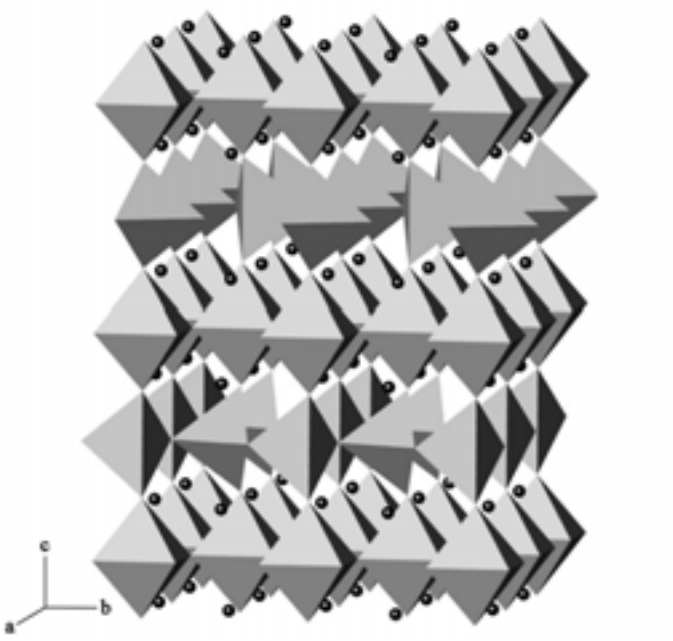



*Figure II.2 : Représentation de la structure $CaFeO_{2.5}$.*

Cette relation entre les deux structures a servi de modèle pour décrire les phases $AMO_{3-y}$ de compositions intermédiaires ($0 < y < 0,5$). La formule générale de ces phases peut s'écrire $A_nM_nO_{3n-1}$ (avec $n \geq 2$) ou encore $AMO_{3-y}$ (avec $y = 1/n$) [3]. Cette structure est une séquence de (n-1) feuillets de type perovskite d'octaèdres $MO_6$ (plans $MO_2$) alternant avec un feuillet constitué de chaînes parallèles de tétraèdres $MO_4$ (plans MO).

### *II.1.3 - LES PHASES DE RUDDLESDEN-POPPER*

Les perovskites « feuilletées » résultent de l'extension périodique à tout le cristal d'un défaut planaire. Elles se distinguent les unes des autres par le plan selon lequel a lieu le découpage de la perovskite tridimensionnelle pour créer des feuillets et par le vecteur de glissement entre deux feuillets adjacents. Les phases de Ruddlesden-Popper sont obtenues par découpage de la structure perovskite selon le plan $(0\ 0\ 1)_p$ ; le vecteur de glissement dans le plan de découpage entre deux feuillets adjacents est de (**a**+**b**)/2.

Elles ont pour formulation $A_{n+1}M_nX_{3n+1}$ ($1 \leq n \leq 4$) avec :

A = Na, K, Ca, Sr, Ln (Ln : terre rare),

M = Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu,

X= O, F.

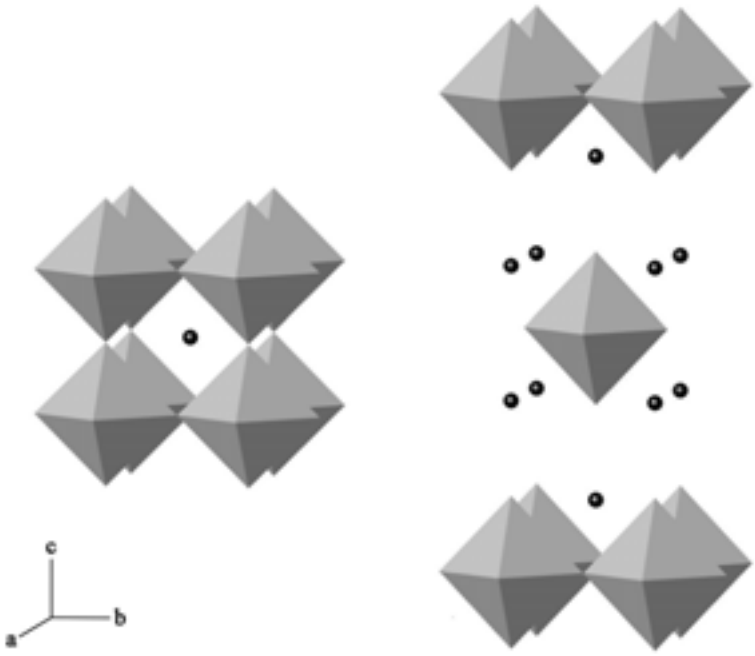



*Figure II.3 – Représentation de la structure perovskite et de la structure idéalisée $K_2NiF_4$ (n =1).*

Dans l'espace inter-feuillet se situe une double couche de cations A en coordinence [IX]. La Figure II.3 rend compte de la relation structurale entre la perovskite et la structure idéalisée de $K_2NiF_4$ (n = 1) [4, 5].

Les données cristallographiques relatives aux structures idéalisées sont :

Groupe d'espace I4/mmm

Z = 2

$a = b = a_p$

$c = 2 (n\ a_p + k)$ (dans le cas où B = Ti, k est de l'ordre de 2,4 Å).

### *II.1.4 - GENERALITES SUR LES COMPOSES A MONO-COUCHE THALLIUM-OXYGENE*

#### *II.1.4.1 - Nomenclature*

Pour désigner les cuprates supraconducteurs multi-couches, il existe une nomenclature consacrée et très fréquemment utilisée. Ainsi l'oxyde $TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$ est il représenté par l'acronyme Tl-1234. D'une manière générale, les nombres correspondent aux rapports cationiques dans le composé. Dans l'exemple *Tl-1234*, le *1* correspond à l'épaisseur de la couche de thallium (nombre d'octaèdres), le *2* au nombre de baryum voisins, le *3* au calcium entre les couches $CuO_2$ et le *4* au nombre de ces couches. Ainsi $YBa_2Cu_3O_7$ est il souvent abrégé sous la forme Y-123, et les phases de type Ruddlesden-Popper n=1 ($K_2NiF_4$) par 0201. Les différents membres de la famille des composés à multi-couches de thallium seront désignés en utilisant cette nomenclature.

#### *II.1.4.2 - Les familles des oxydes à mono-couche thallium-oxygène*

Nous avons rappelé dans le paragraphe II.1.2, une modification de la structure perovskite permet de substituer de manière ordonnée des plans $MO_2$ par des plans MO lacunaires en oxygène où M correspond :

- soit à un cation en site tétraédrique ainsi le gallium Ga(+III) ou l'aluminium Al(+III) dans la brownmillerite $A_2MM'O_5$ ou dans la grenierite $A_3M_2M'O_8$,

- soit à un cation plus volumineux, comme le thallium Tl(+III) dans un site octaédrique élargi, ou comme dans les cuprates à mono-couche de thallium dont la composition idéale est : $TlA_2B_{n-1}M_nO_{2n+3}$ (n=1, 2, 3 …) notée Tl-12(n-1)n

  A = Ca, Sr, Ba,

  B = Ca, Ln,

  M = Cu.

Certains composés à mono-couche de thallium peuvent être décrits comme le membre n=3 des phases Ruddlesden-Popper (cf. §-II.1.3). La tricouche Tl-1222 se déduit de la phase RP(n=3) en substituant un plan $MO_2$ de type perovskite par un plan TlO de carrés à arêtes communes. Pour conserver la symétrie I4/mmm, la séquence de la tricouche doit être M-Tl-M, le feuillet TlO se situant alors entre deux feuillets $MO_2$ identiques. La composition idéale de ces composés est : $TlA_2B_nM_nO_{3n+3}$ (n = 2 uniquement) notée Tl-1222

A = Ca, Sr, Ba,

B = Ca, Ln,

M = Fe, Co, Ni, Cu.

Le premier membre de la famille Tl-12(n-1)n, de formule $TlA_2MO_5$, est noté Tl-1201. Sa structure peut être décrite comme une alternance de couches TlO constituées d'octaèdres $TlO_6$, et de couches de type perovskite $MO_2$ d'octaèdres $MO_6$. Les descriptions structurales des membres supérieurs de cette famille et les composés Tl-1222 se déduisent du membre Tl-1201 :

- soit par insertion de couches B et $MO_2$ dans le cas des composés Tl-12(n-1)n,
- soit par suppression de plans TlO et formation de blocs $A_2MO_4$ par glissement (**a**+**b**)/2 pour les composés Tl-1222.

#### II.1.4.2.1 - La série Tl-12(n-1)n

Les cuprates supraconducteurs à base de thallium sont des composés comportant des couches de type perovskite. Leur composition idéale s'écrit $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2+m+2n}$ (m=1 ou 2, n=1, 2, 3 …), soit en abrégé Tl-m:2:(n-1):n ; où l'indice *m* indique le nombre de couches TlO de type NaCl et *n* le nombre de plans $CuO_2$ adjacents par unité formulaire. La séquence des feuillets au sein de ces composés est : $–(TlO)_m–(BaO)–(CuO_2)–Ca–(CuO_2)–…–Ca–(CuO_2)–(BaO)–(TlO)_m–$. Cette séquence peut aussi être représentée en attribuant des charges formelles aux couches successives : $(TlO)^+$, $(BaO)^0$, $(CuO_2)^{2-}$, et $Ca^{2+}$.

Les structures de Tl-1201 (n=1), Tl-1212 (n=2) et Tl-1223 (n=3) sont représentées sur la Figure II.4. La structure de Tl-1212 est déduite de Tl-1201 par insertion d'un feuillet Ca et d'un feuillet $CuO_2$ entre les feuillets BaO et $CuO_2$ de Tl-1201. De même, en insérant un feuillet Ca et un feuillet $CuO_2$ entre les feuillets Ca et $CuO_2$ de Tl-1212, nous obtenons la structure Tl-1223. Ainsi, cette série de composés inclut plusieurs couches $CuO_2$ bidimensionnelles entre les couches TlO. Les feuillets $CuO_2$ sont alors constitués de polyèdres de coordination différents :

- Tl-1201 possède un feuillet d'octaèdres allongés $CuO_6$,
- Tl-1212 possède deux feuillets de pyramides $CuO_5$,
- Tl-1223 possède deux feuillets de pyramides séparés par un feuillet de plan carré $CuO_4$.

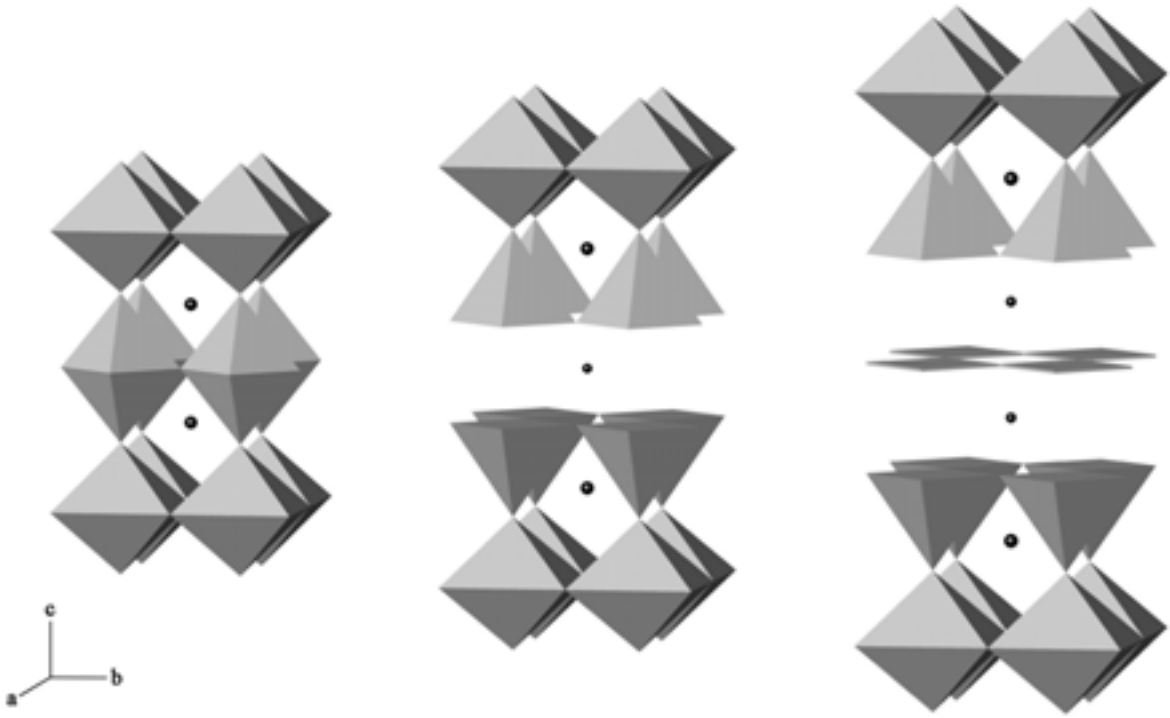



*Figure II.4 : Structures de Tl-1201, Tl-1212 et Tl-1223.*

Ces composés à couches contiennent généralement un site de coordinence [IX] pour le baryum, et un site de coordinence [VIII] quasi-cubique pour le calcium.

### II.1.4.2.2 - Les composés Tl-1222

Pour les composés de formule $TlA_2B_nM_nO_{3n+3}$, seul le membre n = 2 existe. Les structures de Tl-1201 et Tl-1222 sont représentées sur la Figure II.5.

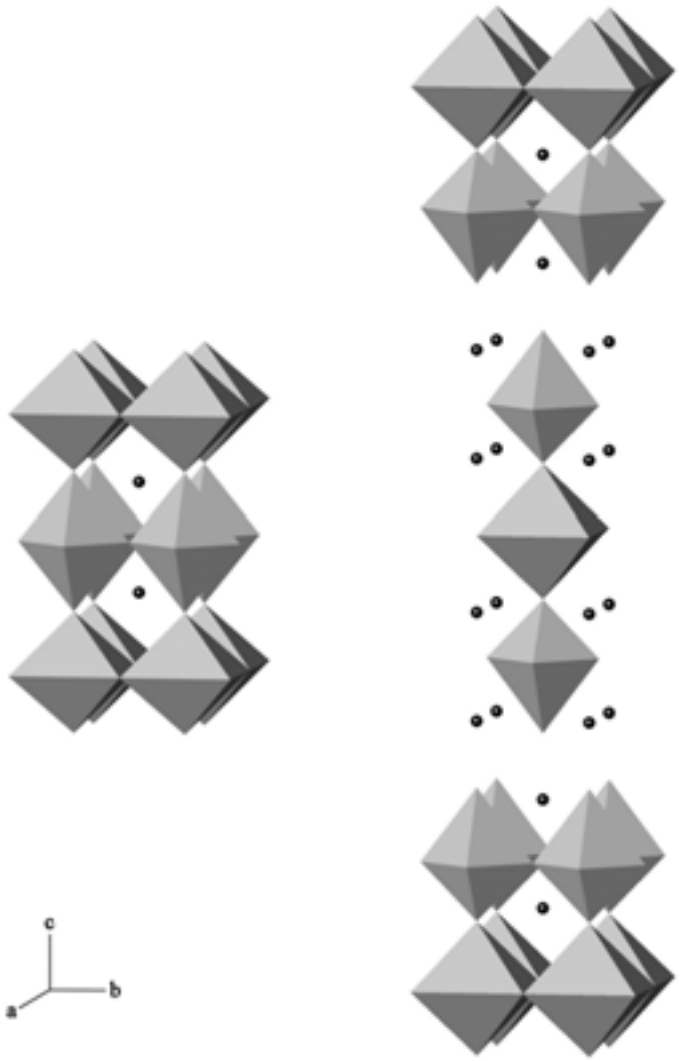



*Figure II.5 – Structure des phases Tl-1201 et Tl-1222.*

La structure Tl-1222, par exemple dans le cas des cuprates $TlSr_2(Sr,La)_2Cu_2O_9$, peut être décrite sur la base de couches de type perovskite de composition moyenne $(Sr,La)_2CuO_4$. De telles couches sont liées selon l'axe **c** de deux manières différentes :

- soit grâce à un atome de thallium localisé dans une couche TlO, comme dans $TlSr_2CuO_5$ Tl-1201,
- soit grâce à la formation d'un plan $(Sr,La)_2O_2$ comme dans la structure $K_2NiF_4$ (n>1).

La structure Tl-1222 peut également être déduite de la structure Tl-1201 en enlevant un plan TlO sur deux et en introduisant une translation (**a**+**b**)/2, pour former un plan $(Sr,La)_2O_2$ de structure NaCl, comme pour les phases Ruddlesden-Popper $Sr_4Ti_3O_7$ [6]. Ainsi, les membres Tl-1222 sont ils souvent décrits comme une intercroissance de blocs Tl-1201 et de blocs 0201, notés Tl-1201-0201.

## II.2 - LES CUPRATES DE THALLIUM

Depuis la découverte de la supraconductivité à température critique élevée dans les cuprates en 1986 [7], la cristallo-chimie des oxydes de cuivre s'est énormément développée. Plus de soixante phases supraconductrices ont été observées, et plusieurs centaines de nouveaux oxydes doubles, triples ou quadruples à base de cuivre ont été caractérisés. Ce désir de découvrir de nouveaux cuprates dans le but d'améliorer les propriétés supraconductrices, a conduit à la mise au point de nouvelles voies de synthèse qui n'avaient jusqu'alors jamais été explorées.

### *II.2.1 - LA SUPRACONDUCTIVITE DANS LES CUPRATES DE THALLIUM*

Les oxydes supraconducteurs de cuivre et de thallium sont parmi ceux dont la température critique ($T_c$) est la plus élevée. La famille des mono-couches de thallium est représentée par la formule $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$, $n$ = 1-5, et les double-couches de thallium par $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$, $n$ = 1-4. Les résultats et les discussions sur ces matériaux sont reportés dans de nombreux articles de revue [8, 9, 10, 11, 12].

Les degrés d'oxydation du cuivre, dans les composés stœchiométriques de ces deux familles, sont très différents. Dans la série à double-couche de thallium, le degré d'oxydation formel du cuivre est de 2+, alors que dans la mono-couche il évolue de 3+ à 2,25+ pour $n$ = 1-4, offrant ainsi une gamme parfaitement adaptable à l'optimisation de la supraconductivité.

### *II.2.2 - TL-1201, $Tl(Sr,Ln)_2CuO_5$*

Le cuivre formellement trivalent a pu être stabilisé dans $TlSr_2CuO_5$ stœchiométrique, qui peut exister sous forme quadratique ou orthorhombique selon les conditions de synthèse. La phase quadratique a été annoncée à la suite d'une étude sur monocristal [13]. Celle-ci devient supraconductrice quand une substitution lanthanidique adéquate du strontium est réalisée. Cette substitution cationique a conduit à des phases de formulation $TlSr_{2-x}Ln_xCuO_5$, $Ln$ = La ou Nd et x = 0,5-1,0 ayant des températures critiques allant jusqu'à 48K [14, 15]. La forme orthorhombique de $TlSrLaCuO_{5-\delta}$ possède des lacunes d'oxygène distribuées de façon anisotrope dans les plan $CuO_{2-y}$, ce qui entraîne une réduction de la symétrie et empêche toute supraconductivité [16].

### *II.2.3 - TL-1222, $Tl(Ba,La)_4Cu_2O_9$*

L'oxyde $TlBa_{1.6}La_{2.4}Cu_2O_{9\pm\delta}$ (Tl-1222) dont la température critique est proche de 35K [17], existe également lorsque le cuivre est substitué par d'autres métaux de transition. La structure s'organise comme une intercroissance régulière d'unités $Tl(Ba,La)_2CuO_5$ (Tl-1201) et $(Ba,La)_2CuO_4$ (0201), comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.1.4.4.

Dans tous ces oxydes, le plan TlO est souvent lacunaire en thallium et en oxygène. Cette situation généralement attribuée à la décomposition non contrôlée de l'oxyde de thallium lors des synthèses (cf . §-III.1.1.1), conduit à des degrés d'oxydation supérieurs à ceux prévus.

## II.3 - LES NICKELATES DE THALLIUM

La physico-chimie des nickelates a connu un regain d'intérêt à cause de certaines similitudes avec les cuprates supraconducteurs à température critique élevée. La supraconductivité a même été annoncée dans les nickelates de strontium et de lanthane $La_{2-x}Sr_xNiO_{4\pm\delta}$ [18, 19], mais elle n'a jamais été confirmée [20].

### *II.3.1 - TL-1201, $TlSr_2NiO_5$*

Knee et Weller ont effectué en 1996 la synthèse de $TlSr_2NiO_{5-\delta}$ (Tl-1201) [21].

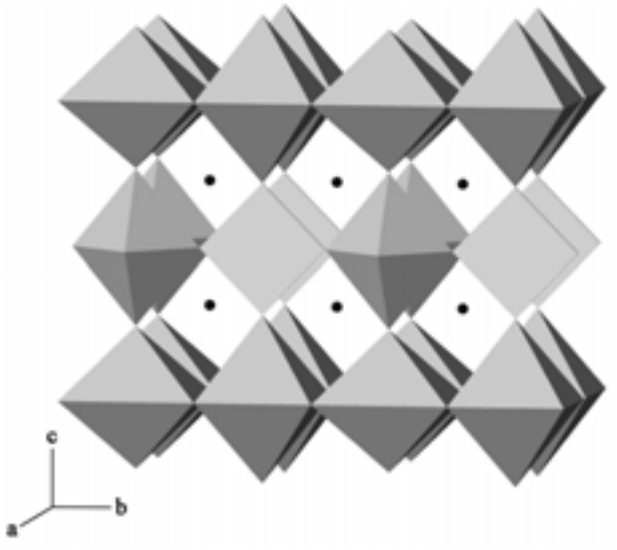



*Figure II.6 - Structure de la phase $TlSr_2NiO_{5-\delta}$ orthorhombique.*

Dans la forme orthorhombique de $TlSr_2NiO_{5-\delta}$, isotype de la forme orthorhombique de $TlSr_2CuO_{5-\delta}$, l'ordre des lacunes d'oxygène dans les couches $NiO_{2-x}$ produit une alternance d'octaèdres $NiO_6$ et de plans carrés $NiO_4$ selon la direction **b** (Figure II.6) [22], entraînant un doublement du paramètre comme pour $TlSr_2CuO_{5-\delta}$ [23]. Cette distribution anisotrope des lacunes d'oxygène dans le plan **xy** est semblable à celle observée pour le feuillet intermédiaire de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ou $Sr_2CuO_3$ [24] où les ions oxyde se répartissent dans une seule direction.

### *II.3.2 - TL-1222, $TlSr_2Ln_2Ni_2O_9$*

Plus récemment, une nouvelle famille d'oxydes de nickel de type Tl-1222 et de formule $TlSr_2Ln_2Ni_2O_9$, *Ln* = La [25], Pr, Nd, Sm, Eu, et Gd [26] a été synthétisée et les structures déterminées par analyse Rietveld des données de diffraction des rayons X et des neutrons réalisées sur poudre. Les matériaux sont isostructuraux du cuprate supraconducteur $TlBa_{1.6}La_{2.4}Cu_2O_9$, adoptant une structure quadratique d'intercroissance de blocs de type Tl-1201 ($TlSr_2NiO_5$) et 0201 ($Ln_2NiO_4$). Comme prévu les paramètres de maille diminuent par suite de la contraction lanthanidique. Lorsque la taille de la terre rare est trop petite, à partir du terbium, la structure n'est plus stable.

Les études par diffraction X sur poudre montrent un ordre partiel des atomes de strontium et de lanthanide sur les deux sites cationiques. La ségrégation, attribuée à la différence de taille entre les cations $Ln^{3+}$ et $Sr^{2+}$ est d'autant plus marquée que la taille du lanthanide est petite. Les phases comportent des lacunes de thallium dont la distribution est désordonnée.

Dans les couches $NiO_2$, les atomes de nickel s'écartent des plans oxygénés avec formation d'angles O-Ni-O inférieurs à 180°. La structure Tl-1222 permet la stabilisation de liaisons courtes Ni-O dans les couches $NiO_2$, où le nickel adopte une valence mixte de 2,5+. Le composé $TlSr_2Gd_2Ni_2^{2.5+}O_9$, dans lequel $d_{Ni-O}$ = 1,883Å, existe alors que $Gd_{1.5}Sr_{0.5}Ni^{2.5+}O_4$ n'a pas pu être synthétisé. Une étude par diffraction de neutrons montre une diminution de l'angle O-Ni-O dans les couches $NiO_2$ quand le lanthanide devient plus petit. La distorsion de l'octaèdre $NiO_6$ et le plissement selon l'axe **z** des plans $NiO_2$ ne sont pas dus à la compression de la liaison Ni-O dans les couches $NiO_2$ mais plutôt à l'affaiblissement des liaisons apicales et à leur dissymétrie sous l'influence de liaisons antagonistes Tl-O et Sr-O fortes et différentes de part et d'autre du plan $NiO_2$.

## II.4 - LES COBALTITES DE THALLIUM

Il existe de nombreux cas en chimie moléculaire où un ion donné, généralement $Fe^{2+}$ ($3d^6$), présente différents états de spin (S=0, S=2) selon les ligands, le plus souvent coordinnés à six atomes d'azote. Si les ligands sont judicieusement choisis, il est possible d'observer un changement progressif (équilibre de spin) ou brutal (transition de spin) entre les deux états de spin sous l'influence soit de la température, soit de la pression, soit d'une excitation photonique. Les effets coopératifs peuvent mener à une transition du premier ordre caractérisée par un phénomène d'hystérésis, conduisant à des systèmes bistables [27, 28], intéressants pour le stockage de l'information. Ces phénomènes ont pu être transposés à la chimie des oxydes iono-covalents en remplaçant le couple $Fe^{II}$-$N^{III-}$ par le couple isoélectronique $Co^{III}$-$O^{II-}$, dont les paramètres de champ cristallin Dq sont proches [29].

Le cobalt (III) possède six électrons *d*, soit compte tenu de la règle de Hund, un spin S=2 pour l'ion libre. En coordinence octaédrique oxygénée, le cobalt (III) est particulièrement intéressant en raison de l'existence de trois configurations électroniques possibles (S=0 LS, S=2 HS et S=1 IS) dont la stabilisation dépend des distances Co-O et de la distorsion du site octaédrique (cf. §-I.2.2).

La particularité du $Tl^{3+}$ est de former des liaisons apicales très fortes avec l'oxygène. Ainsi les liaisons antagonistes Co-O plus longues entraînent un allongement de l'octaèdre du cobalt, avec passage d'une symétrie $O_h$ à une symétrie $D_{4h}$. La stabilisation de l'orbitale $d_{z^2}$ peut en outre favoriser une configuration à spin intermédiaire (S=1) [30].

### *II.4.1 - LA PHASE TL-1201, $TlSr_2CoO_5$*

Le cobaltite $TlSr_2CoO_5$, préparé en 1995 par Coutanceau *et coll.* [31], présente deux variétés allotropiques, l'une stable à haute température (HT, T>310K) et l'autre stable à basse température (LT, T<270K).

La forme HT est isostructurale du cuprate supraconducteur Tl-1201 de formule $TlSr_{2-x}La_xCuO_5$. L'octaèdre $CoO_6$ de symétrie $D_{4h}$ est caractérisé par un fort allongement des distances apicales Co-O de 2,34Å contre des distances équatoriales de 1,87Å. Cette phase HT est un métal de type n avec de fortes interactions ferromagnétiques [32].

A basse température (T<270K), une modulation commensurable conduit à une maille orthorhombique, contenant deux sites distincts pour l'ion cobalt [33] :

- Le site Co1 a une symétrie proche de $D_{4h}$ avec une forte réduction des distances équatoriales Co-O ($d_{apicale}$=2,17Å, $d_{équatoriale}$=1,79Å).
- Le site Co2 a une symétrie proche de $C_{4v}$ avec cinq distances Co-O comprises entre 1,89 et 2,01Å et une sixième de l'ordre de 2,47Å.

La forme LT, représentée sur la Figure II.7, est isolante et devient antiferromagnétique en dessous de 150K.

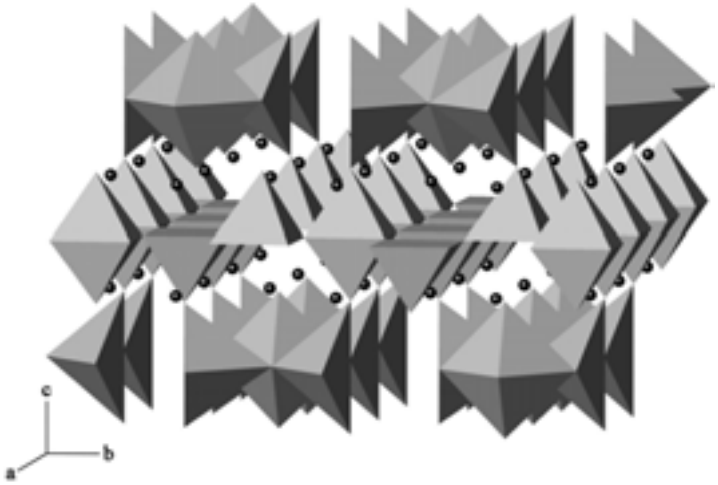



*Figure II.7 – Structure de la forme basse température de $TlSr_2CoO_5$.*

Des calculs de structure électronique suggèrent que la transition métal-isolant observée dans $TlSr_2CoO_5$ est associée à un changement local de configuration électronique du cobalt (III). Pour interpréter cette transition, les auteurs ont introduit les concepts de dismutation de spin (SSD) et d'ordre d'états de spin (SSO) [34].

### *II.4.2 - CONCLUSION*

Le caractère unique du cobalt (III), qui, dans un environnement oxygéné peut présenter trois configurations électroniques possibles, ainsi que le comportement de $TlSr_2CoO_5$ aussi original qu'inattendu, sont des incitations à développer l'étude des cobaltites de thallium. Afin de mieux comprendre les phénomènes observés, il est important de préciser le rôle de l'environnement du cobalt. Dans la phase HT de $TlSr_2CoO_5$ la symétrie de l'octaèdre $CoO_6$ est $D_{4h}$. Nous avons vu dans les paragraphes précédents qu'il était possible d'abaisser la symétrie de ce site, par exemple dans les phases de type Tl-1222. Tous ces éléments nous ont conduit à étudier plus spécifiquement la composition $TlSr_3LaCo_2O_9$.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*


[1] J. Frenkel,
*Phys. Rev.* 1938, **54**, 6471

[2] W. Schottky, C. Wagner,
*Z. Physik. Chem.* 1930, **B 11**, 163

[3] J.C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller,
*Structure and Bonding* 1981, **47**, 1

[4] S. N. Ruddlesden, P. Popper,
*Acta Cryst.* 1957, **10**, 538

[5] D. Balz, K. Pleith,
*Z. Elektrochem.* 1955, **59**, 545

[6] S. N. Ruddlesden, P. Popper,
*Acta Cryst.* 1958, **11**, 54

[7] J.G. Bednorz, K.A. Müller,
*Z. Phys. B: Condens. Matter* 1986, **64**, 189

[8] J. Gopalakrishnan,
« *Chemistry of High-Temperature Superconductors* »,
Ed. C.N.R. Rao, World Scientific, Singapore, 1991

[9] J.B. Goodenough, A. Manthiram,
*J. Solid State Chem.* 1990, **88**, 115

[10] R.J. Cava,
*Science* 1990, **247**,656

[11] M.P. Siegal, E.L. Venturini, B. Morosin, T.L. Aselage,
*J. Mater. Res.* 1997, **12**, 2825

[12] S. Theodorakis,
*Physica C (Amsterdam)* 1998, **156**,795

[13] J.S. Kim, J.S. Swinnea, H. Steinfink,
*J. Less-Commun Met.* 1989, **156**, 347

[14] M.A. Subramanian,
*Mater. Res. Bull.* 1990, **25**, 191

[15] D. Kovatcheva, A.W. Hewat, N. Rangavittal, V. Manivannan, T.N. Guru Row, C.N.R. Rao,
*Physica C (Amsterdam)* 1991, **173**, 444

[16] A.K. Ganguli, M.A. Subramanian,
*J. Solid State Chem.* 1991, **93**, 250

[17] C. Martin, A. Maignan, M. Huve, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau,
*Physica C* 1991, **179**, 1

[18] J. Gopalakrishnan, G. Colsmann, B. Reuter,
*J. Solid State Chem.* 1977, **22**, 145

[19] Y. Takeda, R. Kanno, M. Sakano, O. Yamamoto, Y. Bando, H. Akinga, K. Takadi, J.B. Goodenough,
*Mater. Res. Bull.* 1990, **25**, 293

[20] Z. Kakol, J. Spalek, J.M. Honig,
*J. Solid State Chem.* 1989, **79**, 288

[21] C.S. Knee, M.T. Weller,
*J. Mater. Chem.* 1996, **6**, 8, 1449

[22] C.S. Knee, M.T. Weller,
*J. Solid State Chem.* 1999, **144**, 62

[23] E. Ohshima, M. Kikushi, F. Izumi, K. Hiraga, T. Oku, S. Nakajima, N. Ohnishi, Y. Morii, S. Funahashi, Y. Syono,
*Physica C* 1994, **221**, 261

[24] C.L. Teske, H. Müller-Buschbaum,
*Z. Anorg. Allg. Chem.* 1969, **371**, 325

[25] C.S. Knee, M.T. Weller,
*J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 2585

[26] C.S. Knee, M.T. Weller,
*J. Solid State Chem.* 2000, **150**, 1

[27] P. Gütlich,
*Struct. Bonding* 1981, **44**, 83

[28] O. Kahn, C.J. Martinez,
*Science* 1998, **279**, 44

[29] M. Pouchard,
« *IIIrd European Conference on Solid State Chemistry*, Regensburg » 1986, **3**,412

[30] M. Pouchard, A. Villesuzanne, J.P. Doumerc,
*J. Solid State Chem.* 2001*, **162**, 282*

[31] M. Coutanceau,
« *Un nouvel oxyde de cobalt* $TlSr_2CoO_5$ »,
Thèse de l'Université Bordeaux 1, N° d'ordre : 1631

[32] M. Coutanceau, P. Dordor, J.P. Doumerc, J.C. Grenier, P. Maestro, M. Pouchard, D. Sedmidubsky, T. Seguelong,
*Solid State Commun.* 1995, **96**, 569

[33] J.P. Doumerc, M. Coutanceau, A. Demourgues, E. Elkaim, J.C. Grenier, M. Pouchard,
*J. Mater. Chem.* 2001, **11**, 78

[34] J.P. Doumerc, J.C. Grenier, P. Haguenmuller, M. Pouchard, A. Villesuzanne,
*J. Solid State Chem.* 1999, **147**, 211

## CHAPITRE III

# Synthèse et composition des cobaltites Tl-1222

# CHAPITRE III
# SYNTHESE ET COMPOSITION DES COBALTITES Tl-1222

Nous avons exposé au chapitre précédent l'intérêt que pouvait présenter l'étude de la composition $TlSr_3LaCo_2O_9$ (Tl-1222). Nous préciserons dans ce chapitre les conditions de préparation et comment nous avons tenté de surmonter les difficultés rencontrées.

Dans un premier temps, nous présenterons succinctement la thermodynamique liée à la chimie des oxydes de thallium. Nous montrerons comment celle-ci induit des conditions de synthèse particulières.

Dans un deuxième temps, nous détaillerons la synthèse des précurseurs utilisés. Ensuite, nous décrirons les différentes méthodes mises en œuvre pour favoriser l'obtention de cobalt (III).

Enfin, nous aborderons le détermination de la composition chimique des échantillons à l'aide de diverses techniques d'analyses complémentaires, notamment dans le but de préciser le degré d'oxydation du cobalt.

## III.1 - SYNTHESE DES COBALTITES A MONO-COUCHE DE THALLIUM DE FORMULE $TlSr_{4-x}Ln_xCo_2O_9$

### *III.1.1 - GENERALITES SUR LES CONDITIONS DE SYNTHESE*

Les cuprates de thallium (Tl-HTS) ont fait l'objet de nombreuses études. De sérieux problèmes ont été rencontrés dans la préparation des matériaux Tl-HTS : comment obtenir des matériaux homogènes, avec des traitements thermiques relativement courts, dans un système comportant au moins quatre cations ? Il faut souligner, en outre, la volatilité des oxydes de thallium aux températures requises pour former les matériaux recherchés [1, 2, 3].

### *III.1.1.1 - Thermodynamique des oxydes de thallium*

Dans le système binaire thallium-oxygène, trois phases solides sont bien identifiées $Tl_2O_{3\,(s)}$, $Tl_4O_{3\,(s)}$ et $Tl_2O_{(s)}$. Une phase liquide $TlO_{x\,(l)}$ apparaît à haute température. A chacune de ces phases condensées, ou de leur mélange, correspond une phase gazeuse formée par les molécules $Tl_2O_{(g)}$ et $O_{2\,(g)}$ en proportions variables.

Ces équilibres sont régis par la règle des phases $v = c + 2 - \varphi$ où $v$ est la variance du système, c'est à dire le nombre de paramètres disponibles pour piloter l'état d'équilibre du système, $c$ le nombre de constituants indépendants (c=2) et $\varphi$ le nombre de phases.

Nous pouvons ainsi décrire diverses situations suivant les valeurs de $\varphi$ :

**(i)** $\varphi = 4$, pour l'équilibre III-1 entre trois phases condensées et une phase gazeuse :

$$a\,Tl_2O_{3\,(s)} + b\,Tl_4O_{3\,(s)} \rightleftarrows (2a+4b)\,TlO_{x\,(l)} \quad \text{avec } x = \frac{3a+3b}{2a+4b}$$

*Equilibre III-1 :*

$$TlO_{x\,(l)} \rightleftarrows \overbrace{0.5\,Tl_2O_{(g)} + \frac{x-0.5}{2}\,O_{2\,(g)}}$$

$v = 0$, et tous les paramètres ajustables de l'équilibre : T, P, x, $p(Tl_2O)$ et $p(O_2)$ sont fixés.

**(ii)** $\varphi = 3$, dans les équilibres III-2 et III-3 entre deux phases condensées et une phase gazeuse :

*Equilibre III-2 :*

$$TlO_{x\,(l)} \rightleftarrows a\,Tl_4O_{3\,(s)} + \overbrace{\frac{1-4a}{2}\,Tl_2O_{(g)} + \frac{x-a-0.5}{2}\,O_{2\,(g)}}$$

*Equilibre III-3 :*

$$Tl_2O_{3\,(s)} \rightleftarrows a\,TlO_{x\,(l)} + \overbrace{\frac{2-a}{2}\,Tl_2O_{(g)} + \frac{2+a(0.5-x)}{2}\,O_{2\,(g)}}$$

$v = 1$, et nous pouvons imposer un paramètre comme T, mais tous les autres seront alors fixés.

**(iii)** $\varphi = 2$, par exemple dans les équilibres III-4, III-5 et III-6 entre une phase condensée et une phase gazeuse :

*Equilibre III-4 :*

$$Tl_4O_{3\,(s)} \rightleftarrows \overbrace{2\,Tl_2O_{(g)} + 0.5\,O_{2\,(g)}}$$

*Equilibre III-5 :*

$$Tl_2O_{3\,(s)} \rightleftarrows \overbrace{Tl_2O_{(g)} + O_{2\,(g)}}$$

*Equilibre III-6 :*

$$TlO_{x\,(l)} \rightleftarrows \overbrace{0.5\,Tl_2O_{(g)} + \frac{x-0.5}{2}\,O_{2\,(g)}}$$

*v = 2*, et nous disposons de deux paramètres pour maîtriser le système, les autres étant alors fixés. Les deux diagrammes de la Figure III.1 donnent la variation du logarithme de $p(Tl_2O)$ en fonction de 1000/T(K), à pression d'oxygène constante $p(O_2) = 0{,}8atm$ (a) et $p(O_2) = 0{,}08atm$ (b). Ceux-çi s'appuient sur les données thermodynamiques de Holstein [4].

Ainsi, à $p(O_2)$ fixée, il existe une relation entre T et $p(Tl_2O)$. Dans le cas de l'équilibre III-5, nous pouvons écrire :

$$\Delta G°_{(5)} = \Delta H°_{(5)} - T\Delta S°_{(5)} = -2{,}3RT \log\left[ p(Tl_2O) \times p(O_2)\right]$$

$$\text{soit } \log p(Tl_2O) = \frac{-\Delta H°_{(5)}}{2{,}3RT} + \frac{\Delta S°_{(5)}}{2{,}3R} - \log p(O_2)$$

Pour cet équilibre III-5, Cubiccioti *et coll.* [5] expriment la pression de vapeur de $Tl_2O$ selon la relation III-1, pour une $p(O_2) = 0{,}21atm$ :

*Relation III-1 :* $$\log p(Tl_2O) = -19.63\,\frac{10^3}{T} + 18.60 \text{ avec p(atm) et T(K)}$$

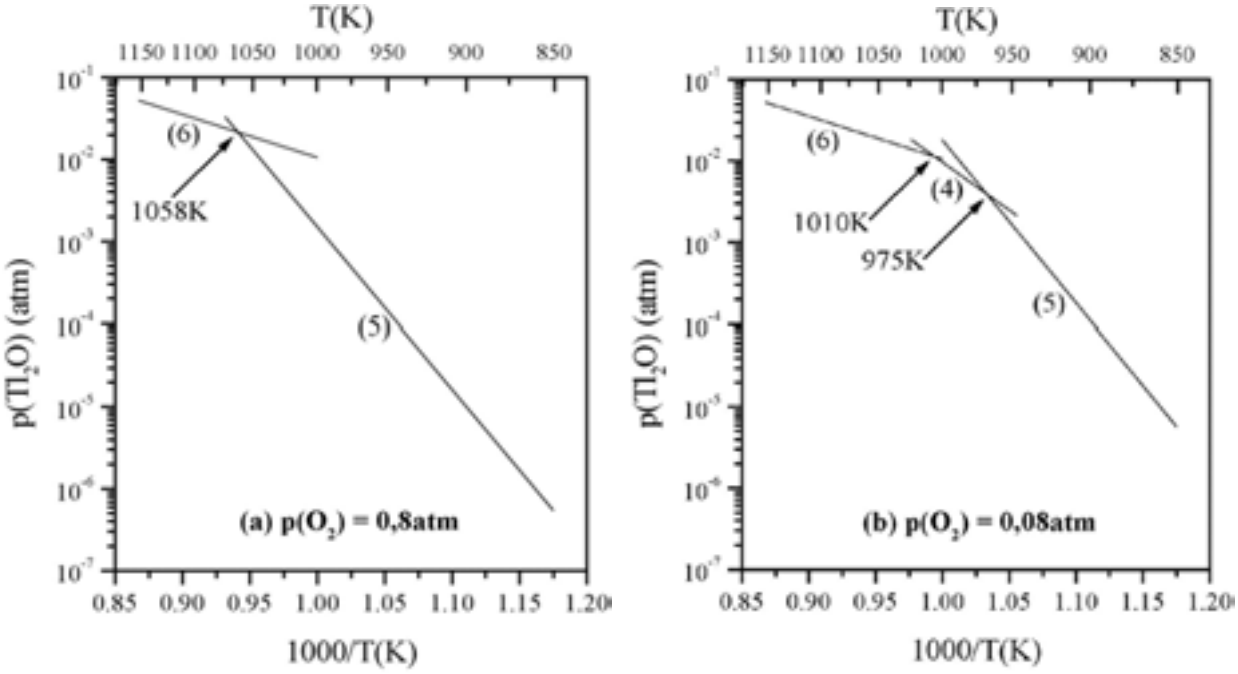



*Figure III.1 : Evolution avec T de la pression partielle de $Tl_2O$ à $p(O_2)$ constante.*

Les labels des équilibres précédents III-(4,5,6) figurent auprès des segments de droite correspondants. Sous $p(O_2) = 0{,}8atm$, $Tl_2O_3$ fond à 1058K pour donner un liquide moins riche en oxygène $TlO_x$ ($x < 1{,}5$). A plus basse température, le solide $Tl_2O_{3\,(s)}$ est en équilibre avec une phase gazeuse pour laquelle la $p(Tl_2O)$ est d'autant plus élevée que $p(O_2)$ est faible (cf. courbe (5) sur la Figure III.1 (a) et (b)). A 975K sous une $p(O_2)$ de 0,08atm, $Tl_2O_{3\,(s)}$ se transforme en

$Tl_4O_{3\,(s)}$, lequel fond en $TlO_{x\,(l)}$ à 1010K. La température de fusion dépend donc de la pression d'oxygène imposée. Cependant, elle ne semble pas modifier la pression de $Tl_2O_{(g)}$ au dessus de la phase liquide (courbes (6) sur la Figure III.1 (a) et (b) quasiment superposables).

Ces grandeurs thermodynamiques sont en bon accord avec les observations d'expérimentateurs comme Aselage *et coll.* [6] qui observent une fusion à 1048K sous $p(O_2) = 0{,}8$atm et à 983K sous $p(O_2) = 0{,}08$atm.

Les températures de synthèse généralement requises de 1000 à 1100K conduisent à l'apparition d'une phase liquide et à des pressions partielles $p(Tl_2O)$ de $10^{-2}$ à $10^{-1}$atm, c'est à dire à une volatilisation rapide de l'oxyde de thallium. Nous avons opté pour une méthode de synthèse en tube d'or scellé afin de bloquer cette volatilisation. Cependant, aux températures de réaction utilisées, le diagramme de phase Au-Tl [7] de la Figure III.2 montre l'existence d'une solution solide de thallium (<1% en mole) dans l'or, ce qui peut aussi contribuer à créer un déficit en thallium dans la phase synthétisée, par déplacement vers la droite de l'équilibre III-7.

*Equilibre III-7 :* $$Tl_2O_{(g)} \rightarrow 2\,Tl_{(g)} + \frac{1}{2}\,O_{2\,(g)}$$

grâce à $$Tl_{(g)} + Au_{(s)} \rightarrow (Au,Tl)_{(s)}$$

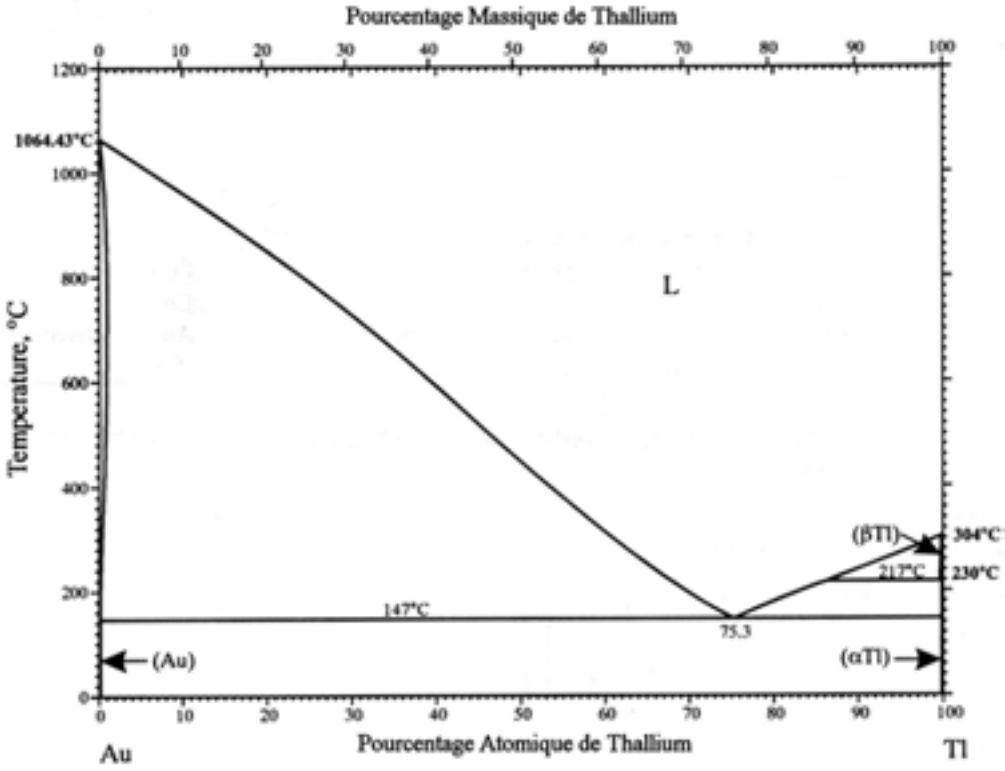



*Figure III.2 : Diagramme de phase Au-Tl montrant la légère solubilité du thallium dans l'or dans la gamme des températures de synthèse d'après [7].*

Cependant, le diagramme de phase Pt-Tl [8] (Figure III.3) montrant l'existence d'une solution solide plus étendue et de composés stœchiométriques tels que $PtTl_2$, PtTl et $Pt_3Tl$, l'utilisation d'enceinte en or reste préférable à celle d'enceinte en platine.

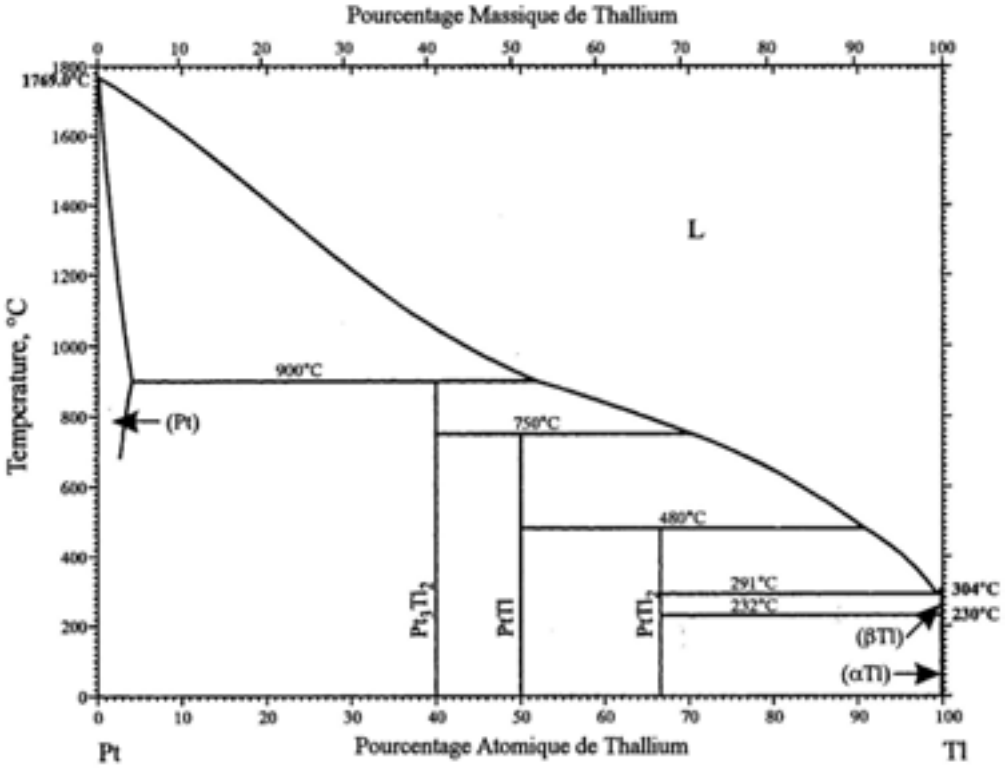



*Figure III.3 : Diagramme de phase Pt-Tl d'après [8].*

Afin de limiter les pertes de thallium, une autre approche consiste à augmenter la pression partielle d'oxygène ou même de $Tl_2O$ pour déplacer l'équilibre III-5 vers la gauche. Dans ce cas, une certaine quantité de $Tl_2O_3$ est placée près de l'échantillon ou introduite en excès dans le mélange de départ. Toutefois ces solutions ne permettent pas de contrôler de façon très précise le nombre de moles de thallium réellement mises en jeu lors de la réaction.

### *III.1.1.2 - Autres difficultés*

L'existence de compositions quaternaires de formulation proche, très stables aux températures de synthèse généralement utilisées ont compliqué les synthèses de ces phases. Nous pouvons citer en particulier :

- Les perovskites $Sr_{1-x}La_xCoO_{3\pm\delta}$.

- Les phases de type Ruddlesden-Popper $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ :

  n = 1 de formule $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ (0201),

  n = 2 de formule $Sr_{3-x}La_xCo_2O_{7-\delta}$ (0212).

- Des composés appartenant au système Sr-Tl-O :

  $SrTl_2O_4$ [9] stable jusqu'à 880K,

  $Sr_2Tl_2O_5$ [10],

  $Sr_4Tl_2O_7$ [11], ou l'oxycarbonate $Sr_4Tl_2O_6CO_3$ [12] stable à plus haute température.

- Les cobaltites de type misfit tels que $Tl_{0.41}(Sr_{0.9}O)_{1.12}CoO_2$ [13].

Pour surmonter ces difficultés plusieurs méthodes ont été envisagées pour synthétiser la solution solide $TlSr_{4-x}Ln_xCo_2O_9$. Les unes font appel à la synthèse directe à partir d'oxydes binaires, les autres utilisent des précurseurs, choisis pour leur stœchiométrie et leur réactivité. Les précurseurs ont été obtenus principalement par la méthode d'autocombustion.

### *III.1.2 - SYNTHESE DES PRECURSEURS DE TYPE $(Sr,La)_2CoO_{4-\delta}$*

Les méthodes d'autocombustion utilisées mettent en jeu des réactions d'oxydo-réduction dégageant une énergie importante. Par rapport aux méthodes classiques de synthèse directe, ces méthodes permettent d'utiliser des températures de recuit plus basses, des temps de réaction plus courts et d'obtenir des surfaces spécifiques plus grandes. Elles conduisent à des composés beaucoup plus réactifs.

#### *III.1.2.1 - Voie Citrate - Nitrate*

Dans cette voie, il est essentiel d'éviter toute précipitation de sels. Pechini *et coll.* [14] ont été les premiers à décrire un procédé dans lequel les ions métalliques sont complexés dans une solution aqueuse contenant un acide α-hydrocarboxylique, par exemple l'acide citrique. Les complexes formés sont souvent des "chélates". Les agents chélatants les plus courants sont les polyphosphates, les acides carboxyliques, les acides carboxyliques aminés, etc… Le ligand déplace certaines molécules de la sphère de coordination du métal pour établir des liaisons de coordination beaucoup plus stables. L'acide citrique, par exemple, de par sa fonction α-hydroxy, peut former des chélates avec des cycles à cinq atomes (Figure III.4).

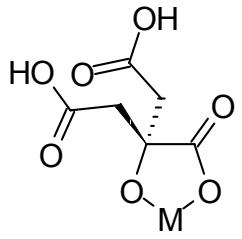



*Figure III.4 - Complexe métal citrate.*

Le processus mis en œuvre au cours de la synthèse par autocombustion se décompose en trois étapes :

- Obtention d'une solution aqueuse stable entre les nitrates et l'agent chélatant.
- Gélification de cette solution aqueuse par un réseau polymérique organique chimiquement indépendant des espèces minérales en solution (formation in situ d'un réseau tridimensionnel de polymère organique). Cette polymérisation engendre la formation d'une résine, après évaporation du solvant.
- Pyrolyse de la résine.

#### *III.1.2.2 - Procédé G.N.P.*

Plus récemment, Bates *et coll.* [15] ont développé un nouveau procédé de synthèse dit G.N.P. (Glycine Nitrate Process), où l'agent chélatant est un acide aminé : la glycine, $NH_2CH_2COOH$. Dans ce surfactant de type zwitterionique, les fonctions carboxyliques et amines sont localisées aux extrémités de la molécule. La glycine permet de former un complexe avec les cations métalliques et d'augmenter ainsi la solubilité des nitrates en évitant leur précipitation sélective au cours de l'évaporation. La glycine se comporte également comme réducteur vis à vis des ions nitrates dans l'étape ultérieure. Dans cette méthode, les nitrates sont la principale source d'oxydant assurant la combustion du surfactant.

L'optimisation des rapports carburant/comburant ou réducteur/oxydant est indispensable car elle permet d'élever au maximum la température de flamme et d'améliorer la réactivité et la cristallinité. Chich *et coll.* [16] ont montré que la température de flamme dépend étroitement du rapport molaire glycine/nitrate. Celle-çi atteint sa valeur maximale (environ 1700K) pour un rapport carburant/comburant égal à 0,552. Ce rapport correspond à une réaction d'autocombustion dont les produits de réaction gazeux sont $H_2O$, $CO_2$ et $N_2O$, sous atmosphère neutre.

### *III.1.3 - SYNTHESE DES PRECURSEURS $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$*

Le précurseur réactionnel recherché $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ ($\delta$=0,25) est obtenu par autocombustion soit par le procédé G.N.P., soit par voie citrate–nitrate (C.N.P.) que nous venons de décrire.

Les solutions aqueuses de nitrate de lanthane (2M), nitrate de strontium (2M) et nitrate de cobalt (2M) sont mélangées dans des proportions rigoureusement stœchiométriques. La glycine (ou l'acide citrique) est ensuite introduite de telle façon que le rapport molaire glycine/nitrate soit égal à deux tiers (ou que le rapport molaire acide citrique/nitrate soit égal à l'unité). Afin d'évaporer l'excès de solvant, le mélange est porté à 350K pendant une heure. Une gélification de la solution aqueuse conduit alors à la formation d'une résine.

Un chauffage ultérieur à 500K permet d'amorcer la réaction d'autocombustion. Le produit obtenu, amorphe, se présente sous forme de cendres. Après broyage, l'échantillon subit deux recuits successifs sous air à 1300K pendant 30 heures dans un four tubulaire. Un broyage est effectué entre les deux recuits, dans le cas du procédé G.N.P. Dans le cas de la voie C.N.P., cinq recuits sont nécessaires. Les poudres obtenues sont noires et très finement divisées (Figure III.5).

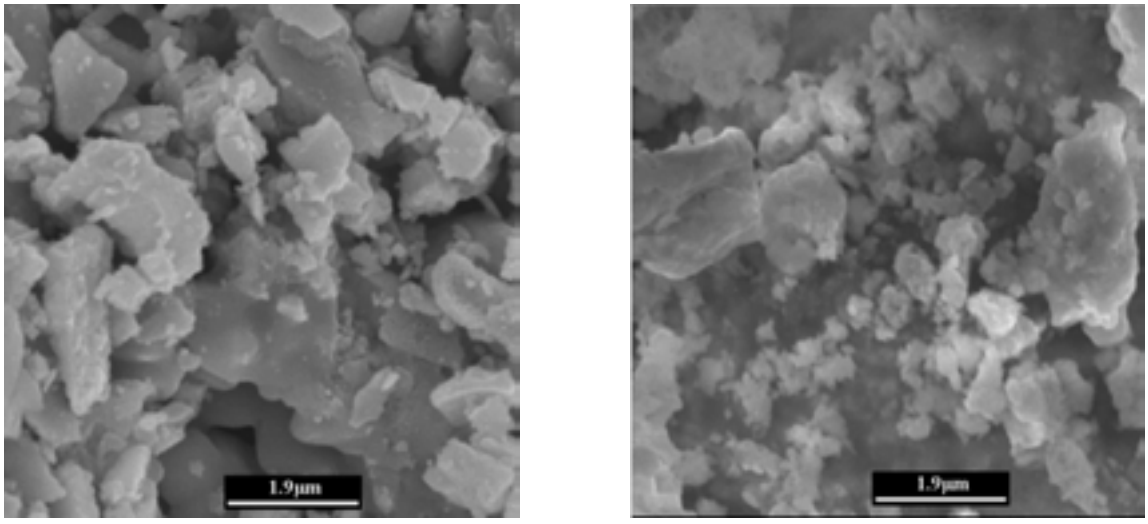



*Figure III.5 : Clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour des poudres synthétisées par C.N.P. (à gauche) et G.N.P. (à droite).*

Les précurseurs $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ peuvent également être synthétisés par voie solide classique, par réaction entre le carbonate $SrCO_3$ et les oxydes binaires $La_2O_3$ et $Co_3O_4$ dans des proportions stœchiométriques à des températures de réaction supérieures à 1500K.

Les conditions de préparation des précurseurs $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ par les voies C.N.P., G.N.P. et par la voie solide classique sont rassemblées dans le Tableau III-1.

| ***Réactifs de départ*** | ***Méthode*** | ***Traitement thermique*** | |
|---|---|---|---|
| | | ***$T_{palier}$*** | ***Durée*** |
| $Sr(NO_3)_2$ + $La(NO_3)_3.6H_2O$ + $Co(NO_3)_2.6H_2O$ | C.N.P. | 1300K | 5*40h |
| | G.N.P. | 1300K | 2*30h |
| $SrCO_3 + La_2O_3 + Co_3O_4$ | voie solide | 1500K | 72h |

*Tableau III-1 : Conditions de préparation des précurseurs $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$.*

La pureté des précurseurs obtenus est contrôlée par analyse radio-cristallographique. Les teneurs en lanthane, strontium et cobalt ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique (ICPAES) au Service Central d'Analyse du C.N.R.S. à Vernaison. Les résultats obtenus par les trois voies de synthèse sont en très bon accord avec les compositions attendues.

### *III.1.4 - SYNTHESE DE $TlSr_3LaCo_2O_{9-\delta}$*

Diverses conditions expérimentales ont été envisagées pour préparer $TlSr_3LaCo_2O_{9-\delta}$. Elles dérivent essentiellement de celles mentionnées dans la littérature pour la préparation des cuprates de thallium [17].

#### *III.1.4.1 - Synthèse directe par autocombustion*

Cette méthode consiste à utiliser un mélange des nitrates de thallium, de strontium, de lanthane et de cobalt. Des quantités calculées de $TlNO_3$ (Strem®, 99,5%), $Sr(NO_3)_2$ (Strem®, 99,9%), $La(NO_3)_3.6H_2O$ (Strem®, 99,9%), $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (Strem®, 99+%) sont dissoutes dans de l'acide nitrique dilué. La glycine (Aldrich®, 99+%) est finalement ajoutée.

Une lente évaporation, au terme de laquelle une autocombustion spontanée se produit, conduit à une poudre homogène très finement divisée et très réactive.

Après plusieurs recuits successifs, nous obtenons un mélange des phases Tl-1222 et Tl-1201, dans un rapport molaire, d'environ 1 : 1 (correspondant à un rapport molaire en cobalt de 2 : 1).

### *III.1.4.2 - Synthèse à partir d'un précurseur $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$*

Dans une deuxième série d'expériences, $Tl_2O_3$ (Aldrich®, 99,99%) et un précurseur suffisamment réactif de composition $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ sont utilisés comme produits de départ. Une méthode analogue à celle précédemment décrite par Coutanceau *et coll.* [18] permet d'obtenir la phase Tl-1201 de formule $TlSr_2CoO_5$ à partir de $Tl_2O_3$, $Sr_6Co_5O_{15}$ et SrO.

Des quantités stœchiométriques de $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ et $Tl_2O_3$ sont intiment mélangées et broyées sous atmosphère inerte. Le mélange obtenu est mis sous forme de pastilles. Un traitement thermique de quelques heures à 1160K est réalisé dans un tube d'or scellé.

Cependant, d'après l'examen des diffractogrammes de rayons X, la phase Tl-1222 obtenue coexiste avec des quantités non négligeables d'une phase de type Tl-1201 (20% en mole).

### *III.1.4.3 - Synthèse directe de $TlSr_3LaCo_2O_{8.67}$*

La voie de synthèse finalement adoptée consiste à utiliser comme produits de départ les oxydes binaires $Tl_2O_3$ (Aldrich®, 99,99%), SrO (Aldrich®, 99,9%), $La_2O_3$ (Aldrich®, 99,9%) préalablement décarbonaté à 1300K et $Co_3O_4$ (Strem®, 99,99%) recuit à 850K à l'air. Des quantités stœchiométriques de ces derniers sont finement broyées dans un mortier en agate, puis pressées sous forme de pastilles (Ø = 5mm) sous 1000MPa, pendant deux minutes. Ces étapes sont réalisées en boite sèche. Ensuite les pastilles sont alors placées dans un tube d'or.

La synthèse d'une phase intermédiaire, $TlSr_3LaCo_2O_{8.67}$ où le degré d'oxydation du cobalt est 2,67, est réalisée à partir des oxydes binaires mentionnés ci-dessus.

*Réaction III-1 :* $^1/_2\ Tl_2O_3 + 3\ SrO + {}^1/_2\ La_2O_3 + {}^2/_3\ Co_3O_4 \rightarrow TlSr_3LaCo_2{}^{2.67+}O_{8.67}$

L'observation des diffractogrammes de rayons X révèle la présence de moins de 2% en masse de $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$.

### *III.1.4.4 - Synthèse directe de $TlSr_3LaCo_2O_9$ en présence de $SrO_2$*

Nous avons envisagé d'obtenir une stœchiométrie en oxygène égale à 9 en réalisant la synthèse selon la réaction III-2.

*Réaction III-2 :* $^1/_2\ Tl_2O_3 + {}^8/_3\ SrO + {}^1/_3\ SrO_2 + {}^1/_2\ La_2O_3 + {}^2/_3\ Co_3O_4 \rightarrow TlSr_3LaCo_2{}^{3+}O_9$

La diffraction des rayons X (DRX) sur les poudres obtenues révèle la formation d'une phase Tl-1222 mais aussi d'une phase minoritaire Tl-1201. Les proportions relatives des deux phases évoluent d'une expérience à l'autre.

#### *III.1.4.5 - Synthèse directe de $TlSr_3LaCo_2O_9$ en présence de $Ag_2O$*

La décomposition de l'oxyde d'argent $Ag_2O$ (Fluka®, 98%) en argent métallique et oxygène permet de faire varier la pression partielle d'oxygène. $Ag_2O$ est placé dans un tube de quartz au-dessous du tube d'or dont l'extrémité est aplatie et non plus scellée. Le tube d'or contient le mélange réactionnel décrit par la réaction III-1. Le tube de quartz est lui-même scellé. L'ensemble est chauffé à 1160K pendant quelques heures puis trempé à température ambiante.

A l'issu de cette réaction, la phase Tl-1222 est obtenue, mais des quantités notables d'impuretés sont révélées par DRX. Il s'agit principalement de phases appartenant au système Sr-La-Co-O, comme $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4\pm\delta}$ et $La_xSr_{1-x}CoO_{3\pm\delta}$. De plus, des pertes de masse des échantillons ont été systématiquement observées et attribuées à la volatilité de $Tl_2O$.

#### *III.1.4.6 - Oxydation de $TlSr_3LaCo_2O_{8.67}$ en présence de $Ag_2O$*

Pour obtenir du cobalt III, nous avons cherché à oxyder la phase $TlSr_3LaCo_2O_{8.67}$ obtenue précédemment, sous une pression partielle d'oxygène contrôlée par décomposition de l'oxyde d'argent $Ag_2O$, à une température comprise entre 600 et 700K.

Des traitements d'une durée comprise entre une et six heures conduisent à la formation de quantités importantes d'une phase de type Tl-1201. Celle-ci est mise en évidence par DRX.

### *III.1.5 - CHOIX DES PARAMETRES PHYSIQUES*

Nous avons fait varier la température et la durée des traitements thermiques, les conditions de refroidissement et la pression partielle d'oxygène pour apprécier leur incidence sur la stœchiométrie des composés obtenus. Toutes les expériences décrites sont réalisées dans un tube de quartz scellé contenant lui-même le tube d'or scellé ou pincé (dans le cas de synthèse en présence d'oxyde d'argent) enfermant le mélange réactionnel. Les résultats et les conditions expérimentales sont rassemblés dans le Tableau III-2.

| *Méthode de synthèse :* **Réactifs de départ** | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Référence Echantillon* | *Vitesse* | *$T_{palier}$* | *Durée palier* | *Refroidis-sement* | *Produits obtenus* |
| ***Autocombustion G.N.P. :*** **$TlNO_3$ + $Sr(NO_3)_2$ + $La(NO_3)_3.6H_2O$ + $Co(NO_3)_2.6H_2O$** | | | | | | |
| | TL42 | 2K.min$^{-1}$ | 1220K | 2*310h | rapide | Tl-1222, Tl-1201 |
| ***Précurseurs $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ :*** **$Tl_2O_3$ + $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$** *(C.N.P. et G.N.P.)* | | | | | | |
| | TL11 TL31 | rapide | 1160K | 3h | rapide | Tl-1222, Tl-1201 |
| ***Oxydes binaires :*** **$Tl_2O_3$ + SrO + $La_2O_3$ + $Co_3O_4$** | | | | | | |
| | TL56 TL61 | rapide | 1160K | 3h | rapide | Tl-1222, $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ |
| | TL50 | 1K.min$^{-1}$ | 1160K | 3h | rapide | Tl-1222, Tl-1201, $Sr_{1-x}La_xCoO_{3-\delta}$ |
| | TL66 | rapide | 1160K | 3h | inertie du four | Tl-1222, $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$, $Sr_{1-x}La_xCoO_{3-\delta}$ |
| | TL67 | 1K.min$^{-1}$ | 1160K | 3h | inertie du four | Tl-1222, Tl-1201, $Sr_{1-x}La_xCoO_{3-\delta}$ |
| ***Oxydes binaires et $SrO_2$ :*** **$Tl_2O_3$ + SrO + $SrO_2$ + $La_2O_3$ + $Co_3O_4$** | | | | | | |
| | TL62 | rapide | 1160K | 3h | rapide | Tl-1222, Tl-1201, $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ |
| ***Oxydes binaires et $Ag_2O$ :*** **$Tl_2O_3$ + SrO + $La_2O_3$ + $Co_3O_4$ + $Ag_2O$** | | | | | | |
| | TL59 | rapide | 1160K | 3h | rapide | Tl-1222, $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$, Tl-1201, $Sr_{1-x}La_xCoO_{3-\delta}$ |
| | TL57 | 5K.min$^{-1}$ | 1160K | 3h | rapide | Tl-1222, $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$, Tl-1201, $Sr_4Tl_2O_7$ |
| ***Oxydation avec $Ag_2O$ :*** **$TlSr_3LaCo_2O_{8,67}$ + $Ag_2O$** | | | | | | |
| | TL601 | 2K.min$^{-1}$ | 700K | 1 à 6h | inertie four | Tl-1222, Tl-1201 |

*Tableau III-2 : Conditions de préparation de $TlSr_3LaCo_2O_{9-\delta}$.*

*Vitesse rapide* : le four est à la température de synthèse.

*Refroidissement rapide* : le produit est trempé à l'air.

Les différents produits obtenus lors des synthèses sont représentés sur le diagramme de phase pseudo-quaternaire de la Figure III.6.

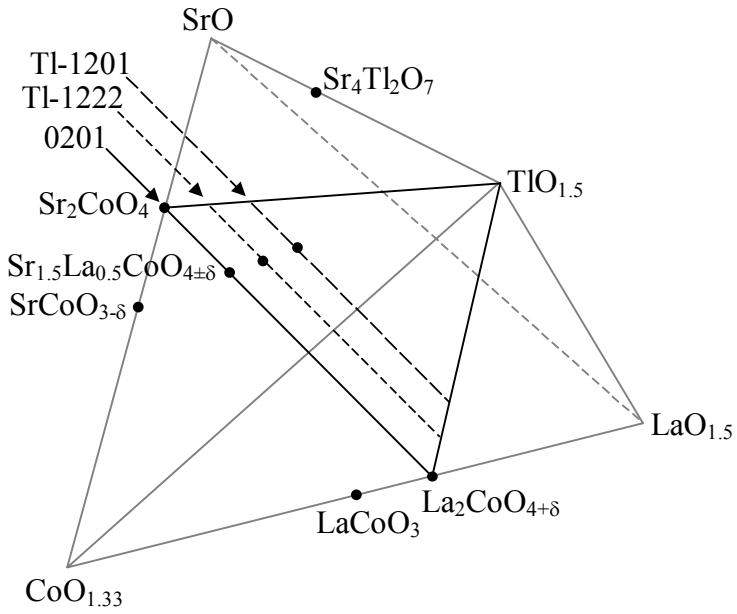



*Figure III.6 : Pseudo-diagramme de phase des oxydes SrO-$(La_2O_3)_{0.5}$-$(Tl_2O_3)_{0.5}$-$(Co_3O_4)_{0.33}$.*

Ce diagramme est un tétraèdre dont les sommets matérialisent les quatre oxydes binaires SrO, $(La_2O_3)_{0.5}$, $(Tl_2O_3)_{0.5}$ et $(Co_3O_4)_{0.33}$. Dans ces conditions, le degré d'oxydation du cobalt et la teneur en oxygène ne peuvent y être représentés.

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

- Des traitements thermiques courts à des températures comprises entre 1100K et 1250K, suivis d'un refroidissement rapide sont nécessaires pour minimiser la concentration en impuretés. En effet, une montée progressive en température entraîne une durée de réaction plus longue. Celle-ci favorise la décomposition de $Tl_2O_3$, la volatilisation de $Tl_2O$ et la formation d'impuretés, principalement de type perovskite « feuilletée ».
- Une augmentation de la pression partielle en oxygène facilite la formation d'une phase Tl-1201 au côté de la phase Tl-1222, lors des synthèses directes. La phase Tl-1201 paraît plus stable avec un degré d'oxydation du cobalt supérieur à 3 alors que la phase Tl-1222 semble mieux s'accommoder d'un degré d'oxydation inférieur à 3.
- Les pertes de masse dues à la décomposition de $Tl_2O_3$ s'accompagnent de la formation d'impuretés de type $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$, ce qui limite le déficit en thallium dans la phase Tl-1222 obtenue. Nous n'avons jamais observé l'apparition de phases de type misfit, ce que nous attribuons à la valeur élevée du rapport (Sr,La)/Co=2.

### *III.1.6 - DIFFERENTES COMPOSITIONS SYNTHETISEES*

Nous avons envisagé la synthèse de différentes compositions de phases Tl-1222, soit en modifiant le rapport strontium / lanthane, soit en substituant par des cations plus petits le strontium ou le lanthane. Ces synthèses ont été effectuées en tube d'or scellé porté à température (1160K), pendant trois heures. Les mélanges réactionnels sont des pastilles correspondant aux compositions recherchées (Tableau III-3).

| **Composition recherchée** | **Référence échantillon** | **Produits obtenus** |
|---|---|---|
| $TlSr_2La_2Co_2O_{9,17}$ | TL70 TL72 | Tl-1222, $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ |
| $TlSr_{2,4}La_{1,6}Co_2O_{8,97}$ | TL22 | Tl-1222, $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$, Tl-1201, $Sr_4Tl_2O_7$ |
| $TlSr_3LaCo_2O_{8,67}$ | TL56 TL61 | Tl-1222, $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ |
| $TlSr_3GdCo_2O_{8,67}$ | TG00 | Tl-1222 / Tl-1201 |
| $TlCa_3LaCo_2O_{8,67}$ | TC01 | Réactifs de départ |

*Tableau III-3 : Résultats obtenus pour différentes compositions de type Tl-1222.*

## III.2 - DETERMINATION DES COMPOSITIONS CHIMIQUES

Les pertes de masse observées lors de la synthèse, associées à l'appauvrissement du matériau en thallium, sont dues à la décomposition de $Tl_2O_3$ en $Tl_2O_{(g)}$ et $O_{2(g)}$ (cf. Equilibre III-5, §-III.1.1.1) apparaissant dès 1043K. Un déficit en thallium peut entraîner une oxydation du cobalt, selon par exemple la réaction III-3.

*Réaction III-3 :*

$$^1/_2\ Tl_2O_3 + 3\ SrO + {}^1/_2\ La_2O_3 + {}^2/_3\ Co_3O_4 \rightarrow Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2{}^{(2.67+\alpha)+}O_{8.67-0.5\alpha} + {}^\alpha/_2\ Tl_2O$$

Ainsi l'ajustement spontané du taux d'oxygène et le taux de lacune de thallium au cours de la synthèse nécessitent la détermination de la teneur des différents éléments présents dans le composé et de leur degré d'oxydation.

### *III.2.1 - ANALYSE CHIMIQUE*

L'analyse chimique des échantillons a été effectuée au Service Central d'Analyse (S.C.A.) du C.N.R.S. à Vernaison. Les teneurs en thallium, lanthane, strontium et cobalt ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique (ICPAES). Les résultats obtenus sur les produits de synthèse utilisant un précurseur (§-III.1.4.2) ou utilisant des oxydes binaires (§-III.1.4.3), de composition théorique $TlSr_3LaCo_2O_{9-\delta}$, sont répertoriés dans le Tableau III-4. La teneur en oxygène de l'échantillon TL56 (dosée par pyrolyse sous argon dans un four à induction couplé à un spectromètre infrarouge) a été évaluée à 8,8(3) pour une valeur nominale de 8,67.

| ***Méthode de synthèse*** | ***Ref. éch.*** | **Tl / Co** | | **Sr / Co** | | **La / Co** | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **exp.** | ***théor.*** | **exp.** | ***théor.*** | **exp.** | ***théor.*** |
| Précurseur $Sr_{2-x}La_xCoO_{4-\delta}$ | TL11 | 0,55(1) | *0,5* | 1,525(5) | *1,5* | 0,505(5) | *0,5* |
| Oxydes binaires ($m_{synthèse}$= 1,5g) | TL56 | 0,41(1) | *0,5* | 1,495(5) | *1,5* | 0,495(5) | *0,5* |
| Oxydes binaires ($m_{synthèse}$= 5g) | TL61 | 0,38(1) | *0,5* | 1,465(5) | *1,5* | 0,490(5) | *0,5* |

*Tableau III-4 : Résultats des analyses S.C.A. relatives à la phase $TlSr_3LaCo_2O_{9-\delta}$.*

Les échantillons dosés sont constitués d'une phase majoritaire Tl-1222 et d'une phase minoritaire Tl-1201 (TL11) ou 0201 (TL56 et TL61) (cf. Tableau III-2). Les résultats de cette analyse reflètent la composition globale du mélange et non la composition de la seule phase Tl-1222.

Les rapports cationiques obtenus sont en excellente adéquation avec les rapports attendus à l'exception du thallium. Ces résultats confirment la grande précision des méthodes de synthèse en ce qui concerne les rapports cationiques Sr/La/Co.

Dans le cas de l'utilisation d'un précurseur (échantillon TL11), l'excès de thallium ne correspond pas à une phase Tl-1222 excédentaire en thallium mais peut être interprété comme un mélange de phases constitué à 85% de Tl-1222 et 15% de Tl-1201 en rapport massique. La présence d'une phase Tl-1201 a été confirmée par DRX.

Au contraire, pour la synthèse à partir des oxydes binaires (TL56 et TL61), nous observons un défaut de thallium, $Tl_{0.8}$. Un taux de 0,8 correspondrait à une perte de masse de 5% des échantillons, ceci tend à montrer que l'analyse SCA sous-estime le taux de thallium puisque les pertes de masse observées sont inférieures à 2,5% soit un taux de thallium égal à

0,9. L'observation d'un déficit en thallium est conforme à celui déjà observé lors des travaux antérieurs sur les cuprates de thallium [19]. La DRX a montré l'existence d'une impureté de type 0201 dans nos échantillons. Nous pouvons interpréter le défaut de thallium comme un mélange de phases constitué à 98% de Tl-1222 dont le taux de thallium serait $Tl_{0.9}$ et 2% de 0201 en rapport massique.

### *III.2.2 - POLAROGRAPHIE A IMPULSIONS DIFFERENTIELLES*

La méthode polarographique permet une analyse qualitative et quantitative d'éléments en solution. L'analyse polarographique classique est basée sur le tracé de courbes intensité-potentiel sur une électrode à goutte de mercure tombante et plongeant dans la solution à analyser. Les courbes obtenues se présentent sous forme de « vagues » dont la hauteur est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive (courant de diffusion), le potentiel de demi-vague étant caractéristique de cette espèce.

L'analyse polarographique à impulsions différentielles utilise un balayage de potentiel au cours de l'analyse. Une impulsion de potentiel d'amplitude constante est appliquée de façon reproductible à chaque goutte.

Le taux de thallium a été déterminé par la méthode des ajouts dosés. Dans cette méthode, $C_1$ est la concentration de la solution à doser, et $V_1$ le volume prélevé. A cette concentration $C_1$ correspond un courant limite de diffusion $il_1$. Au volume initial $V_1$, nous ajoutons un volume $V_a$ ($V_a << V_1$) d'une solution de concentration connue $C_a$, contenant la même espèce active. La concentration de l'espèce active $C_2$ s'exprime selon la relation III-3 :

*Relation III-3 :*

$$C_2 = \frac{C_1 V_1 + C_a V_a}{V_1 + V_a}$$

A la concentration $C_2$ correspond un courant $il_2$ mesuré dans les mêmes conditions expérimentales. D'après la loi d'Ilkovic, nous pouvons écrire $il_1 = KC_1$ et $il_2 = KC_2$.
La relation III-4 permet de calculer la concentration inconnue $C_1$ :

*Relation III-4 :*

$$C_1 = \frac{C_a V_a}{V_1} \frac{il_1}{il_2 - il_1}$$

La polarographie permet le dosage du $Tl^+$ en le réduisant en $Tl^0$. Mais comme nos échantillons contiennent du $Tl^{3+}$, nous devons observer successivement la réduction de $Tl^{3+}$ en $Tl^+$, puis de $Tl^+$ en $Tl^0$. Afin de limiter les erreurs sur le dosage, nous avons utilisé une solution

étalon en $Tl^{3+}$ pour doser nos échantillons. Dans le Tableau III-5 sont rassemblés les résultats obtenus pour quelques échantillons.

| *Méthode de synthèse* | *Ref. éch.* | **Taux de Thallium** | | |
|---|---|---|---|---|
| | | **Pol.** | **S.C.A.** | ***Théor.*** |
| Oxydes binaires ($m_{synthèse}$= 1,5g) | TL56 | 0,94(2) | 0,81(1) | *1* |
| Oxydes binaires ($m_{synthèse}$= 5g) | TL61 | 0,90(2) | 0,77(1) | *1* |

*Tableau III-5 : Résultats de la polarographie par la méthode des ajouts dosés pour $TlSr_3LaCo_2O_{9-\delta}$, comparés aux résultats provenant du S.C.A.*

La polarographie donne des concentrations en $Tl^{3+}$ plus élevées que le S.C.A. Les résultats montrent les mêmes tendances, soit un défaut de thallium dans le produit de réaction selon la quantité de produit synthétisé pour une même méthode de synthèse. Toutefois ces méthodes ne permettent pas un dosage suffisamment précis du thallium dans nos échantillons.

### *III.2.3 - ANALYSE A LA MICROSONDE DE CASTAING*

Les phases $TlSr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ obtenues à partir des oxydes binaires ont été analysées à la microsonde automatisée SX100 (Cameca) du laboratoire d'analyse CeCaMA de l'Université Bordeaux 1, localisé à l'ICMCB.

#### *III.2.3.1 - Principe de la microsonde*

Un faisceau d'électrons fortement accélérés (la tension d'accélération est de 20kV) est focalisé sur l'échantillon. Le volume excité est de l'ordre de $1\mu m^3$. Le rayonnement X émergeant est analysé par trois spectromètres WDS et un EDS PGT afin d'identifier les éléments présents (analyse qualitative). Il est ensuite possible de quantifier ces informations en comparant les intensités des mêmes radiations émises par un échantillon standard (analyse quantitative). En analyse de routine, une concentration inférieure à 100ppm (0,01%) d'un élément mineur peut être détectée ; l'incertitude relative sur les teneurs en éléments majeurs est inférieure à 1%.

### *III.2.3.2 - Préparation des échantillons*

Nos échantillons ne pouvant pas être frittés sans subir une évolution de composition (cf. §-III.2.4.2.), nous les avons seulement pastillés pour obtenir une meilleure surface d'analyse.

Les standards utilisés pour l'analyse du thallium, du strontium, du lanthane et du cobalt sont respectivement $Tl_2O_3$, SrFCl, $La_2CuO_4$ et $Co^0$. Les raies d'émissions sélectionnées sont les raies $M_\alpha$ pour le thallium, $L_\alpha$ pour le strontium, et pour le lanthane, enfin $K_\alpha$ pour le cobalt.

### *III.2.3.3 - Résultats obtenus pour les phases Tl-1222*

Nous avons effectué des profils de concentrations en réalisant une mesure tous les microns sur une longueur de 70µm sur différentes zones de nos échantillons. Les compositions moyennes obtenues sont les suivantes :

TL56 : $Tl_{0.90(2)}Sr_{3.02(2)}La_{0.99(2)}Co_2O_x$ (300 µm observés)

TL61 : $Tl_{0.87(2)}Sr_{2.97(2)}La_{0.98(2)}Co_2O_x$ (300 µm observés)

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs théoriques attendues.

Cette analyse a aussi permis de confirmer la présence d'une phase 0201 de composition ≈ $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$. Les grains de la phase 0201 sont facilement identifiables : en réalisant une topographie en thallium de notre échantillon, les zones exemptes de thallium se distinguent très bien du reste de l'échantillon riche en thallium.

Sur un plan qualitatif, les analyses obtenues à la microsonde de Castaing sur les échantillons TL56 et TL61 sont en parfait accord, aux incertitudes de mesure près, avec les analyses chimiques effectuées à Vernaison (SCA), en particulier pour les rapports Sr/Co et La/Co.

### *III.2.4 - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DE $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$*

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées à l'aide d'une microbalance Setaram® mtb 10-8 sous différents gaz sur divers échantillons préparés à partir des oxydes binaires (cf. §-III.1.4.3).

### *III.2.4.1 - ATG sous Ar/$H_2$*

Le degré d'oxydation du cobalt et le taux de thallium des composés $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ peuvent être déterminés en réalisant une ATG sous atmosphère réductrice (5% $H_2$ dilué dans l'argon). La réaction de réduction est la suivante :

*Réaction III-4 :*

$$Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCoO_{9-\delta} + (4,5-\delta)\ H_2 \rightarrow (1-\alpha)\ Tl^0_{(l)} + 3\ SrO + {}^1/_2\ La_2O_3 + 2\ Co^0 + (4,5-\delta)\ H_2O_{(g)}$$

Pour interpréter les réactions de réduction intervenant dans la réaction III-4, les ATG réductrices de $Co_3O_4$ et $Tl_2O_3$ ont été effectuées dans les mêmes conditions (de 300 à 1250K avec une vitesse de 0,5K.min$^{-1}$). Les résultats sont présentés sur la Figure III.7.

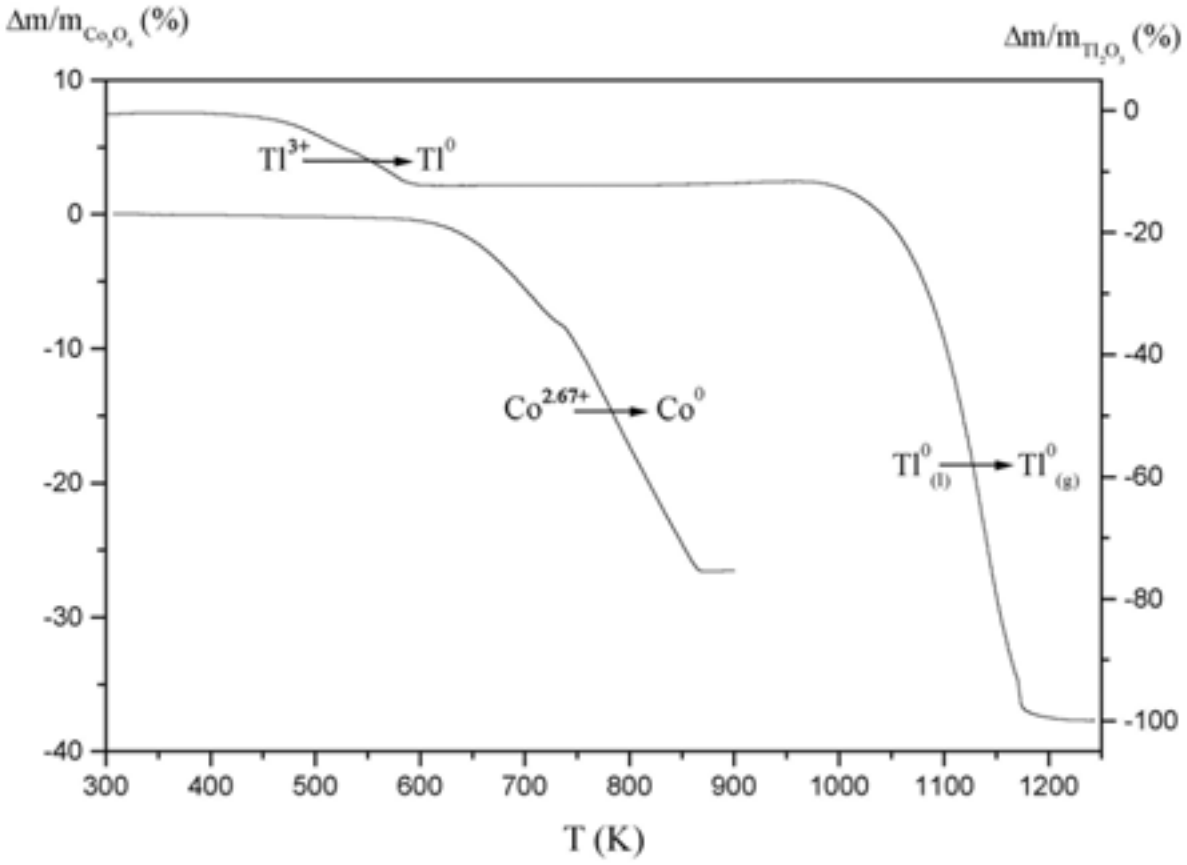



*Figure III.7 : ATG sous atmosphère réductrice de $Tl_2O_3$ et $Co_3O_4$*

La réduction de $Co^{2.67+}$ en $Co^0$ se produit entre 650 et 850K.

L' ATG de $Tl_2O_3$ correspond à deux pertes de masse séparées par un palier. La première entre 420 et 570K correspond à la réduction du thallium trivalent en thallium métal. La seconde perte de masse correspond à la volatilisation du thallium liquide. En effet, la température de

fusion du thallium métal est de 577K. A T = 1000K, sa pression de vapeur saturante est de 17Pa et croît rapidement avec la température pour atteindre 105Pa à 1100K. L'ATG étant réalisée sous courant gazeux, le système n'est jamais à l'équilibre, c'est la raison pour laquelle nous observons la volatilisation complète du thallium métal entre 1000 et 1200K.

La Figure III.8 représente l'ATG réalisée, sous atmosphère réductrice, de l'échantillon TL56.

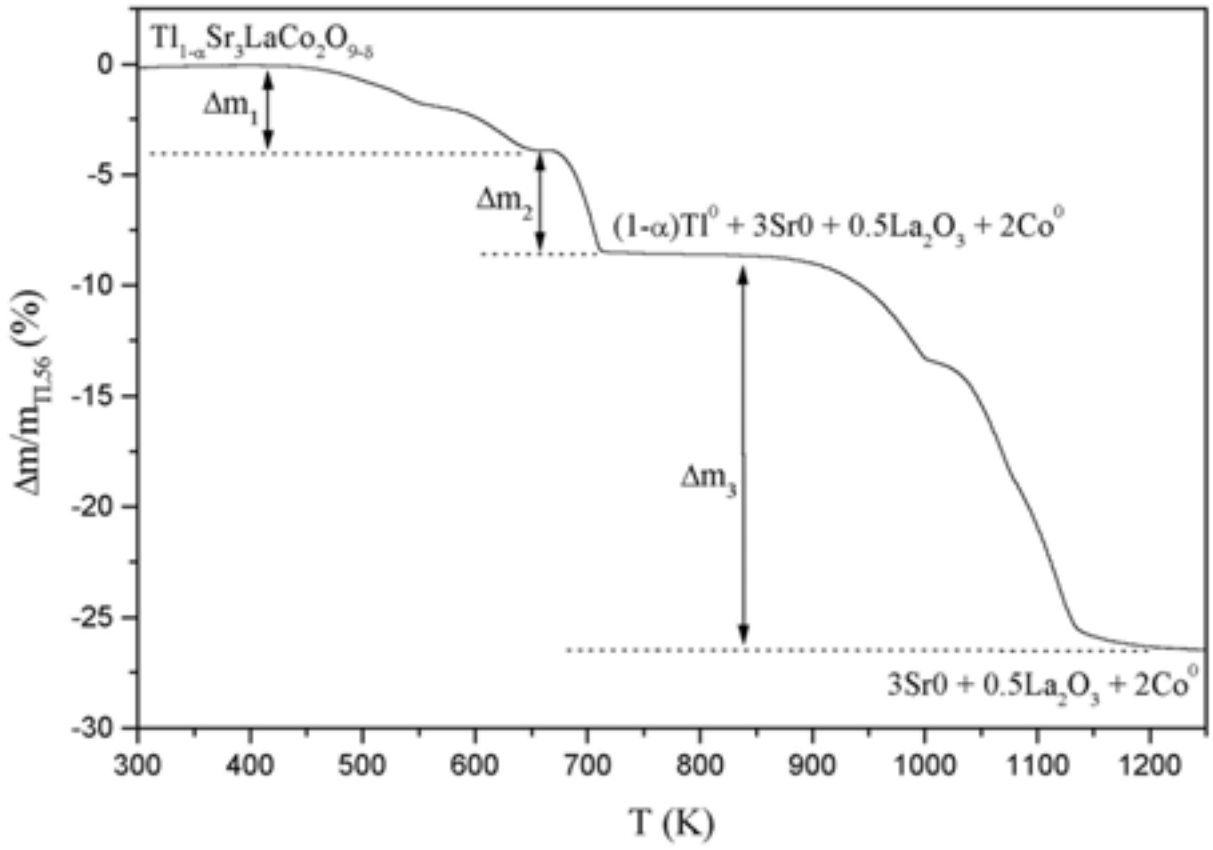



*Figure III.8 : ATG sous atmosphère réductrice de TL56.*

Nous observons une première perte de masse $\Delta m_1$ entre 450 et 650K attribuée à la réduction du thallium. Une deuxième perte de masse $\Delta m_2$ vers 700K semble coïncider avec la réduction du cobalt. Enfin, la troisième perte de masse $\Delta m_3$ de 900 à 1200K correspond à la volatilisation du thallium métal. Nous obtenons une valeur de $\Delta m_3$ très inférieure à la valeur attendue par suite sans doute de phénomènes d'enrobage du métal par les oxydes. Nous avons donc déterminé le taux global en oxygène à partir de $\Delta m_1$ et $\Delta m_2$, la valeur obtenue est 8,96. Le degré d'oxydation du cobalt est voisin de 2,43+. Cette valeur très inférieure à la valeur

théorique (2,67) indique que $\Delta m_1$ ne correspond pas exclusivement à la seule réduction du thallium trivalent, mais également à un début de réduction partielle du cobalt.

L'ATG réductrice de TL56 ne nous permet pas de définir la composition réelle. Nous pouvons cependant proposer une composition maximale en oxygène : $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{8.96}$. En effet, $\Delta m_1$ peut aussi englober la désorption d'impuretés adsorbées telles que $H_2O$ et $CO_2$. Nous avons alors envisagé de réaliser une ATG de TL56 sous air puis sous atmosphère réductrice.

### *III.2.4.2 - ATG sous air puis Ar/H₂*

Une ATG d'un échantillon $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ a été effectuée sous air jusqu'à 1250K (Figure III.9). L'échantillon désorbe d'abord de faibles quantités de $H_2O$ et $CO_2$ jusqu'à 400K, puis une perte de masse progressive est observée jusqu'à 600K ($\Delta m_1 \sim 0,7\%$), attribuée à une décomposition partielle de l'échantillon associée, elle-même à un départ d'oxygène.

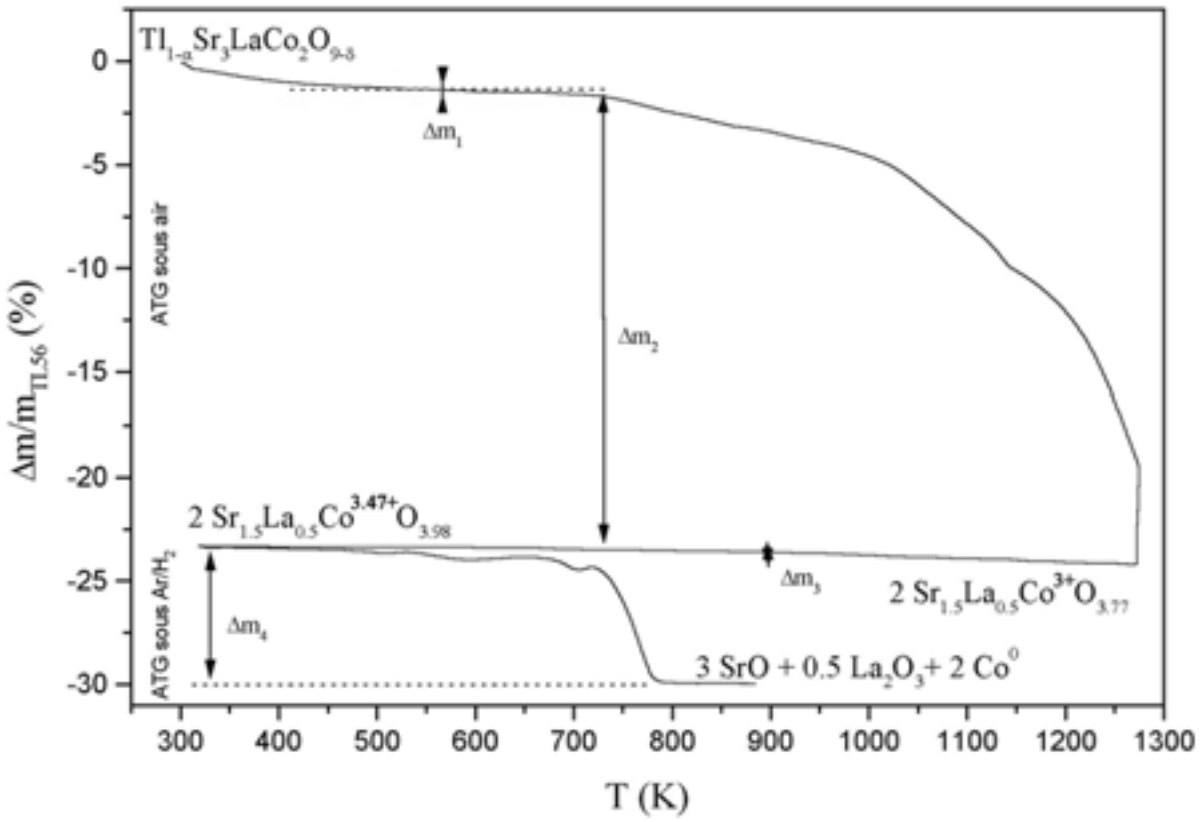



*Figure III.9 : ATG sous air puis sous Ar/H₂ de TL56,*
*avec mise en évidence des phases intermédiaires obtenues.*

A partir de 750K et jusqu'à 1250K, la perte de masse observée $\Delta m_2$ est de 22,4% ; elle correspond à la formation d'un résidu de composition $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-y}$ par départ total du thallium. L'analyse radiocristallographique montre que ce résidu est une phase de type 0201. La perte de masse $\Delta m_2$ peut être déconvoluée en trois étapes successives : de 750 à 1000K, de 1000 à 1140K et de 1140 à 1250K. Ces pertes intermédiaires pourraient correspondre à un départ des plans TlO de la structure, avec formation de phases intermédiaires (cf. §-IV.5).

Au cours du refroidissement jusqu'à température ambiante, la masse du résidu $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-y}$ tend à augmenter ($\Delta m_3$ de 0,8%), ce qui correspond à une oxydation du cobalt conduisant à un composé de formule $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\gamma}$ (avec $\gamma < y$). Une ATG sous atmosphère réductrice ($Ar/H_2$ 5%) a permis de suivre la réduction de ce nouveau résidu $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\gamma}$ selon la réaction III-5.

*Réaction III-5 :* $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\gamma} + (1{,}75-\gamma)\ H_2 \rightarrow 1{,}5\ SrO + {}^1/_4\ La_2O_3 + Co^0 + (1{,}75-\gamma)\ H_2O_{(g)}$

La perte de masse $\Delta m_4$ (6,6%) permet de déterminer $\gamma$ ($\gamma$=0,02) et donc de connaître l'état d'oxydation du cobalt avant réduction. Ensuite, $\Delta m_3$ permet de calculer le degré d'oxydation du cobalt dans $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-y}$ à 1273K (y=0,23).

### *III.2.5 - ENCADREMENT DU TAUX DE THALLIUM ET DU TAUX D'OXYGENE DANS $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ PAR ATG*

Nous n'avons pas pu déterminer directement la composition de la phase Tl-1222 obtenue. Il est toutefois possible, à partir des résultats de l'ATG et des conditions de synthèse en tube scellé, de déterminer un domaine de composition relativement étroit auquel cette phase doit appartenir. Par voie de conséquence, ceci nous permettra de borner le degré d'oxydation du cobalt entre deux valeurs extrêmes. Cette démarche est en fait possible parce que la perte de masse observée au cours de la décomposition sous air est principalement due à la perte de thallium.

La réaction de synthèse (cf. Réaction III-1), tient compte de la présence de $\alpha$ lacunes de thallium dans la phase Tl-1222 et de celle de x% en masse d'une impureté. Elle peut s'écrire :

*Réaction III-6 :*

$$1/2\ Tl_2O_3 + 3SrO + 1/2\ La_2O_3 + 2/3\ Co_3O_4$$

$$\downarrow$$

$$(1-x)\ Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta} + x\ Sr_3LaCo_2O_{8-\varepsilon} + [x+\alpha(1-x)]\ Tl_{[Au]} + [-0{,}33+\delta(1-x)+x+\varepsilon x]/2\ O_2$$

La réaction de décomposition mise en œuvre lors de l'ATG, s'écrit :

*Réaction III-7 :*

$$(1\text{-}x)\ Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta} + x\ Sr_3LaCo_2O_{8-\varepsilon} \rightarrow Sr_3LaCo_2O_{8-y} + (1\text{-}x)(1\text{-}\alpha)\ Tl + [(1\text{-}x)(1\text{-}\delta)\text{-}\varepsilon x+y)]/2\ O_2$$

La variation de masse relative est donnée par :

*Relation III-5 :*

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{204{,}37(1-x)(1-\alpha)+16[(1-x)(1-\delta)-\varepsilon x+y]}{(1-x)(868{,}00-204{,}37\alpha-16\delta)+x(647{,}63-16\varepsilon)}$$

La variable y est déterminée grâce à une deuxième ATG sous courant d'argon contenant 5% d'hydrogène qui conduit à une composition globale : $Co/SrO/La_2O_3$. Nous obtenons y = 0,23.

L'analyse radiocristallographique donne x = 0,02. Il reste donc trois inconnues à déterminer.

Pour encadrer α et δ nous formulerons les 2 hypothèses suivantes :

*Hypothèse 1 :*

Pour trouver la valeur minimale de δ nous considérons que : (i) dans les conditions de synthèse en tube scellé, il ne peut y avoir d'apport d'oxygène au-delà de la quantité contenue dans les produits de départ et que (ii) la totalité de cet oxygène se retrouve dans les produits de réaction. Dans ces conditions, nous pouvons écrire que le coefficient de l'oxygène dans le membre de droite de la réaction III-6 est nul. (Nous pouvons, par exemple, supposer que du thallium métallique migre dans le tube d'or). Nous obtenons alors : $\delta_{min} = (0{,}33\text{-}\varepsilon x\text{-}x)/(1\text{-}x)$.

Comme nous avons trouvé, à l'air y=0,23 et comme la pression d'oxygène dans le tube d'or est certainement supérieure à la $p(O_2)$ dans l'atmosphère d'argon sous laquelle le tube est scellé, ε sera inférieure à 0,5 [20]. Ceci conduit à une valeur de $\delta_{min} = 0{,}31$.

*Hypothèse 2 :*

Nous admettons qu'*en tube scellé* il ne peut y avoir un abaissement significatif du degré d'oxydation *moyen* du cobalt en dessous de sa valeur dans le mélange réactionnel. Ceci revient à considérer que $[x+(1\text{-}x)\alpha]/2$ moles de $Tl_2O_3$ ne réagissent pas. Ainsi, dans le second membre de la réaction III-6, le coefficient de l'oxygène est il égal à 1,5 fois celui du thallium :

$$-0{,}33+\delta(1\text{-}x)+x+\varepsilon x = 1{,}5[x+\alpha(1\text{-}x)]$$

d'où : $\delta_{max} = (0{,}33+0{,}5x\text{-}\varepsilon x)/(1\text{-}x)+1{,}5\alpha$.

En prenant comme précédemment x = 0,02 et en prenant ε=0 : $\delta_{max} = 0{,}35+1{,}5\alpha$.

L'ATG sous air fournit la valeur : $\Delta m/m = \Delta m_1 + \Delta m_2 = 0,231$, d'où :

Dans *l'hypothèse 1* : y = 0,23, x = 0,02, $\varepsilon_1 = 0,50$, $\delta_1 = 0,31$

la relation III-5 donne : $\alpha_1 = (1,072-4,288\Delta_m)/(1-\Delta_m)$.

Il en résulte $\alpha_1 = 0,106$ soit un degré d'oxydation du cobalt : $do_1 = 2,85$.

Dans *l'hypothèse 2* : y = 0,23, x = 0,02, $\varepsilon_2 = 0$, $\delta_2 = 0,35+1,5\alpha_2$

la relation III-5 donne : $\alpha_2=(0,9569-3,8342\Delta_m)/(1-\Delta_m)$.

Ce qui conduit à $\alpha_2 = 0,093$, $\delta_2 = 0,49$ et $do_2 = 2,65$.

Ainsi, dans la suite de ce mémoire nous attribuerons à la phase Tl-1222, la formule : $Tl_{0.90 \pm 0.07}Sr_3LaCo_2O_{8.60 \mp 0.09}$, avec un degré d'oxydation du cobalt de $2,75 \mp 0,10$.

Nous n'oublierons pas cependant, qu'en toute rigueur, nous n'avons pas démontré ce résultat : il correspond à la composition moyenne d'un domaine auquel la composition réelle appartient. Cette remarque s'applique évidemment à la valeur proposée pour le degré d'oxydation du cobalt.

## III.3 - CONCLUSION

Pour déterminer les conditions de synthèse de la phase Tl-1222, nous avons fait le point sur les conditions d'équilibre thermodynamique des oxydes binaires du thallium. Ceci nous a amené à la conclusion qu'il fallait opérer en enceinte close, dont le choix du matériau pour réaliser les tubes scellés s'est avéré difficile. Néanmoins, malgré certains inconvénients (solubilité du thallium et faibles propriétés mécaniques à température élevée), l'or s'impose puisque le platine forme plusieurs alliages avec le thallium.

Parmi les nombreuses méthodes de préparation mises en œuvre : autocombustion, utilisation de composés intermédiaires, les réactions classiques d'oxydes binaires en phase solide sont celles qui ont conduit aux produits les plus purs. Cependant, ils contiennent une faible quantité de phase 0201.

De nombreuses méthodes d'analyse chimique ont été utilisées, en particulier dans le but de préciser le déficit de thallium qui est habituel dans ces familles d'oxydes. Finalement des mesures d'ATG sous air puis sous atmosphère réductrice ont permis d'encadrer la composition de la phase Tl-1222 obtenue : $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*


[1] R. Beyers, S.S. Parkin, V.Y. Lee, A.I. Nazzal, R. Sovoy, G. Gorman, T.C. Huang, S. La Placa,
*Appl. Phys. Lett.* 1988, **53**(5), 432

[2] I.K. Gopalakrishnan, J.V. Yakhmi, R.M. Iyer,
*Physica C* 1991, **175**, 183

[3] H.C. Ku, M.F. Tai, J.B. Shi, M.J. Shieh, S.N. Hsu, G.H. Hwang, D.C. Ling, T.J. Watson, T.Y. Lin,
Jpn. J. Appl. Phys. 1989, **28**, L923

[4] W.L. Holstein,
*J. Phys. Chem.* 1993, **97**, 4224

[5] D. Cubicciotti, F.J. Keneshea,
*J. Phys. Chem.* 1967, **71**, 808

[6] T.L. Aselage, E.L. Venturini, S.B. Van Deusen,
*J. Appl. Phys.* 1994, **75**, 1023

[7] H. Okamoto, T.B. Massalski,
*« Phase Diagrams of Binary Gold Alloys »,*
Ed ASM International, Metals Park, OH, 1987, 311

[8] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak,
*« Binary Alloy Phase Diagrams »*, 2nd ed.,
Ed ASM International, Metals Park, OH, 1990, 3143

[9] C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, S. Li, M. Greaney, S. Fine, J. Potenza, M. Greenblatt,
*Mat. Res. Bull.* 1991, **26**, 123

[10] M. Coutanceau, J.P. Doumerc, M. Chambon, J.C. Grenier,
*C.R. Acad. Sci. Paris IIb* 1995, **320**, 531

[11] Von R.V. Schenck, Hk. Müller-Buschbaum,
*Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973, **396**, 113

[12] V. Caignaert, M. Hervieu, F. Goutenoire, B. Raveau,
*J. Solid State Chem.* 1995, **116**, 2; 321

[13] P. Boullay, B. Domenguès, M. Hervieu, D. Groult, B. Raveau,
*Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1482

[14] M. Pechini,
*« Method of preparing lead alkaline-earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor »,*
US Patent 3.330.697, 1967

[15] J.L. Bates, L.A. Chick, W.L. Weber,
*Solid State Ionics* 1992, **52**, 235

[16] L.A. Chich, L.R. Pederson, G.D. Maupin, L.E. Thomas, G.J. Exarhos,
*Materials Letters* 1993, **18**, 89

[17] E. Ruckenstein, N.L. Wu,
*« Synthesis of Tl-Based High-Tc superconductive Oxides »*,
Ed A.M. Hermann, J.V. Yakhmi 1993, 119

[18] M. Coutanceau, J.P. Doumerc, J.C. Grenier, P. Maestro, M. Pouchard, T. Seguelong,
*C.R. Acad. Sci. Paris IIb* 1995, **320**, 675

[19] E. Ohshima, M. Kikuchi, F. Izumi, K. Hiraga, T. Oku, S. Nakajima, N. Ohnishi, Y. Morii, S. Funahashi, Y. Syono,
*Physica C* 1994, **221**, 261

[20] T.R.S. Prasanna, A. Navrotsky,
*J. Solid State Chem.* 1994, **112**, 192

## CHAPITRE IV

# Etude cristallographique de $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$

# CHAPITRE IV
# ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$

Ce chapitre est consacré à la caractérisation structurale des phases $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ et $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ entre 300 et 1300K. Nous déterminerons à l'aide de la diffraction des rayons X la structure cristalline de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$. Nous suivrons ensuite, l'évolution structurale des paramètres de cette phase en fonction de la température de traitement et du taux thallium ($0,9 < 1-\alpha < 0$).

Enfin, nous terminerons ce chapitre par une brève étude de la phase 0201 obtenue par décomposition thermique de la phase Tl-1222.

## IV.1 - ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION DE $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ A 300K

Une étude MET a été réalisée à l'aide d'un microscope Jeol 2000 FX équipé d'un porte-échantillon à double inclinaison. La microscopie électronique à haute résolution est une technique particulièrement bien adaptée à l'analyse des défauts locaux (intercroissance, faute d'empilement) dans les matériaux de structure bidimensionnelle.

La Figure IV.1 présente des clichés de diffraction électronique enregistrés à température ambiante, dont les axes de zone sont respectivement [010], $[\bar{1}10]$ et $[\bar{1}20]$. Ils ont été obtenus par rotations successives autour de l'axe **c***, facilement identifiable. Ils mettent en évidence des taches de diffraction qui peuvent être indexées avec une maille quadratique dont les paramètres de maille : a = 3,78Å et c = 30,3Å sont en accord avec ceux déterminés par DRX (cf. §-IV.2.2). Aucune tache supplémentaire n'est observée.

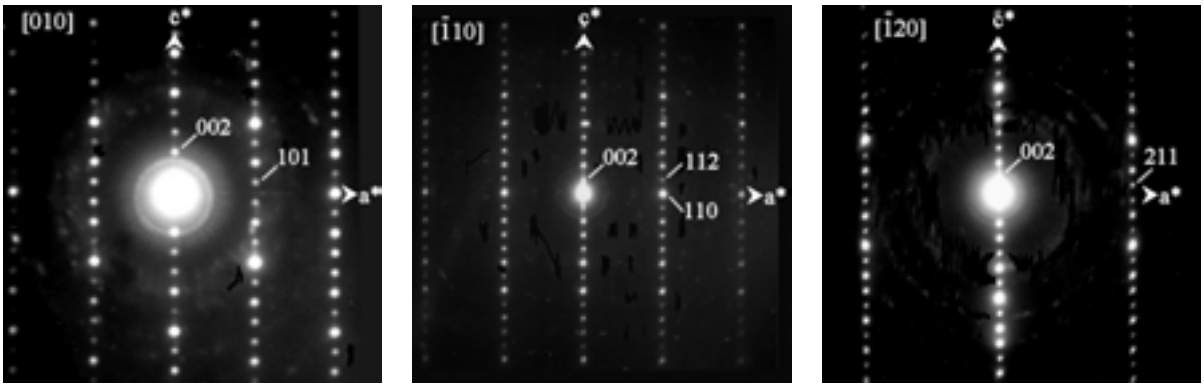



*Figure IV.1 : Clichés de diffraction électronique obtenus à 300K d'un cristallite de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$.*

Les conditions d'existence (h+k+l=2n) confirment la maille centrée ; elles sont cohérentes avec le groupe d'espace I4/mmm habituellement annoncé pour tous les composés isostructuraux [1]. L'ensemble des clichés a permis de construire le réseau réciproque représenté sur la Figure IV.2.

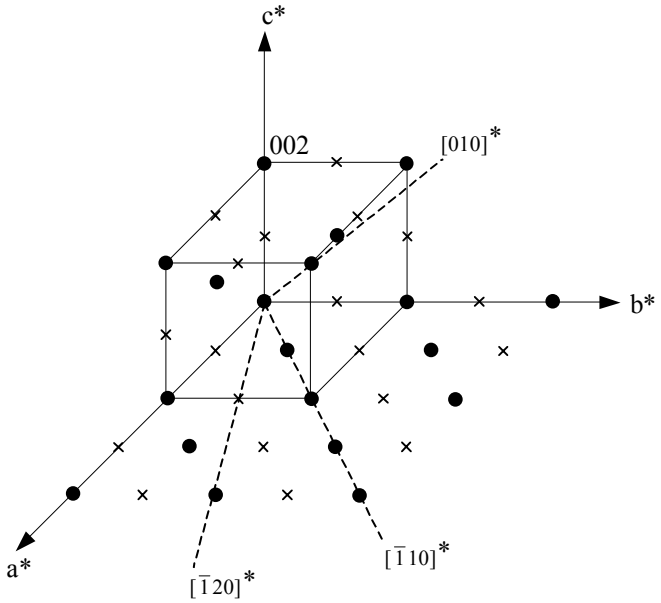



*Figure IV.2 : Réseau réciproque construit à partir des différents plans réciproques observés.*

Aucune traînée n'est observée sur les clichés de diffraction électronique et l'image haute résolution correspondant au plan (**a**,**c**) présentée à la Figure IV.3, montre l'absence de tout défaut étendu.

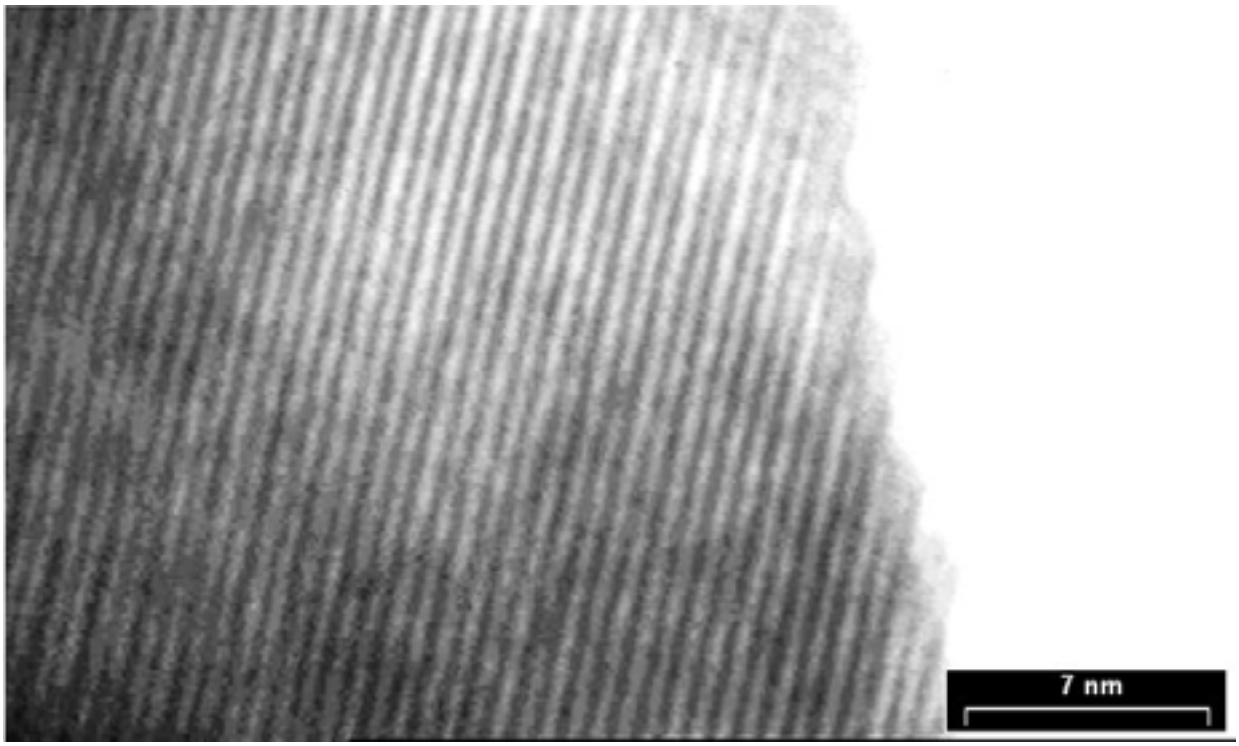



*Figure IV.3 : Image haute résolution obtenue à partir du plan d'axe de zone [010].*

## IV.2 - DIFFRACTION DES RAYONS X DE TL-1222 A 300K

### *IV.2.1 - CONDITIONS D'ENREGISTREMENT*

Le diffractogramme des rayons X de la phase Tl-1222 à 300K a été enregistré à l'aide d'un diffractomètre Philips de type PW1710 en géométrie Bragg-Bretano utilisant le rayonnement $K_\alpha$ d'une anticathode de cuivre.

| | ***300K*** |
|---|---|
| Longueur d'onde (Å) | $CuK_{\alpha 1}$, $\lambda$ = 1,5406<br>$CuK_{\alpha 2}$, $\lambda$ = 1,5444 |
| Echantillon | poudre tamisée à 20µm |
| Domaine angulaire 2θ (°) | 5-110 |
| Pas d'enregistrement (°) | 0,02 |
| Durée d'enregistrement | 500 s (par °) |

*Tableau IV-1 : Conditions d'enregistrement du diagramme de diffraction de la phase $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ (échantillon TL56) à 300K.*

Afin de limiter une orientation préférentielle de nos échantillons, prévisible à cause de la forte anisotropie de leur structure, des précautions particulières ont été prises pour déposer la poudre sur le porte échantillon en la tamisant et en « nivellant » la surface de l'échantillon à l'aide d'une lame de rasoir sans l'écraser.

Les conditions d'enregistrement du diffractogramme des rayons X sont répertoriées dans le Tableau IV-1.

### *IV.2.2 - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DE $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ A 300K*

Les affinements structuraux ont été réalisés à l'aide du programme Fullprof [2]. La procédure « profile matching » a permis d'indexer les diffractogrammes et de déterminer les paramètres de maille pour les différentes phases présentes dans notre échantillon. La méthode de Rietveld [3] a ensuite permis d'affiner les paramètres structuraux et de profil de raies simultanément.

L'examen du diffractogramme de la phase $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ indique la présence d'une phase parasite. Il s'agit de la phase de type Ruddlesden-Popper de formule $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$ de symétrie quadratique. L'étude cristallographique de cette phase fera l'objet du paragraphe IV.6.

Conjointement à l'affinement structural de la phase $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$, nous avons tenu compte de la présence de la phase 0201 en utilisant les données structurales présentées dans le paragraphe IV.6.2 et en affinant ses paramètres de maille.

L'affinement structural de la phase $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ a conduit aux paramètres de maille présentés dans le Tableau IV-2. Les facteurs de reliabilité correspondant sont rassemblés dans le Tableau IV-3. La valeur de $\chi^2$ obtenue est satisfaisante.

La masse volumique de la phase Tl-1222 (calculée à partir du volume de la maille) est $\rho_{calculée} = 6{,}436(3) g.cm^{-3}$. Une mesure de masse volumique par poussée hydrostatique a été effectuée à l'aide d'un appareillage développé au Laboratoire de Chimie du Solide par Rabardel *et coll.* [4]. La valeur expérimentale ainsi obtenue de $6{,}455(2) g.cm^{-3}$ confirme le taux faible de l'impureté 0201.

| | |
|---|---|
| Phase principale $Tl_{0,9}Sr_3LaCo_2O_{8,6}$ | |
| Groupe d'espace | I4/mmm |
| a (Å) | 3,7878(1) |
| c (Å) | 30,3004(10) |
| V ($Å^3$) | 434,74(2) |
| Z | 2 |
| $\rho_{calculée}$ ($g.cm^{-3}$) | 6,436(3) |
| nombre de réflexions calculées | 276 |
| Phase parasite $Sr_{1,5}La_{0,5}CoO_4$ | |
| Groupe d'espace | I4/mmm |
| a (Å) | 3,7950(2) |
| c (Å) | 12,4811(8) |
| V ($Å^3$) | 179,76(2) |
| Z | 2 |
| $\rho_{calculée}$ ($g.cm^{-3}$) | 5,988(3) |

*Tableau IV-2 : Paramètres de maille des phases $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ et $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$.*

| | |
|---|---|
| $R_{Bragg}$ (%) | 8,4 |
| $R_{wP}$ (%) | 17,9 |
| $R_P$ (%) | 13,1 |
| $R_{exp}$ (%) | 9,4 |
| $\chi^2$ | 3,7 |

*Tableau IV-3 : Facteurs de reliabilité.*

Les diagrammes expérimentaux et calculés relatifs à la phase $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ ainsi que leur différence sont présentés sur la Figure IV.4. Les barres représentent la position des réflexions possibles dans le groupe d'espace I4/mmm pour la phase Tl-1222 et la phase 0201 parasite.

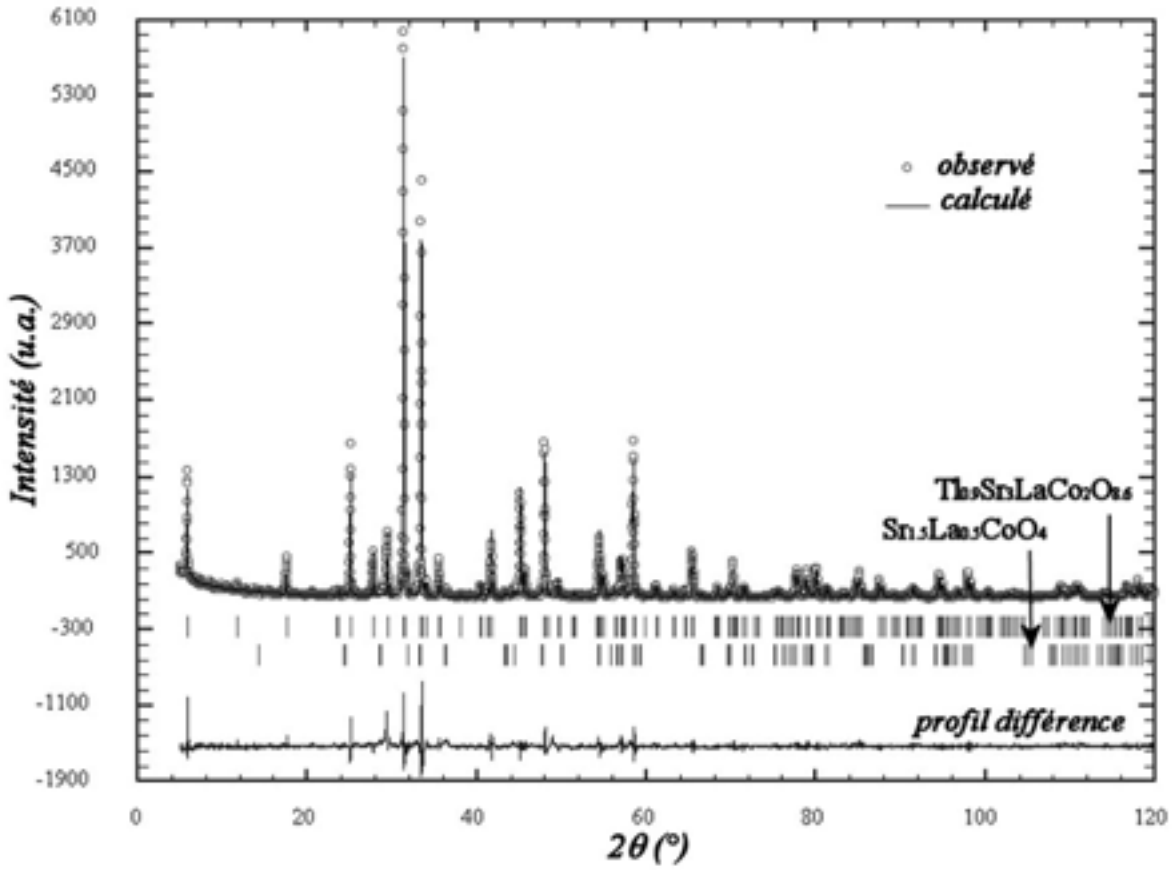



*Figure IV.4 : Diffractogrammes expérimental, calculé et différence de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ et $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$.*

Le modèle structural de départ est basé sur la structure de $TlBa_{2-x}La_{2+x}Cu_2O_9$ [1] de groupe d'espace I4/mmm dans lequel le thallium est en position 2a (0, 0, 0) ; le cobalt en 4e (0, 0, z) z ≈ 0,15 ; le mélange strontium / lanthane en site 4e (½, ½, z) z ≈ 0,08, La/Sr(1) ; et en site 4e (½, ½, z) z ≈ 0,2, La/Sr(2). Les atomes d'oxygène sont situés en 2b (½, ½, 0) O(1) ; 4e (0, 0, z) z ≈ 0,07, O(2) ; 8g (½, 0, z) z ≈ 0,15, O(3) ; et 4e (0,0,z) z ≈ 0,2, O(4). Les taux d'occupation des deux sites La/Sr sont fixés à 1:3 au début de l'affinement.

Les paramètres atomiques, les facteurs d'agitation thermiques, les taux d'occupation sont rassemblés dans le Tableau IV-4.

Au début de l'affinement, tous les atomes sont placés dans leur site en pleine occupation, seuls les paramètres globaux sont libres tels que les paramètres de fond continu, les coefficients de profil des raies et les paramètres de maille. Les facteurs isotropes de température sont pris en compte individuellement après affinement des positions atomiques.

| Atomes | Site | x | y | z | B ($Å^2$) | Taux d'occupation |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tl | 2a | 0 | 0 | 0 | 1,68(10) | 0,9 |
| Sr(1) | 4e | 0,5 | 0,5 | 0,0845(1) | 0,14(8) | 0,775 |
| La(1) | 4e | 0,5 | 0,5 | 0,0845(1) | 0,14(8) | 0,225 |
| Sr(2) | 4e | 0,5 | 0,5 | 0,2043(1) | 0,27(8) | 0,725 |
| La(2) | 4e | 0,5 | 0,5 | 0,2043(1) | 0,27(8) | 0,275 |
| Co | 4e | 0 | 0 | 0,1464(3) | 0,22(11) | 1 |
| O(1) | 2b | 0,5 | 0,5 | 0 | 1,44(9) | 0,8 |
| O(2) | 4e | 0 | 0 | 0,0753(11) | 2,19(7) | 0,9 |
| O(3) | 8g | 0,5 | 0 | 0,1415(8) | 1,37(4) | 1 |
| O(4) | 4e | 0 | 0 | 0,2129(11) | 1,65(7) | 1 |

*Tableau IV-4 : Paramètres atomiques de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ issus de l'affinement Rietveld.*

Le facteur d'agitation thermique du thallium atteignant une valeur anormalement élevée, son taux d'occupation est libéré pour permettre d'introduire des lacunes. Ce taux est progressivement affiné jusqu'à une valeur de 0,90 avec un facteur d'agitation thermique acceptable. L'occupation à 90% du site du thallium est en excellent accord avec les valeurs obtenues par les différentes analyses chimiques (cf. §-III.2).

Les facteurs d'agitation thermique des atomes occupant un même type de site sont fixés à une valeur commune, et le rapport atomique La/Sr global est fixé à 1/3 en accord avec l'analyse chimique. Le rapport La/Sr est ensuite affiné pour chacun des sites La/Sr(1) et La/Sr(2) en conservant le même rapport global. Nous observons alors une diminution du lanthane du site La/Sr(1) compensée par une augmentation dans le site La/Sr(2).

Les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène O(1) situés dans les plans de thallium et O(2) apicaux partagés avec l'octaèdre du cobalt sont anormalement élevés, ce qui suggère que le déficit d'oxygène, induit par les conditions de synthèse, affecte essentiellement les sites O(1) et O(2). La distribution des lacunes entre les deux sites et les facteurs d'agitation thermiques étant étroitement corrélées, il n'a pas été possible de les affiner simultanément. C'est pourquoi, nous avons affiné les taux d'occupation des atomes O(1) et O(2) en fixant à la même valeur les facteurs d'agitation thermique des quatre atomes d'oxygène. Ensuite, nous avons imposé l'occupation des sites O(1) et O(2) ce qui aboutit à une réduction significative des facteurs d'agitation thermique correspondants.

Dans cette étude par DRX de l'échantillon Tl-1222 brut, nous avons considéré qu'il n'existait qu'un seul site pour le cobalt. Cependant, les analyses des échantillons ont révélé la présence de 10% de lacunes de thallium et une sous-stœchiométrie en oxygène (4,5% de lacunes). Si nous considérons que les lacunes d'oxygène sont liées à celles de thallium, la composition d'une lacune est $(TlO_4)^{5-}$. Les affinements structuraux (cf. §-IV.2.2) semblent indiquer que les lacunes d'oxygène se répartissent dans l'octaèdre $TlO_6$ en 2 lacunes d'oxygène équatoriales (O(2)) et 2 lacunes d'oxygène apicales (O(1)). Les atomes de cobalt, premiers voisins d'une telle lacune, ne sont plus dans une coordinence [VI] mais [V], puisque les atomes d'oxygène O(1) apicaux sont communs aux octaèdres du thallium et du cobalt. L'existence d'un tel site n'a pas pu être mise en évidence par DRX : la distribution statistique des lacunes de thallium n'a pas créé de surstructure permettant de prendre en compte ces défauts locaux.

Nous n'avons pas évoqué l'hypothèse d'une occupation des lacunes de thallium par le cobalt, $Tl_{1-x}Co_xSr_3LaCo_2O_9$, comme cela est observé dans certains cuprates [5, 6]. Cependant, compte tenu de la composition globale de notre échantillon, une telle hypothèse implique la formation de quantités non négligeables d'oxyde de strontium SrO et de lanthane $La_2O_3$, or l'analyse par diffraction des rayons X n'a pas révélé la présence de ces deux oxydes ou de leur forme hydratée ou carbonatée. De plus les analyses effectuées avec la microsonde de Castaing n'ont pas mis en évidence la présence de ces deux oxydes dans notre échantillon.

### *IV.2.3 - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE DE $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ A 300K*

La structure obtenue après l'affinement est présentée sur la Figure IV.5.

Comme nous l'avons précédemment mentionné dans le chapitre II (cf. §-II.1.4.4), la structure de la phase $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ peut être décrite sur la base de feuillets constitués de deux couches perovskite empilées selon **c,** avec un décalage (**a**+**b**)/2 [1 1 0]. Ces feuillets de type $K_2NiF_4$ (ou 0201) sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'atomes de thallium situés dans des plans TlO en côte z = ½ (qui contiennent un miroir). Compte tenu de l'axe d'ordre 4, le site du thallium est un octaèdre de symétrie $D_{4h}$. Celui du cobalt est un octaèdre de symétrie $C_{4v}$.

Les distances thallium-oxygène (2,678Å) et cobalt-oxygène équatoriales (1,902Å) sont plus grandes (1%) que celles rencontrées dans la phase HT de $TlSr_2CoO_5$ (2,651Å et 1,875Å) [7]. Les distances apicales Tl-O sont beaucoup plus longues dans Tl-1222 (2,316Å) que dans

Tl-1201 (2,048Å) ce qui va de pair avec des distances Co-O concurrentielles plus courtes dans Tl-1222 (2,158Å) que dans $TlSr_2CoO_5$ HT (2,346Å).

Les valeurs des distances interatomiques montrent que le cobalt se situe dans un octaèdre allongé : $\frac{d_{Co-O(2)} + d_{Co-O(4)}}{2\, d_{Co-O(3)}} = 1{,}092 > 1$. Cet allongement est naturellement associé à une distance Tl-O(1) assez courte, donnant naissance à un environnement qu'affectionne particulièrement le thallium. De telles valeurs sont en effet fréquemment rencontrées dans les cuprates de thallium [8], dans les ferrites de thallium, et dans les nickelates de thallium. Elles favorisent la formation de sites distordus pour l'élément de transition situé dans les plans perovskite. Ainsi une coordinence octaédrique déformée de type [5+1] est observée dans $TlSr_3Fe_2O_8$ [9] ou dans $TlSr_4Fe_2O_9$ [10] et plus récemment dans $TlSr_{1.4}La_{2.6}Ni_2O_9$ [11].

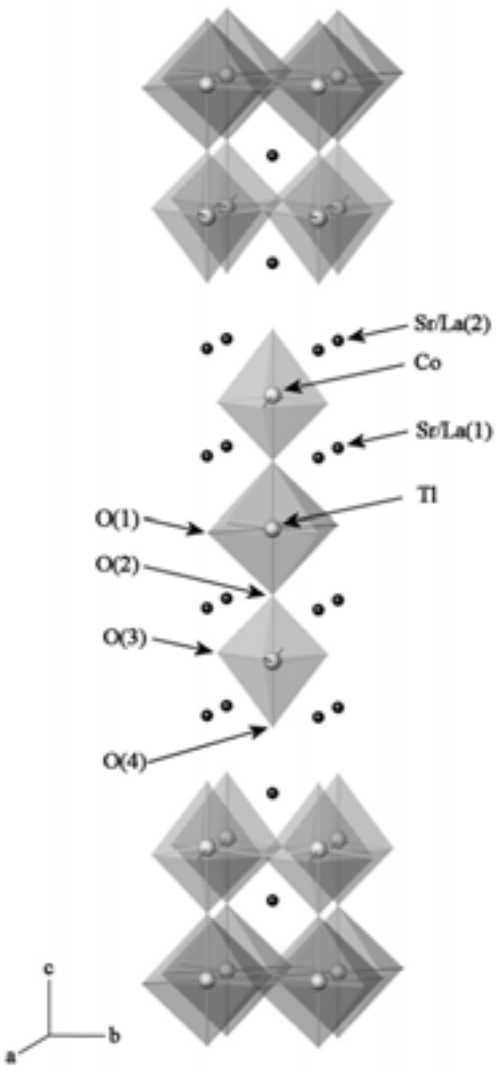



*Figure IV.5 : Structure affinée de la phase $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ à 300K.*

Signalons que le déplacement du thallium vers une position plus générale (x, x, 0) n'améliore pas les résultats des affinements, contrairement à ce qui est observé dans les cuprates et les nickelates [12].

La Figure IV.6 montre la distorsion de l'octaèdre du cobalt et l'environnement anionique du strontium et du lanthane en coordinence [IX]. Les distances cation-oxygène et les angles O-Co-O sont reportés dans le Tableau IV-5. Nous remarquons que le cobalt n'est pas situé dans le plan des atomes d'oxygène O(3), mais au-dessus, ce qui correspond à des angles O(3)-Co-O(3) inférieurs à 180°.

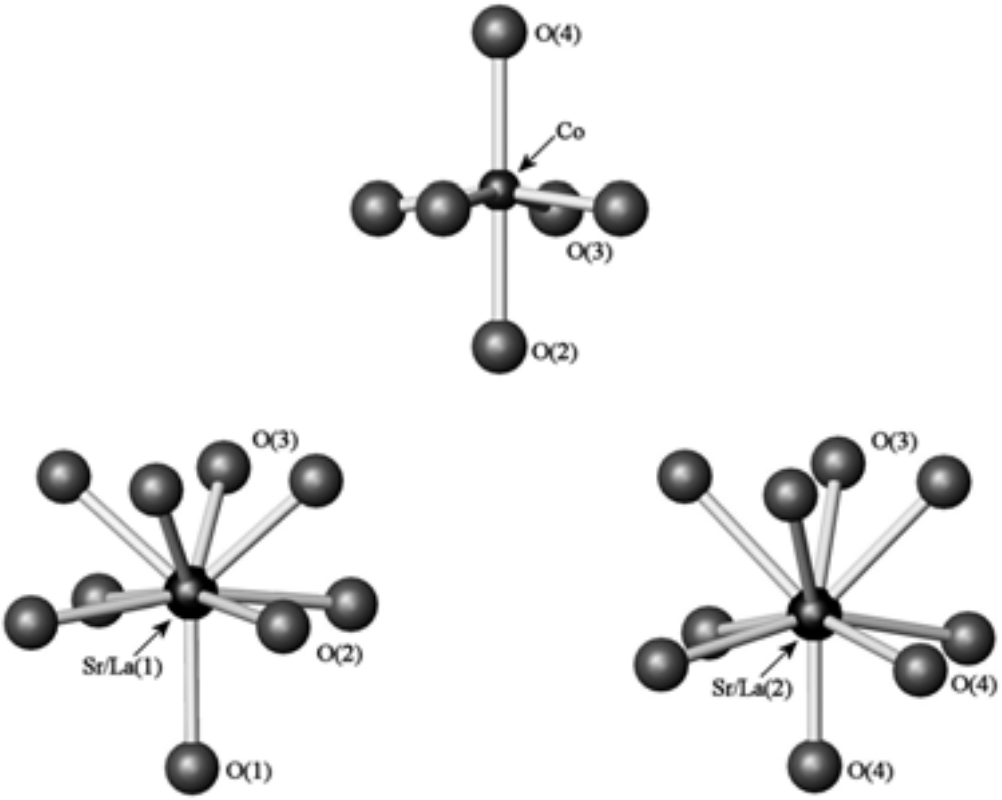



*Figure IV.6 : Environnements anioniques du cobalt et du strontium/lanthane dans la phase $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ à 300K.*

| *Environnement anionique du thallium (coordinence VI)* | |
|---|---|
| Tl-O(1) x 4 | 2,6784(2) Å |
| Tl-O(2) x 2 | 2,316(44) Å |
| *Environnement anionique du cobalt (coordinence VI)* | |
| Co-O(2) x 1 | 2,158(45) Å |
| Co-O(3) x 4 | 1,902(3) Å |
| Co-O(4) x 1 | 1,997(38) Å |
| O(2)-Co-O(3) x 4 | 84,8(1,8)° |
| O(3)-Co-O(3) x 2 | 169,5(1)° |
| O(3)-Co-O(4) x 4 | 95,2(1,8)° |

| *Environnement anionique du strontium/lanthane en site 1 (coordinence IX)* | |
|---|---|
| Sr/La(1)-O(1) x 1 | 2,561(4) Å |
| Sr/La(1)-O(2) x 4 | 2,689(4) Å |
| Sr/La(1)-O(3) x 4 | 2,572(18) Å |
| *Environnement anionique du strontium/lanthane en site 2 (coordinence IX)* | |
| Sr/La(2)-O(3) x 4 | 2,679(20) Å |
| Sr/La(2)-O(4) x 4 | 2,693(4) Å |
| Sr/La(2)-O(4) x 1 | 2,483(38) Å |

*Tableau IV-5 : Distances cation-oxygène et angles O-Co-O dans la phase $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ à 300K.*

## IV.3 - ETUDE PAR DRX DE $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ DE 300 A 675K

### *IV.3.1 - CONDITIONS D'ENREGISTREMENT*

Nous avons suivi l'évolution des paramètres de maille de la phase Tl-1222 entre 300K et 675K. Il s'agissait d'étudier le domaine de température où des pertes de masse très faibles ont été observées lors de l'ATG sous air (cf. §-III-2.4.2). Le domaine de température compris entre 423K et 573K a été étudié, par pas de 15K.

Les diffractogrammes de la phase Tl-1222 ont été enregistrés de 300K (Tl-1222 brute) à 675K (Tl-1222 recuite), à l'aide d'un diffractomètre Philips de type X'Pert MPD en géométrie Bragg-Bretano, utilisant le rayonnement $K_\alpha$ d'une anticathode de cuivre. La température de la chambre de diffraction est contrôlée par un régulateur de modèle Anton Paar HTK16, celui-ci permet de travailler jusqu'à une température élevée (T ~ 1800K).

Les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le Tableau IV-6.

| | ***300 à 675K*** |
|---|---|
| Longueur d'onde (Å) | $CuK_{\alpha 1}$, λ = 1,5406<br>$CuK_{\alpha 2}$, λ = 1,5444 |
| Echantillon | poudre tamisée à 20µm |
| Domaine angulaire 2θ (°) | 21,01-60,99 |
| Pas d'enregistrement (°) | 0,02 |
| Durée d'enregistrement | 500 s (par °) |

*Tableau IV-6 : Conditions d'enregistrement des diffractogrammes de la phase Tl-1222 obtenus entre 300 et 675K.*

### *IV.3.2 - EVOLUTION DES PARAMETRES EN FONCTION DE T*

Le programme WinPlotr [13] a permis de positionner les principales raies de diffraction et de déterminer leurs intensités. Dans la gamme angulaire observée, nous avons utilisé 12 raies. Le programme DicVol [14] permet ensuite d'indexer les différentes raies et de déduire les paramètres de maille. La maille obtenue est quadratique et l'évolution des paramètres **a** et **c** est représentée sur la Figure IV.7.

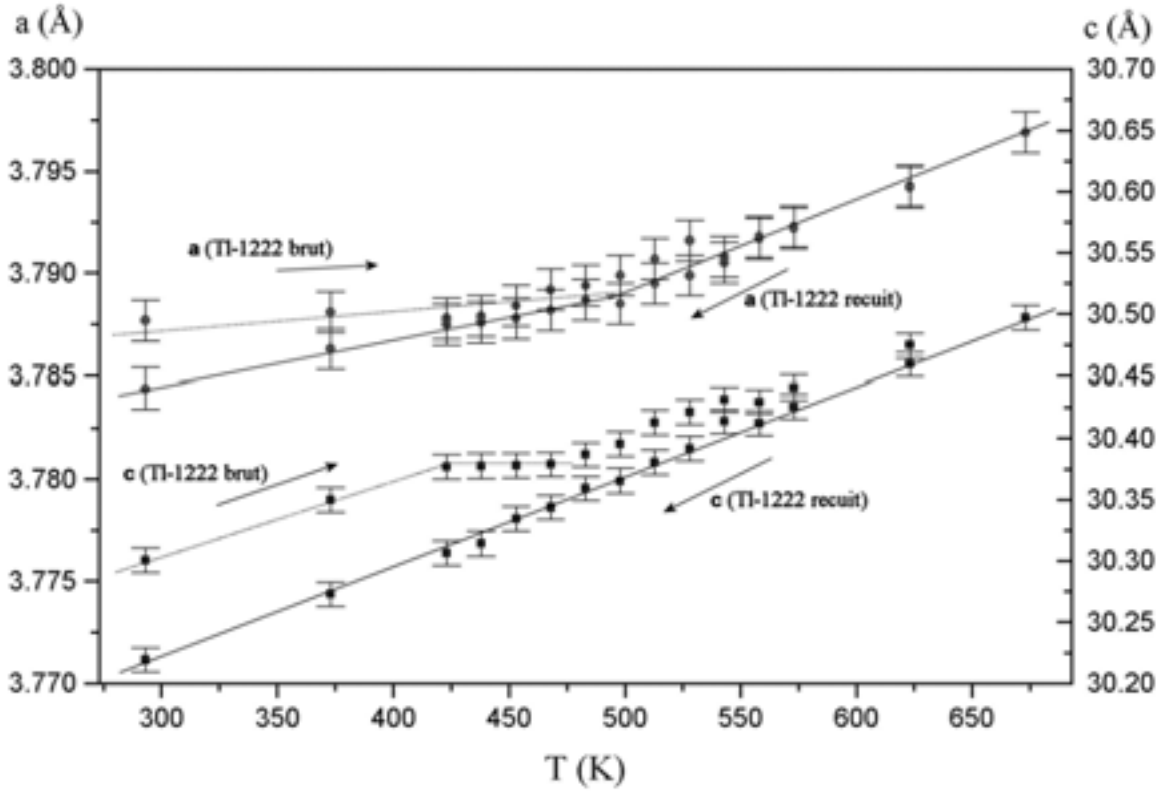



*Figure IV.7 : Evolution des paramètres de maille **a** et **c** de la phase Tl-1222 entre 300 et 675K.*

Nous constatons que les paramètres de maille augmentent avec la température, plus rapidement au-dessus de 475K. Nous remarquons qu'après refroidissement les paramètres de maille sont plus petits qu'avant traitement thermique. Les différentes valeurs des paramètres **a** et **c** sont rassemblées dans le Tableau IV-7. Ces variations vers un état thermodynamiquement plus stable suggèrent l'existence d'une évolution irréversible aux environs de 500K.

| | **Tl-1222 brut** | | **Tl-1222 recuit** |
|---|---|---|---|
| | ***300K*** | ***675K*** | ***300K*** |
| **a (Å)** | 3,788(1) | 3,797(1) | 3,784(1) |
| **c (Å)** | 30,30(1) | 30,50(1) | 30,22(1) |

*Tableau IV-7 : Paramètres de maille **a** et **c** à 300, 675 et 300K*

Cette évolution irréversible a aussi été détectée par des mesures de chaleur spécifique. Une faible anomalie exothermique et irréversible dans la variation de $C_p$ en fonction de la température est en effet observée entre 475 et 525K.

## IV.4 - ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE PAR DRX DE $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$

### *IV.4.1 - CONDITIONS D'ENREGISTREMENT*

Dans le chapitre III, nous avons déterminé les taux de thallium dans la phase Tl-1222 brute par ATG. La DRX du produit, obtenu à 1300K sous air, montre qu'il s'agit d'un composé de type 0201. Il nous a semblé intéressant d'étudier la décomposition de la phase Tl-1222 brute vers la phase 0201. Pour cela, la décomposition est suivie par ATG, ce qui nous permet de connaître le taux de thallium présent dans l'échantillon à une température donnée. Finalement la DRX est réalisée sur l'échantillon.

Cette étude a été effectuée sur l'échantillon TL56 de composition $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$. Les températures et les taux de thallium correspondants sont présentés sur la Figure IV.8. Ces derniers ont été choisis de façon à avoir une variation importante d'un échantillon à l'autre. Les conditions d'enregistrement des différents diffractogrammes sont identiques à celles présentées dans le paragraphe IV.2.1.

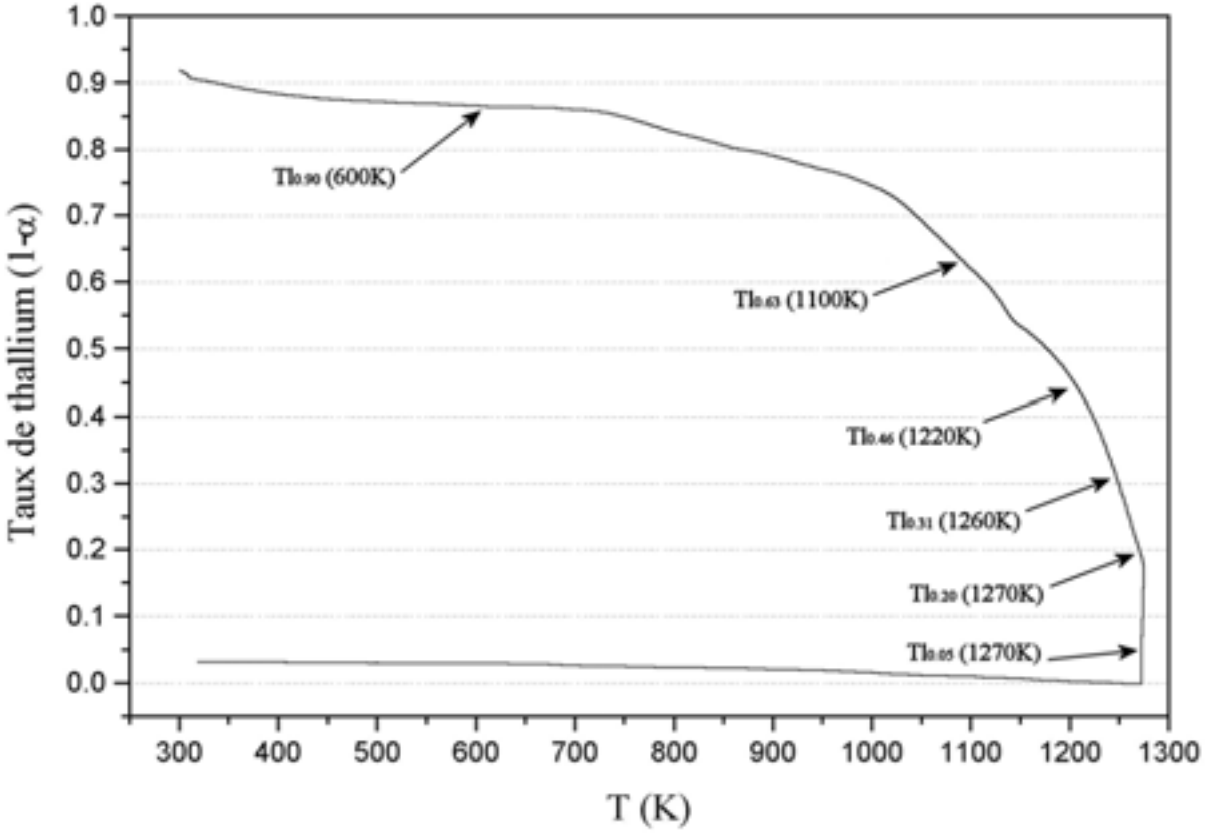



*Figure IV.8 : Taux de thallium et température de traitement pour les différents échantillons étudiées par DRX.*

### *IV.4.2 - EVOLUTION DE LA DECOMPOSITION DE TL-1222 VERS 0201*

Sur la Figure IV.9 sont rassemblés les diffractogrammes des produits correspondant aux taux de thallium étudiés (Figure IV.8). Ceux-ci ont été calculés à partir de la perte de masse mesurée par ATG, selon une méthodologie analogue à celle décrite au paragraphe III.2.5.

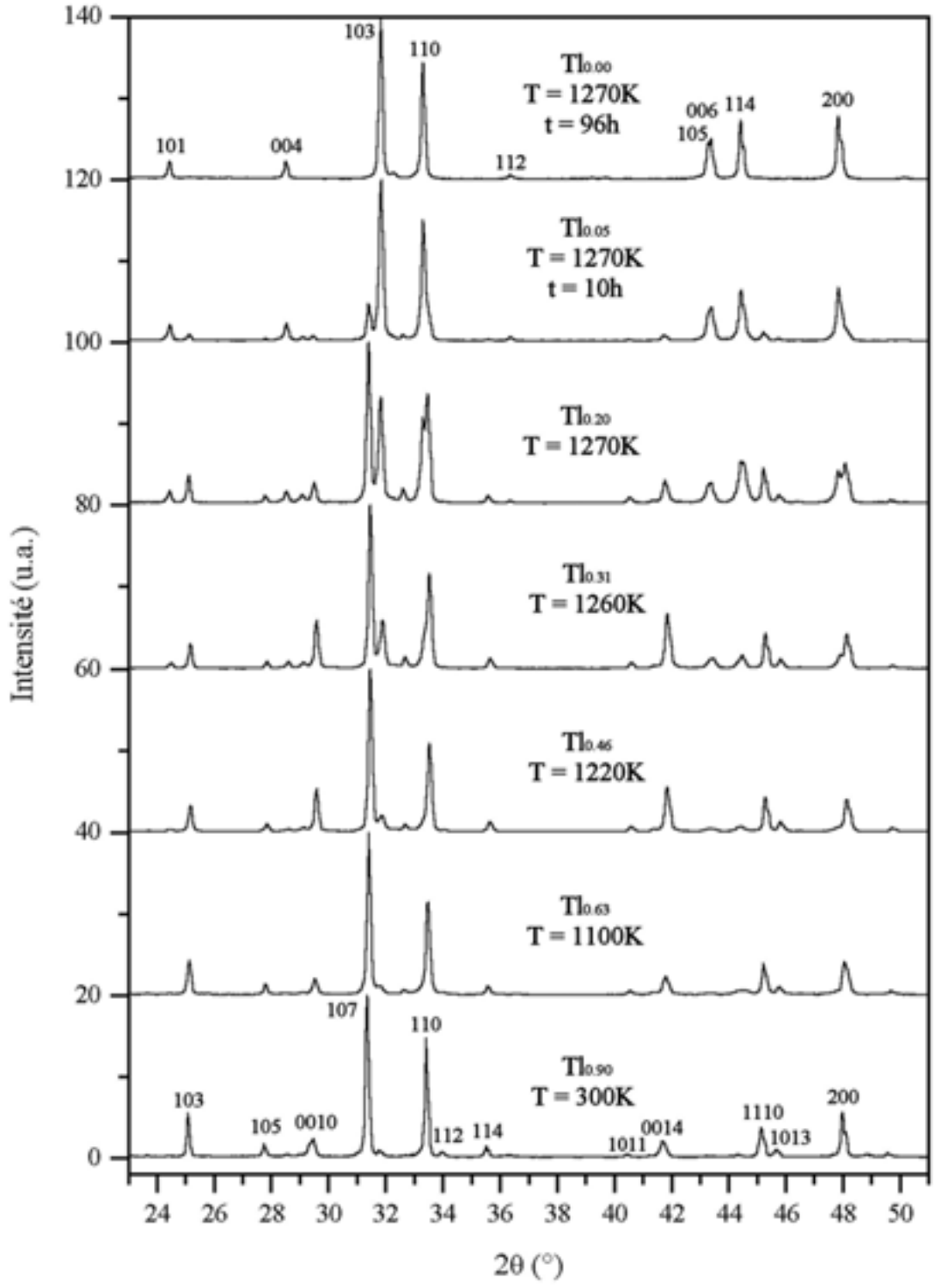



*Figure IV.9 : Evolution des diffractogrammes des produits de décomposition de $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ en fonction du taux de thallium.*

*Les raies de la phase Tl-1222 sont indexées sur le diffractogramme $Tl_{0.90}$.*

*Les raies de la phase 0201 sont indexées sur le diffractogramme $Tl_{0.00}$.*

L'évolution importante des diffractogrammes suscite plusieurs remarques :

**(i)** - Comme nous l'attendions, les raies de la phase 0201 deviennent de plus en plus intenses, au détriment de celles de la phase Tl-1222, à partir de 1260K. Nous remarquerons que la phase 0201 n'est pure que pour le diffractogramme $Tl_0$ obtenu après un traitement de 96 heures à 1270K, et dont les raies de diffraction assez larges montrent une cristallisation imparfaite.

**(ii)** - Les intensités et les largeurs à mi-hauteur des raies *00l* de la phase Tl-1222 augmentent fortement au cours des traitements thermiques, tandis que les raies *hk0* ne semblent pas être modifiées. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies *00l* suggère que l'ordre à longue distance selon l'axe **c** est altéré. Ceci pourrait traduire l'existence de défauts d'empilement selon l'axe **c**. Nous avons décrit la structure Tl-1222 comme une intercroissance Tl-1201-0201 (cf. §-II.1.4.4) : l'élargissement des raies *00l* pourrait résulter de la formation sans ordre à grande distance de blocs 0201 dans la structure Tl-1222, lors du départ de thallium.

Nous remarquerons aussi sur les diffractogrammes, un déplacement des raies de la phase Tl-1222. Celui-ci indique que les paramètres de maille varient au fur et à mesure que le thallium quitte la structure Tl-1222. Nous montrerons et interpréterons cette évolution dans le paragraphe suivant (§-IV.5).

**(iii)** - Enfin, dès 1100K, nous constatons l'apparition d'une raie de faible intensité à $2\theta = 32,6°$ : il peut s'agir soit d'une distorsion structurale de la phase Tl-1222, soit de l'apparition d'une impureté.

Nous remarquons que cette raie à $2\theta = 32,6°$ est également présente sur les diffractogrammes de la phase Tl-1222 recuite obtenue à 600K. L'étude par MET de cette phase n'a fait apparaître aucun changement de symétrie ou de mode de réseau.

Nous avons par conséquent cherché à identifier cette nouvelle phase. Une analyse à la microsonde de Castaing a permis de mettre en évidence une composition dominante de formulation $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_x$. Celle-ci a en outre montré deux types d'anomalies en ce qui concerne le taux de thallium dont la valeur s'écarte alors fortement de celle attendue.

Nous avons découvert des zones très riches en thallium (de 46% à 67% en masse au lieu de 23% dans $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$) avec un rapport molaire (Sr,La)/Co toujours égal à 2. Ces zones pourraient contenir une phase riche en thallium au contact d'une phase Tl-1222, en effet la taille du faisceau (1µm) ne permet pas de distinguer les deux phases séparément. Les diffractogrammes des oxydes binaires de thallium ($Tl_2O$, $Tl_4O_3$ et $Tl_2O_3$) ne comportent pas de

raie qui coïncide avec la raie supplémentaire. En revanche, la raie la plus intense du thallium métallique se situe à cette position [15]. Cela peut paraître surprenant puisque le traitement thermique est réalisé sous air. Nous pouvons cependant admettre la présence de thallium métallique à la condition que ce dernier soit enrobé par un oxyde (Tl-1222) comme nous l'avons déjà évoqué lors de l'interprétation de l'ATG sous atmosphère réductrice (cf. §-III.2.4.1.).

Parallèlement, des zones très pauvres en thallium ont été observées. Nous pouvons considérer que ces zones où le rapport Sr/La/Co reste égal à 3/1/2 correspondent à des mélanges de phases $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ et $Sr_3LaCo_2O_y$ de type 0201 déjà identifiées par DRX. Ceci suggère que la distribution de l'impureté 0201 n'est pas homogène.

## IV.5 - DISCUSSION SUR L'EVOLUTION DES PARAMETRES DE MAILLE DE LA PHASE $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ AU COURS DE LA DECOMPOSITION

A l'exception de la composition $Tl_{0,05}$ , nous avons pu calculer les paramètres de maille **a** et **c** pour la phase Tl-1222 au cours de la décomposition, à l'aide de la procédure déjà décrite au paragraphe IV.3.2. L'évolution avec le taux de thallium (1-α) (ou avec la température de traitement thermique T, cf. Figure IV.8) des paramètres de maille est présentée sur la Figure IV.10. Elle montre que la maille de la phase Tl-1222 évolue dans tout le domaine de composition, même pour des taux de thallium inférieurs à 0,3 alors qu'une augmentation importante du taux de la phase 0201 est mis en évidence.

La phase obtenue par trempe après un traitement à température élevée (Tl-1222 brute) semble évoluer en quatre grandes étapes au cours du chauffage à l'air :

* De 300 à 600K (domaine I sur la Figure IV.10), la perte de masse est très faible et la DRX révèle la présence de thallium métal en très faible quantité à coté des phases Tl-1222 et 0201 déjà présentes. De plus, la DRX de phases Tl-1222 traitées thermiquement dans des conditions identiques en tube d'or scellé ne fait pas apparaître la raie attribuée au thallium métal. Ceci peut s'expliquer si le thallium métallique réagit avec le tube d'or pour former une solution solide $AuTl_\varepsilon$, dès 500K (cf. §-III.1.1.1, Figure III.2). L'appauvrissement en thallium seulement de la phase Tl-1222 implique une oxydation du cobalt. Si une perte éventuelle d'oxygène ne compense que partiellement cet effet, une forte diminution des paramètres de

maille **a** et **c**, entre 300 et 600K, résulterait de la diminution du rayon ionique du cobalt au cours de l'oxydation [16] et de l'augmentation de la covalence de la liaison Co-O.

* De 600 à 1100K (domaine II sur la Figure IV.10), les paramètres **a** et **c** évoluent assez peu.

* De 1100 à 1220K (domaine III sur la Figure IV.10), nous observons une forte diminution du paramètre **a** et une décroissance plus faible du paramètre **c**.

* De 1220 à 1300K (domaine IV sur la Figure IV.10), le taux de thallium diminue et la proportion de phase 0201 augmente. Dans ces conditions, il n'est plus possible de déterminer avec précision la valeur des paramètres de maille de la phase Tl-1222.

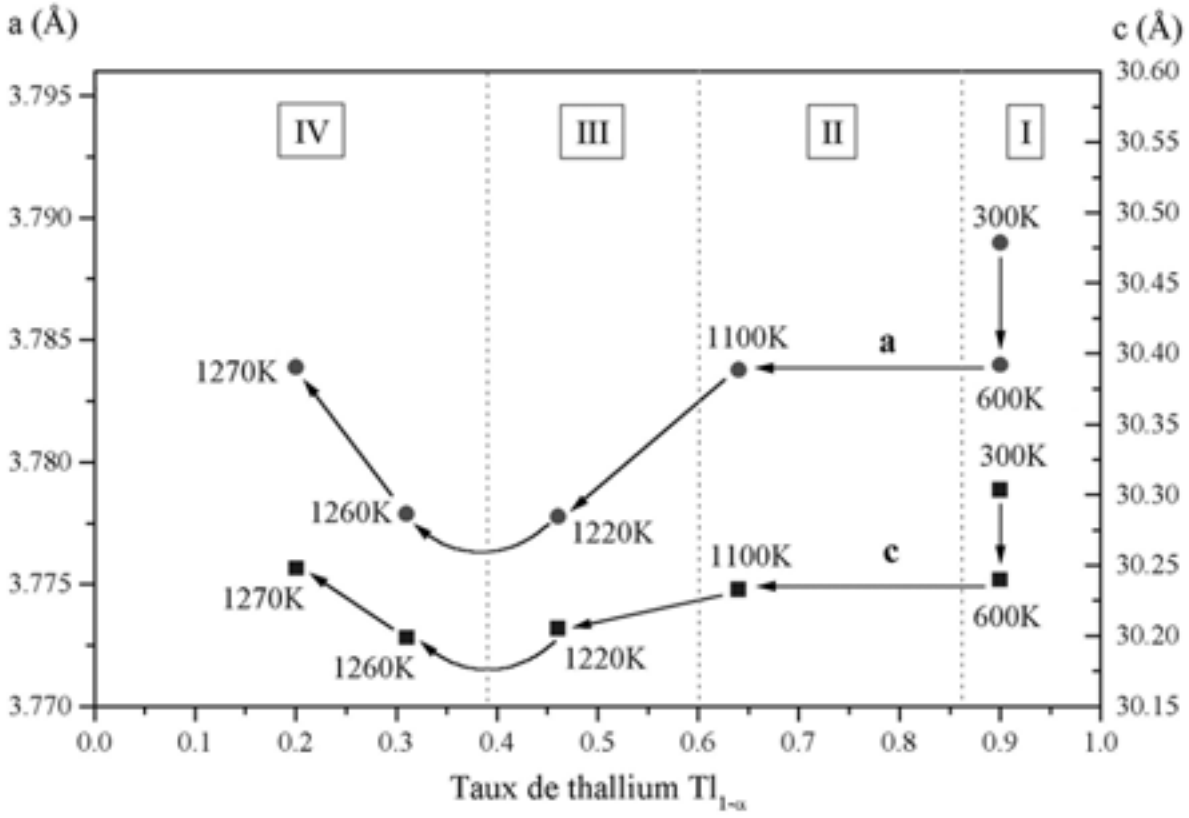



*Figure IV.10 : Evolution des paramètres de maille de $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$.*

La décomposition de la phase Tl-1222 par départ de thallium pour former une phase 0201 peut s'expliquer selon trois mécanismes : le départ de thallium peut être aléatoire, ou associée à la formation de chaînes ou de plans.

Par chaînes :

Si le départ de thallium s'organise de manière à former des files de lacunes dans les feuillets TlO, la phase Tl-1222 quadratique doit évoluer vers une forme orthorhombique avec un doublement de paramètre de maille, soit a'~a, b'~2a et c'~c. Or ce changement de symétrie se traduirait par l'éclatement des raies *h00* en *h'00* et *0k'0* sur la DRX. De plus, la phase 0201 ne se formerait qu'après un départ suffisant de thallium de la structure.

Par plan :

Si le thallium part, par feuillet entier TlO, l'axe d'ordre 4 peut être conservé. L'absence de certains plans TlO crée des fautes d'empilement, ce qui pourrait se traduire par un élargissement des raies *00l*. Si plusieurs plans TlO consécutifs manquent, la formation de la phase 0201 est alors obtenue par simple glissement de (**a**+**b**)/2 des feuillets $CoO_2$ entre eux.

Aléatoire :

Si le thallium quitte la structure de manière aléatoire, sans favoriser un plan ou une direction, nous obtenons des feuillets TlO lacunaires. Au fur et à mesure que le thallium partirait, des blocs 0201 se formeraient localement après glissement des feuillets $CoO_2$ quand la concentration en lacunes de thallium deviendrait importante. Nous obtiendrions ainsi des inclusions de blocs 0201 dans la structure Tl-1222.

## IV.6 - ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$

### *IV.6.1 - CONDITIONS D'ENREGISTREMENT*

Les diffractogrammes de la phase $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ ont été enregistrés, à 300 et 1300K, dans les conditions décrites au paragraphe IV.31 et au Tableau IV-6, dans un domaine angulaire : $20° < 2\theta < 120°$.

### *IV.6.2 - AFFINEMENTS STRUCTURAUX DE $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$*

L'affinement structural de la phase 0201 a été réalisé sur un produit obtenu après décomposition complète (1300K pendant 96 heures sous flux d'air) d'un échantillon Tl-1222 brut. L'étude par DRX a été effectuée à 300 et 1300K. Une étude par ATG sous $Ar/H_2$ a permis de déterminer le taux de lacunes d'oxygène dans $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ à ces deux températures :

- à 300K, $\delta = 0,02$ soit $Sr_{1.5}La_{0.5}Co^{3.46+}O_{3.98}$

- à 1300K, $\delta = 0,24$ soit $Sr_{1.5}La_{0.5}Co^{3.02+}O_{3.76}$

La solution solide $Sr_xLa_{2-x}CoO_{4-\delta}$ ayant fait l'objet de travaux antérieurs [17-21], nous avons rassemblé dans le Tableau IV-8 les différentes valeurs de $\delta$ annoncées pour $x = 1,5$ ainsi que les conditions de préparation utilisées. La différence entre le degré d'oxydation obtenu par Nitadori *et coll.* [17] et par nous, même dans des conditions identiques, peut s'expliquer par des modes de refroidissement différents.

| Auteurs [Ref.] | | $\delta$ | Degré d'oxydation du cobalt | Temps | Température | Atmosphère |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1989 | Nitadori [17] | 0,08 | $Co^{+3.34}$ | 10h | 1300K | air |
| 1994 | Prasanna [18] | 0,13<br>0,48 | $Co^{+3.24}$<br>$Co^{+2.54}$ | 12h<br>12h | 1600K<br>1600K | air<br>argon |
| 2000 | Vashook [19] | 0,15 | $Co^{+3.20}$ | 20h | 1500K | air |
| 2002 | Ce travail | 0,02 | $Co^{+3.46}$ | 96h | 1300K | air |

*Tableau IV-8 : Différentes valeurs de $\delta$ obtenues pour $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ synthétisé par voie solide classique.*

Les affinements structuraux de $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{3.98}$ (300K) et $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{3.76}$ (1300K) ont été réalisés à l'aide du programme Fullprof [2]. Avec une maille quadratique centrée I, ils conduisent aux paramètres présentés dans le Tableau IV-9. Les facteurs de reliabilité sont répertoriés dans le Tableau IV-10.

| Phase 0201 $Sr_{1,5}La_{0,5}CoO_{4-\delta}$ | 300K | 1300K |
|---|---|---|
| Groupe d'espace | I4/mmm | I4/mmm |
| a (Å) | 3,7958(1) | 3,8505(1) |
| c (Å) | 12,4925(4) | 12,7821(4) |
| V ($Å^3$) | 179,997(8) | 189,516(5) |
| Z | 2 | 2 |
| nombre de réflexions calculées | 60 | 63 |

*Tableau IV-9 : Paramètres de maille de $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ à 300 et à 1300K.*

| | 300K | 1300K |
|---|---|---|
| $R_B$ (%) | 8,71 | 8,71 |
| $R_{wP}$ (%) | 16,4 | 17,9 |
| $R_P$ (%) | 11,8 | 13,4 |
| $R_{exp}$ (%) | 5,23 | 5,18 |
| $\chi^2$ | 9,88 | 11,9 |

*Tableau IV-10 : Facteurs de reliabilité.*

Les valeurs des paramètres obtenues sont en bon accord avec celles annoncées pour $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$ par Ganguly *et coll.* [20] à partir d'une étude sur poudre, et par Matsuura *et coll.* [21] à partir d'une étude sur cristal (Tableau IV-11). Nous remarquerons que ces travaux antérieurs portent également sur des phases présentées comme stœchiométriques en oxygène.

| Auteurs [Ref.] | a = b (Å) | c (Å) |
|---|---|---|
| 1980 Ganguly [20] | 3,79 | 12,47 |
| 1988 Matsuura [21] | 3,80 | 12,514 |
| 2002 Ce travail | 3,796 | 12,493 |

*Tableau IV-11 : Paramètres **a** et **c** à 300K annoncés pour $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$.*

Les diffractogrammes expérimental et calculé ainsi que leur différence sont présentés sur la Figure IV.11 pour $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{3.98}$ (300K). Les positions atomiques sont données au Tableau IV-12 pour $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{3.98}$ (300K) et au Tableau IV-13 pour $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{3.76}$ (1300K).

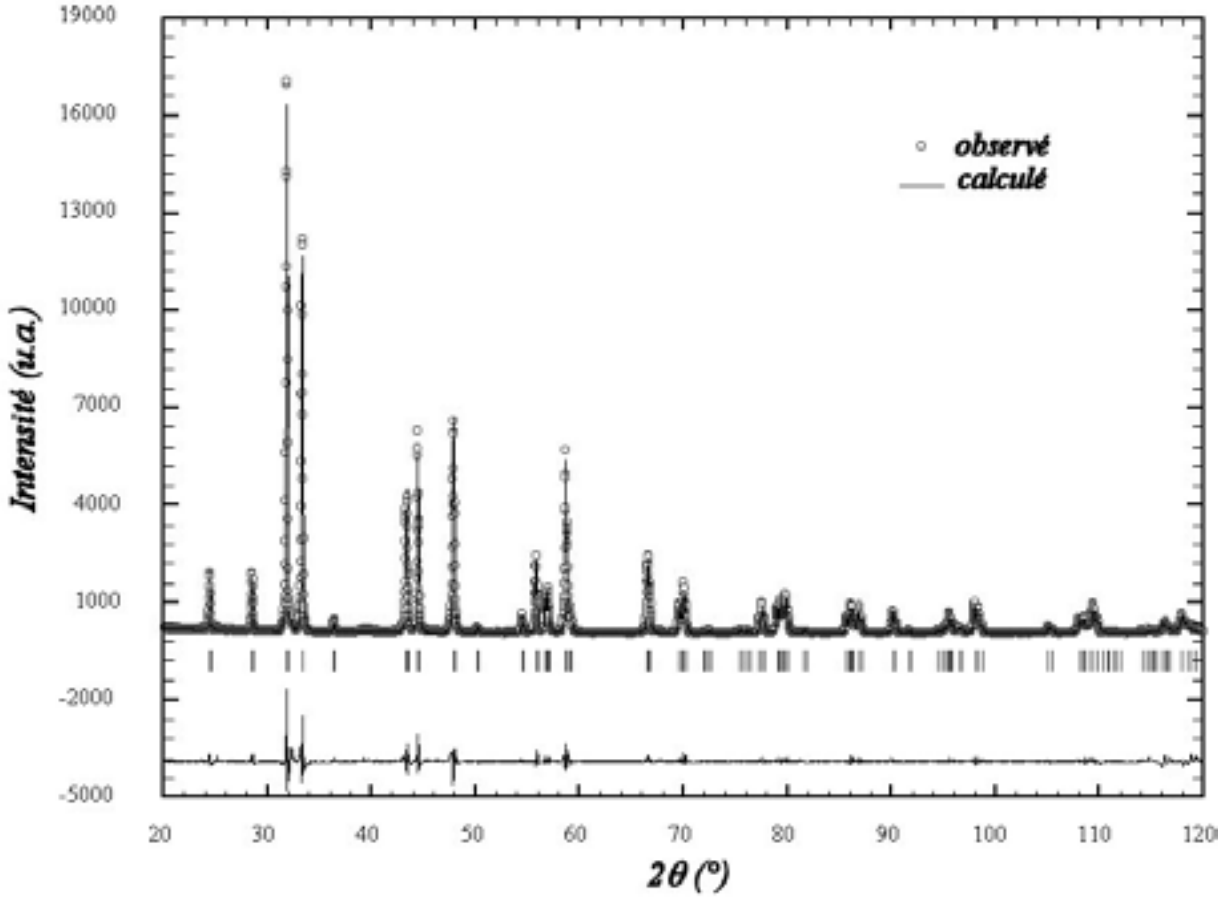



*Figure IV.11 :Diffractogrammes expérimental, calculé et différence pour $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{3.98}$.*

| Atomes | Site | x | y | z | B (Å$^2$) | Taux d'occupation |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sr | 4e | 0 | 0 | 0,3592(1) | 0,31(4) | 0,75 |
| La | 4e | 0 | 0 | 0,3592(1) | 0,31(4) | 0,25 |
| Co | 2a | 0 | 0 | 0 | 0,09(11) | 1 |
| O(1) | 4e | 0 | 0,5 | 0 | 1 | 1 |
| O(2) | 4e | 0 | 0 | 0,1605(8) | 1 | 1 |

*Tableau IV-12 : Paramètres atomiques de $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{3.98}$ issus de l'affinement structural du diffractogramme présenté à la Figure IV.11.*

| Atomes | Site | x | y | z | B ($Å^2$) | Taux d'occupation |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sr | 4e | 0 | 0 | 0,3577(2) | 2,28(5) | 0,75 |
| La | 4e | 0 | 0 | 0,3577(2) | 2,28(5) | 0,25 |
| Co | 2a | 0 | 0 | 0 | 1,73(9) | 1 |
| O(1) | 4e | 0 | 0,5 | 0 | 3 | 1 |
| O(2) | 4e | 0 | 0 | 0,1577(11) | 3 | 1 |

*Tableau IV-13 : Paramètres atomiques de $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{3.76}$ issus de l'affinement structural du diffractogramme à 1300K.*

### *IV.6.3 - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE*

Les valeurs des distances cations-oxygène déduites de l'affinement sont rassemblées dans le Tableau IV-14. L'octaèdre $CoO_6$ apparaît légèrement distordu selon **c** (symétrie $D_{4h}$), celui-ci présente une contraction des distances Co-O(1) dans le plan (**a**,**b**) et un allongement des distances apicales Co-O(2). La distance Co-O(1) égale à 1,898Å, équivalente à celle annoncée par Matsuura *et coll.* [22] (1,900Å), est en bon accord avec la distance théorique (1,92Å) calculée par ces auteurs, en considérant un champ cristallin symétrique autour du cobalt. La faible différence entre les valeurs observée et théorique est due à la faible distorsion quadratique de $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$, contrairement aux autres membres de la solution solide $Sr_xLa_{2-x}CoO_{4-\delta}$ ($0 < x < 1,5$) [21].

| *Environnement anionique du cobalt (coordinence VI)* | | |
|---|---|---|
| | 300K | 1300K |
| Co-O(1) x 4 | 1,898(0) Å | 1,925(0) Å |
| Co-O(2) x 2 | 2,005(10) Å | 2,015(15) Å |
| *Environnement anionique du strontium/lanthane (coordinence IX)* | | |
| | 300K | 1300K |
| Sr-O(1) x 4 | 2,587(1) Å | 2,648(2) Å |
| Sr-O(2) x 1 | 2,483(11) Å | 2,556(15) Å |
| Sr-O(2) x 4 | 2,695(1) Å | 2,729(1) Å |

*Tableau IV-14 : Distances cation-oxygène dans la phase $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$ .*

## IV.7 - CONCLUSION

La phase Tl-1222 obtenue par trempe à l'issue d'un traitement thermique en tube d'or scellé (Tl-1222 brute) n'est pas stable lorsqu'elle est chauffée à l'air même à des températures modérées de l'ordre de 600K. Elle se transforme en une phase plus stable dans ces conditions (Tl-1222 recuite).

Cette phase Tl-1222 recuite présente une forte contraction du paramètre **c** par rapport à la phase Tl-1222 brute. Sa composition chimique n'a pas pu être déterminée exactement. Le taux de thallium diminue légèrement bien que les pertes de masse observées par ATG soient très faibles. Elles sont attribuées à des phénomènes de désorption et de rééquilibrage en oxygène du matériau. En effet, le thallium métallique qui a été décelé par microsonde et DRX reste enrobé dans l'oxyde.

Au-dessus de 700K, nous avons un mélange de deux phases (Tl-1222 et 0201) dont les proportions relatives évoluent avec la température et la durée du traitement thermique. Le taux de thallium global diminue au fur et à mesure que le mélange s'enrichit en 0201.

Au terme de l'affinement structural de la phase Tl-1222 brute, nous avons envisagé un modèle dans lequel les lacunes de thallium et d'oxygène forment des lacunes $(TlO_4)^{5-}$. La présence de telles lacunes dans la structure implique une coordinence [V] et non [VI] du cobalt. Nous verrons dans la suite que ce modèle peut jouer un rôle important dans l'interprétation des propriétés physiques des phases Tl-1222 brute et Tl-1222 recuite dans un domaine de température de 4 à 600K.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*


[1] C. Martin, A. Maignan, M. Huve, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau,
*Physica C* 1991, **179**, 1

[2] J. Rodriguez-Carjaval,
*FullProf.2k Version 1.9c*, ILL, 2001, Grenoble

[3] H.M. Rietveld,
*J. Appl. Cryst.* 1965, **2**, 65

[4] L. Rabardel, M. Pouchard, P. Hagenmüller,
*Mat. Res. Bull.* 1971, **6**, 1325

[5] T. Shibata, T. Tatsuki, S. Adachi, K. Tanabe, S. Fujihara, T. Kimura,
*Physica C*, 2001, **353(3-4)**, 200

[6] J. Gopalakrishnan, C. Shivakumara, V. Manivannan,
*Mater. Res. Bull.*, 1994, **29(4)**, 369

[7] M. Coutanceau, P. Dordor, J.P. Doumerc, J.C. Grenier, P. Maestro, M. Pouchard, D. Sedmidubsky, T. Seguelong,
*Solid State Commun.* 1995, **96**, 569

[8] M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau,
« *Extended defects and redox mechanisms in thallium cuprates* »
Ed. A.M. Hermann, J.V. Yakhmi, 1993, 41

[9] T. Seguelong, P. Maestro, J.C. Grenier, L. Fournes, M. Pouchard,
*Physica B* 1995, **215**, 427

[10] P. Daniel,
Thèse, Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement (1995)

[11] C.S. Knee, M.T. Weller,
*J. Mater. Chem.* 1998, **8**, 2585

[12] C.S. Knee, M.T. Weller,
*J. Solid State Chem.* 2000, **150**, 1

[13] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carjaval,
*WinPLOTR,* LLB, 2001

[14] D. Louer, T. Roisnel,
*DicVol91*, LLB, 1998

[15] G.J. Piermarini, C.E. Weir,
*J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1962, **A 66**, 325

[16] R.D. Shannon,
*Acta Cryst.* 1976, **A 32**, 751

[17] T. Nitadori, M. Muramatsu, M. Misono,
*Chemistry of Materials* 1989, **1**, 215

[18] T.R.S. Prasanna, A. Navrotsky,
*J. Solid State Chem.* 1994, **112**, 192

[19] V.V. Vashook, H. Ullmann, O.P. Olshevskaya, V.P. Kulik, V.E. Lukashevich, L.V. Kokhanovskij,
*Solid State Ionics* 2000, **138**, 99

[20] P. Ganguly, S. Ramasesha,
*Magnetism Letters* 1980, **1**, 131

[21] T. Matsuura, J. Tabuchi, J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki,
*J. Phys. Chem. Solids* 1988, **49**, 12,1409

[22] T. Matsuura, J. Tabuchi, J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki,
*J. Phys. Chem. Solids* 1988, **49**, 12,1403

## CHAPITRE V

# Propriétés physiques de $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$

# CHAPITRE V
# PROPRIETES PHYSIQUES DE $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$

L'étude par ATG et DRX et de l'échantillon Tl-1222 brut, à l'air en fonction de la température (cf. chapitres III et IV), a permis de mettre en évidence une phase Tl-1222 recuite de composition très proche, mais présentant une maille plus petite.

Nous nous sommes alors intéressés à l'étude en fonction de la température des propriétés physiques de ces deux phases. Les cycles thermiques choisis permettent de débuter par l'étude des propriétés de l'échantillon Tl-1222 brut, de suivre l'évolution de ses propriétés lors de la formation de la phase Tl-1222 recuite et de terminer par l'étude de cette phase formée in situ.

Ce chapitre est donc consacré à l'étude des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique (conductivité et pouvoir thermoélectrique) de ces phases dans des domaines de température compris entre 4 et 600K.

## V.1 - PROPRIETES MAGNETIQUES

### *V.1.1 - PROTOCOLES EXPERIMENTAUX*

Les propriétés magnétiques des échantillons Tl-1222 brut et recuit ont été déterminées par :

- Des mesures d'aimantation isothermes en fonction du champ puis sous champ constant en fonction de la température à l'aide d'un magnétomètre SQUID (Quantum Design MPMS2) dans le domaine de température compris entre 4 et 300K.
- De 300 à 600K, les mesures ont été effectuées à l'aide d'un susceptomètre MANICS.

Pour les mesures à basse température, et sauf indication contraire, les échantillons sont refroidis en absence de champ magnétique extérieur (mode « zero field cooled » : ZFC).

En général, les aimantations à champ constant ont été mesurées à température croissante, dans un domaine allant de 4 à 600K. Les champs magnétiques appliqués varient entre 0,1 et 3T.

Les isothermes d'aimantation ont été enregistrés, pour Tl-1222 brut, dans un domaine de champ variant de 0,5 à 3T pour des températures de 4 à 300K, par pas de 10K. Les mesures ont été réalisées selon le protocole suivant : l'échantillon est refroidi en l'absence de champ jusqu'à la température d'acquisition puis la mesure d'aimantation est effectuée à champ croissant.

Toutes les courbes présentées ont été corrigées des contributions du porte échantillon et de la contribution diamagnétique calculée des ions ($\chi_{Dia} \approx 224.10^{-6}$ uem.mol$^{-1}$) [1].

### *V.1.2 - ETUDE DE TL-1222 BRUT EN FONCTION DU CHAMP MAGNETIQUE APPLIQUE*

Nous avons mentionné dans les chapitres précédents (cf. §-III.2.3.3 et §-IV.2.2) la présence d'une impureté de formulation $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$. Or cette phase possède un signal magnétique [2], qui, lorsque les mesures d'aimantation sont réalisées sous champ faible (H = 0,1T), masque au-dessous de 250K le signal de la phase Tl-1222 brute (cf. Figure V-1).

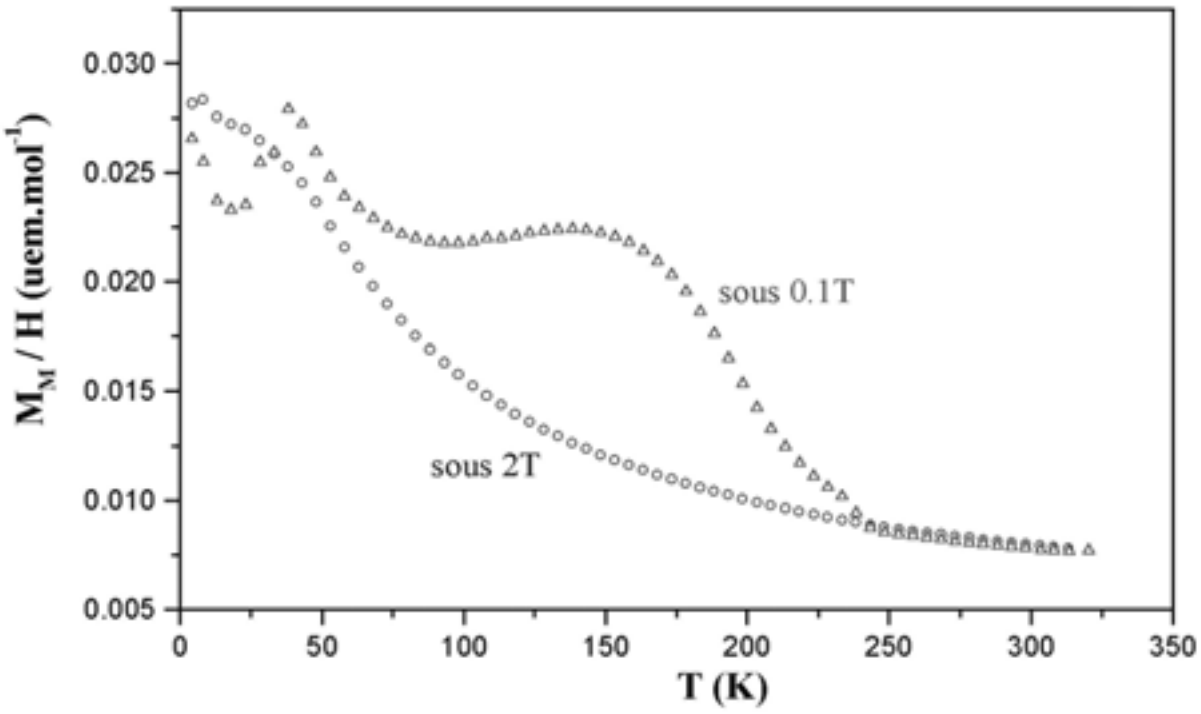



*Figure V-1: Aimantation rapportée au champ de Tl-1222 brut en fonction de la température pour H=0,1T et 2T.*

Ceci nous a amené à mesurer la variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué H ($0 \leq H \leq 3T$). Les courbes isothermes obtenues sont présentés à la Figure V-2. Elles sont linéaires au-dessus de 50K avec une ordonnée à l'origine qui augmente avec la diminution de la température. Les droites obtenues de la Figure V-2 pour T > 50K et les parties linéaires pour T < 50K sont simulées avec la relation V-1 :

*Relation V-1 :* $M = M_0 + \chi H$

où $M_0$ est une constante ($M_0 \approx 0{,}05\mu_B$ à 4,5K),

$\chi$ est pris comme la susceptibilité magnétique de l'échantillon.

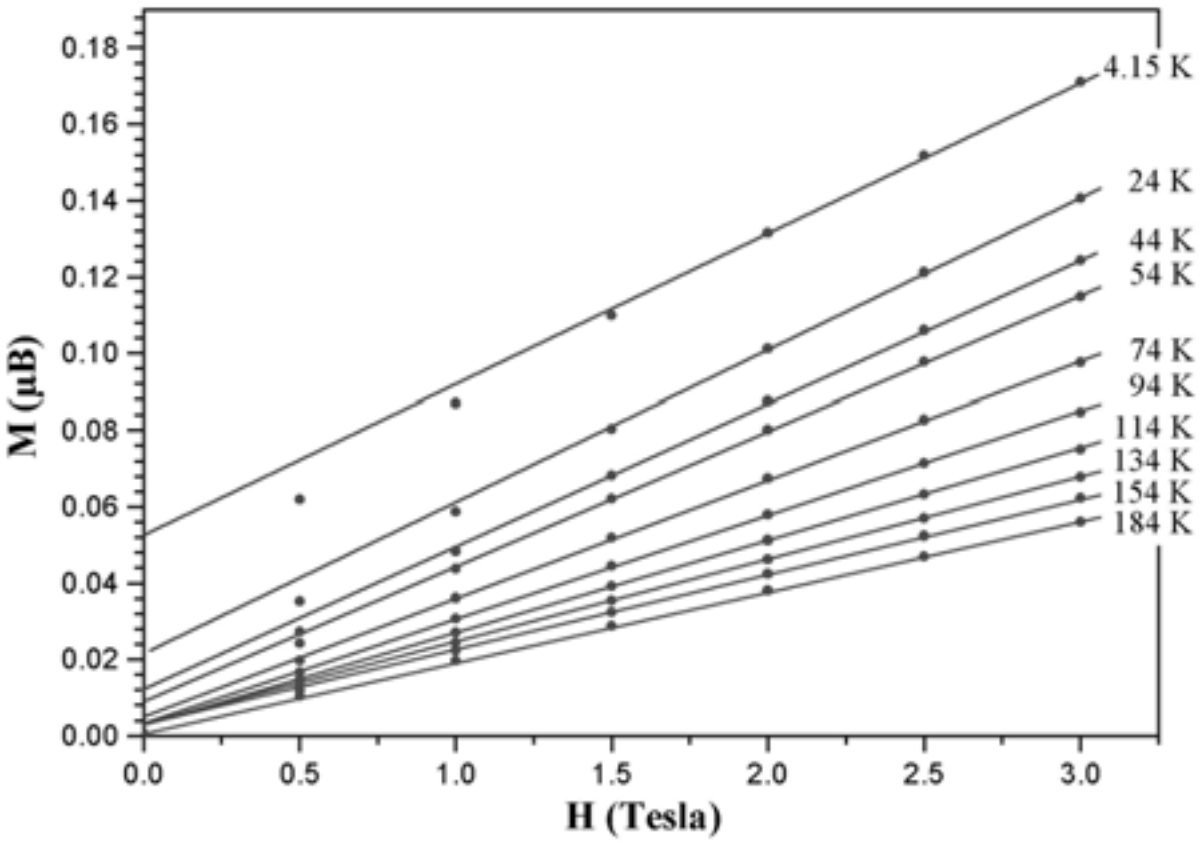



*Figure V-2 : Aimantation en fonction du champ appliqué à basse température (T < 200K).*

L'origine de ce comportement peut être due soit à l'établissement d'un ordre à longue distance entraînant un effet de canting faible (les spins ne sont plus exactement parallèles ou anti-parallèles les uns par rapport aux autres), soit plus vraisemblablement, comme nous l'avons déjà mentionné ci-dessus, à la présence d'une impureté magnétique telle que $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_4$, dont la température d'ordre se situerait vers 250K [3].

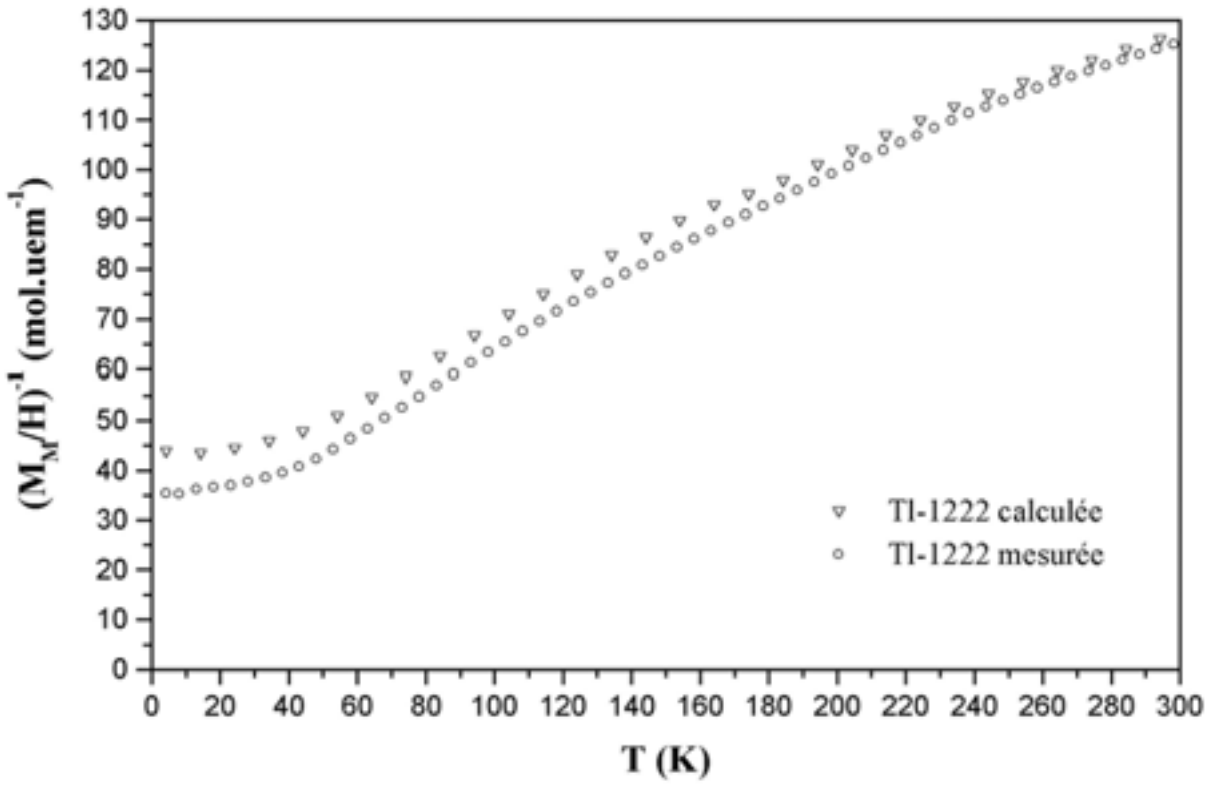



*Figure V-3 : Rapport $(M_M/H)^{-1}$ mesuré et susceptibilité inverse déduite des courbes de la Figure V-2 pour l'échantillon Tl-1222 brut.*

La Figure V-3 permet de comparer le rapport $(M_M/H)^{-1}$ (où H=2T) mesuré pour l'échantillon Tl-1222 brut et la susceptibilité inverse déterminée à l'aide de la relation V-1 pour cette même phase. Ce résultat met en évidence la faible contribution de l'impureté à l'aimantation de notre échantillon, quand la mesure est réalisée sous champ fort ($H \geq 2T$). Cette observation confirme la faible concentration de l'impureté magnétique.

### *V.1.3 - EVOLUTION THERMIQUE DE L'AIMANTATION DE TL-1222*

La Figure V-4 montre l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de la phase Tl-1222 brute et de la phase Tl-1222 recuite. Cette dernière a été formée au cours de la mesure lorsque l'échantillon est progressivement chauffé sous hélium. Pour ces deux composés, nous pouvons distinguer deux domaines :

- Au-dessus de 300K : la susceptibilité varie linéairement avec la température.
- Au-dessous de 300K : le comportement est plus complexe.

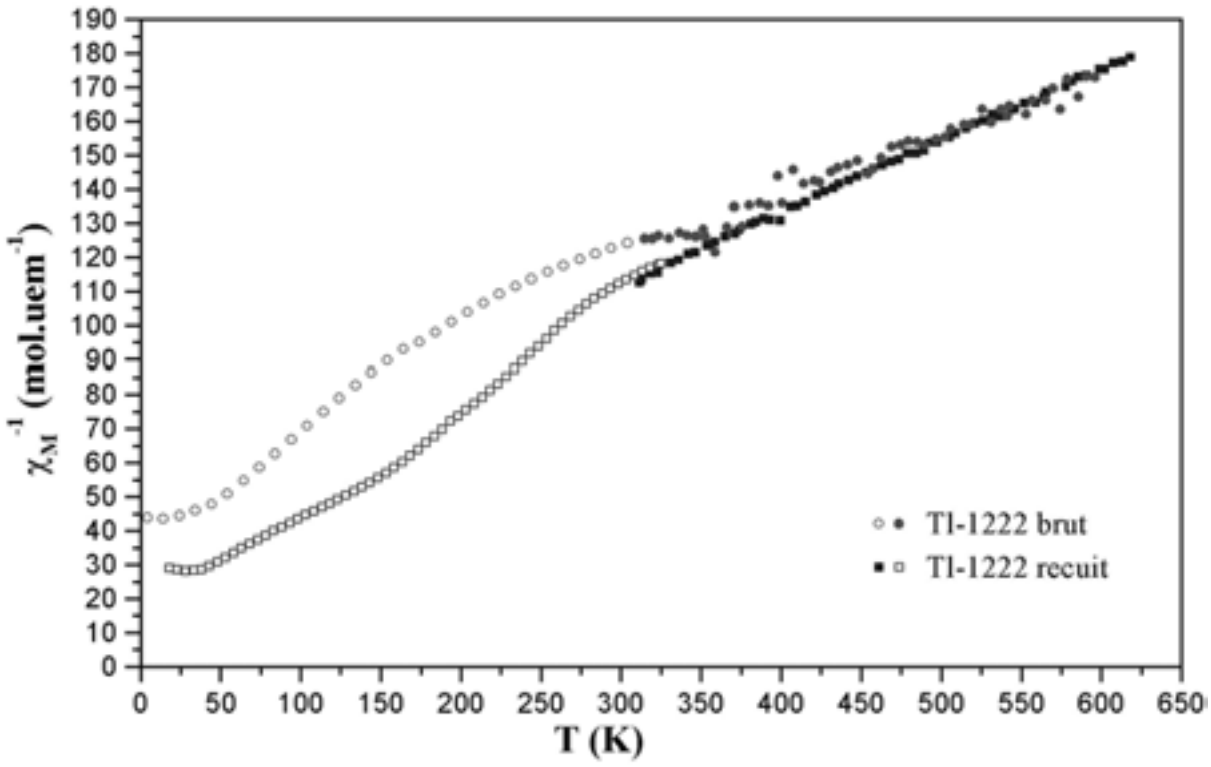



*Figure V-4 : Inverse de la susceptibilité molaire des échantillons Tl-1222 brut et recuit en fonction de la température entre 4 et 600K.*

Dans le cas de la phase Tl-1222 brute à basse température (de 4 à 20K), la pente de la courbe $\chi^{-1} = f(T)$ est faible, puis elle augmente légèrement avec la température (de 20 à 50K). Entre 50 et 150K, nous observons une variation linéaire puis une augmentation moins rapide au-dessus de 150K.

La susceptibilité molaire de la phase recuite est plus forte dans tout le domaine de température étudié. Nous noterons également qu'entre 50 et 150K l'inverse de la susceptibilité varie linéairement avec la température comme pour l'échantillon brut.

### *V.1.4 - ETUDE DE TL-1222 BRUT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE*

Les variations linéaires de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température suggèrent des comportements de type Curie-Weiss :

*Relation V-2 :*
$$\chi = \frac{C}{T - \theta_P}$$

où la température de Curie paramagnétique (ou constante de Weiss) $\theta_P$ traduit l'existence d'interactions magnétiques. La constante de Curie molaire $C_M$ est liée aux moments effectifs $\mu_i$ des ions présents par la relation V-3 :

*Relation V-3 :*

$$C_M = \frac{1}{8}\sum_i \mu_i^2 \text{, (en uem.CGS)}$$

$$\text{avec } \mu_i = g\sqrt{J(J+1)}$$

Pour les éléments de transition 3*d* le moment cinétique orbital est généralement bloqué sous l'effet du champ cristallin et une valeur « spin seul » (« spin only » noté so) peut être calculée :

*Relation V-4 :*

$$\mu_{so} = 2\sqrt{S(S+1)}\,\mu_B$$

Si nous introduisons l'effet du couplage spin orbite comme perturbation, nous observons une valeur de $g > 2$ quand la couche est plus qu'à moitié remplie et une valeur de $g < 2$ quand la couche est moins qu'à moitié remplie.

Les valeurs théoriques de la constante de Curie attendues, dans l'hypothèse « spin seul », pour un atome de cobalt avec un degré d'oxydation moyen de 2,75 déduit de la composition chimique (cf. §-II.2.5), sont données dans le Tableau V-1. Le calcul suppose un mélange de 0,75 $Co^{3+}$ et 0,25 $Co^{2+}$, pour différentes configurations électroniques. Il faut cependant souligner que la configuration $Co^{2+}$(LS) est fort peu probable.

| **$Co^{+2,75}$** | *$Co^{3+}$ HS* $\mu_{eff} = 4,90\mu_B$ | *$Co^{3+}$ IS* $\mu_{eff} = 2,83\mu_B$ | *$Co^{3+}$ LS* $\mu_{eff} = 0\mu_B$ |
|---|---|---|---|
| $Co^{2+}$HS $\mu_{eff} = 3,87\mu_B$ | 2,72 | 1,22 | 0,47 |
| $Co^{2+}$LS $\mu_{eff} = 1,73\mu_B$ | 2,34 | 0,84 | 0,09 |

*Tableau V-1 : Valeurs théoriques de la constante de Curie $C_{so}$ (mol.uem$^{-1}$.K$^{-1}$) par atome de cobalt attendues pour différentes configurations électroniques d'un mélange de cobalt trivalent et divalent dans un rapport 3 : 1.*

L'évolution linéaire de la susceptibilité inverse avec la température entre 50 et 150K (Figure V-5), nous a permis de déterminer une constante de Curie dans ce domaine de température égale à 1,25mol.uem$^{-1}$.K$^{-1}$ par atome de cobalt. Sans ambiguïté, d'après le Tableau

V-1, la combinaison de $Co^{3+}$(IS) avec $Co^{2+}$(HS) est la seule à donner une valeur de $C_{so}$ compatible avec la valeur expérimentale entre 50 et 150K. La constante de Weiss $\theta_P$ est de l'ordre de -70K.

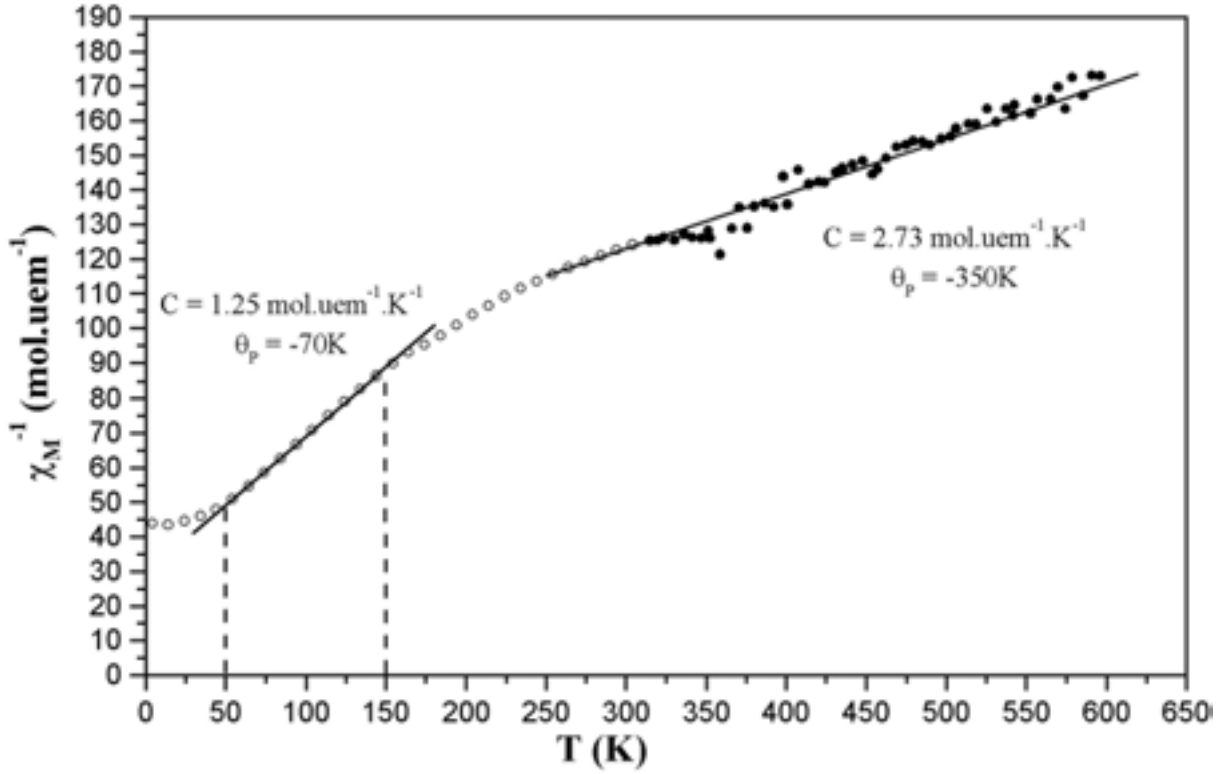



*Figure V-5 : Evolution thermique de la susceptibilité molaire inverse de Tl-1222 brut.*

Un autre domaine linéaire est observé entre 300 et 600K sur la Figure V-5. La constante de Weiss obtenue est de l'ordre de -350K ce qui traduit de très fortes interactions anti-ferromagnétiques. La constante de Curie a une valeur de 2,73mol.uem$^{-1}$.K$^{-1}$ par atome de cobalt. Cette valeur, dans l'hypothèse « spin seul » conduit à considérer un mélange constitué uniquement de $Co^{3+}$(HS) et $Co^{2+}$(HS) (cf. Tableau V-1).

L'évolution thermique de la susceptibilité magnétique suggère que le $Co^{2+}$ est dans un état de spin fort ce qui est habituel pour cet ion dans un environnement de 6 atomes d'oxygène (cf. chapitre I). En revanche, la configuration électronique du $Co^{3+}$ semble évoluer d'un état de spin intermédiaire stable entre 50 et 150K vers un état de spin fort stable au-delà de la température ambiante.

Le domaine non linéaire entre 150 et 300K correspond ainsi à un équilibre de spin avec formation d'une proportion de plus en plus grande de $Co^{3+}$(HS). Ceci explique bien la

diminution de pente de la courbe de la Figure V-5. La transformation de $Co^{3+}$(IS) (S=1) en $Co^{3+}$(HS) (S=2) entraîne une augmentation de susceptibilité toutefois inférieure à celle attendue. Ce comportement résulte de l'évolution progressive des interactions magnétiques au fur et à mesure que l'équilibre de spin se déplace.

La valeur négative des températures de Curie paramagnétiques montre que les interactions qui dominent sont anti-ferromagnétiques. Cependant, $\theta_P$ passe de -75K, pour le domaine 50–150K, à -350K pour le domaine 300–600K. L'augmentation de susceptibilité due au passage IS $\rightarrow$ HS du $Co^{3+}$ est donc fortement contrebalancée par le renforcement des interactions anti-ferromagnétiques ou plus exactement par l'affaiblissement des interactions ferromagnétiques concurrentielles comme nous le discuterons plus loin (cf. §-V.1.6).

### *V.1.5 - ETUDE DE L'ECHANTILLON TL-1222 RECUIT*

La courbe de la Figure V-6, donnant la susceptibilité inverse de l'échantillon Tl-1222 recuit en fonction de la température, peut être divisée en quatre domaines :

(1)- Entre 600 et 300K, où la susceptibilité suit une loi de Curie Weiss dont l'interpolation linéaire conduit aux valeurs de $C_M$ = 4,86mol.uem$^{-1}$.K$^{-1}$ soit 2,43mol.uem$^{-1}$.K$^{-1}$ par atome de cobalt et $\theta_P$ = -280K.

En supposant que les atomes de cobalt 2+ et 3+ sont encore dans un état de spin fort, par analogie avec le comportement de l'échantillon brut, et en considérant les valeurs théoriques « spin seul » pour calculer les moments effectifs, la valeur expérimentale de $C_M$ est cohérente avec un mélange de 50% de $Co^{2+}$(HS) et 50% de $Co^{3+}$(HS).

(2)- Entre 300 et 150K, la susceptibilité croit quand la température diminue, plus fortement que pour une loi de Curie-Weiss.

(3)- De 150 à 50K, la susceptibilité suit à nouveau une loi de Curie Weiss avec une température de Curie $\theta_P$ = -80K et une constante de Curie molaire égale à 4,02mol.uem$^{-1}$.K$^{-1}$. Cette valeur suggère qu'une partie du $Co^{3+}$(HS) s'est transformée en $Co^{3+}$ à spin intermédiaire. Un calcul basé sur les valeurs « spin seul » conduit aux proportions suivantes : 0,5 $Co^{2+}$(HS), 0,3 $Co^{3+}$(HS) et 0,2 $Co^{3+}$(IS).

(4)- Au-dessous de 50K, la susceptibilité passe par un minimum vers 30K. Ce comportement peut être attribué à l'établissement d'un ordre à grande distance de caractère bi ou tridimensionnel. Seule une étude par diffraction des neutrons permettrait de trancher.

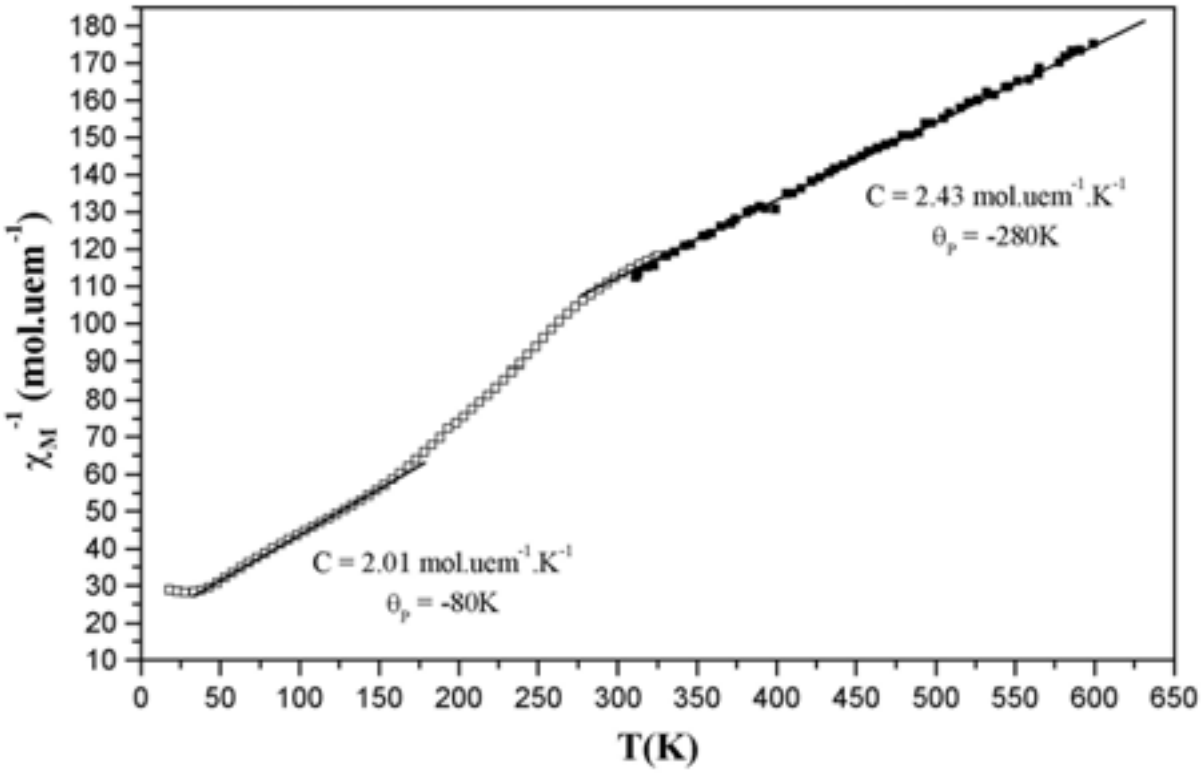



*Figure V-6 : Evolution thermique de la susceptibilité molaire inverse de Tl-1222 recuit.*

### *V.1.6 - DISCUSSION*

Pour interpréter la variation avec la température de la susceptibilité magnétique de chacune des deux phases, nous avons déjà évoqué la compétition entre un équilibre de spin du type $Co^{3+}(IS) \rightleftarrows Co^{3+}(HS)$. Celui-ci se déplace vers la droite lorsque la température, d'une part, et les interactions magnétiques d'autre part, augmentent.

La structure cristalline fait apparaître dans les plans $CoO_2$ des liaisons Co-O courtes et des angles de liaisons Co-O-Co dont la valeur est proche de 180° ce qui favorise des interactions de super-échange particulièrement fortes de type $d_{x^2-y^2}$ - $2p_\sigma$ - $d_{x^2-y^2}$

Lorsque ces interactions se font entre des ions de configuration $d_{x^2-y^2}^1$ comme $Co^{3+}(HS)$ ou $Co^{2+}(HS)$, elles sont anti-ferromagnétiques, d'après les règles de Goodenough-Kanamori [4]. En revanche, nous pouvons nous attendre à des interactions beaucoup plus faibles entre des ions $Co^{3+}(IS)$ de configuration $d_{x^2-y^2}^0$ et à des interactions ferromagnétiques dans les autres cas puisqu'elles mettent en jeu une orbitale vide et une orbitale à demi remplie. Ceci est résumé dans le Tableau V-2.

| | $Co^{2+}$(HS) | $Co^{3+}$(HS) | $Co^{3+}$(IS) |
|---|---|---|---|
| $Co^{2+}$(HS) | AF | AF | F |
| $Co^{3+}$(HS) | AF | AF | F |
| $Co^{3+}$(IS) | F | F | AF faible |

*Tableau V-2 : Nature des principales interactions magnétiques entre les différents ions.*

Il semble logique que l'augmentation de concentration en $Co^{3+}$(IS), au détriment du $Co^{3+}$(HS), supprime des interactions anti-ferromagnétiques fortes et crée des interactions ferromagnétiques. Ce phénomène compense la diminution de moment effectif indiqué ci-dessus (cf. §-V.1.4 et §-V.1.5).

La perte de masse observée au cours du recuit de 300 à 600K en atmosphère ouverte correspond à un départ d'oxygène alors que le thallium métallique qui se forme reste enrobé dans l'oxyde (cf. §-IV.4.2). Nous pouvons imaginer que le processus de formation de lacunes $(TlO_4)^{5-}$ dont l'existence a été envisagée (cf. §-IV.2.2) se poursuit. Cette évolution entraîne la réduction partielle du cobalt et donc l'augmentation de la concentration en $Co^{2+}$.

## V.2 - PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRONIQUE

### *V.2.1 - CONDUCTIVITE ELECTRIQUE*

#### *V.2.1.1 - Protocole expérimental*

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées en fonction de la température entre 4,2 et 600K, en courant continu, selon la méthode des « quatre pointes alignées » [5] à l'aide d'un appareil développé au laboratoire [6].

Les échantillons sont compactés sous forme de pastilles cylindriques de 8mm de diamètre et 2mm d'épaisseur. Les pastilles ne sont pas frittées puisqu'un traitement thermique à température élevée induit d'abord une évolution de la composition puis entraîne la décomposition de la phase (cf. §-III.2.4.2 et §-IV.4). La compacité maximale est de 65%, dans ces conditions les valeurs mesurées de la conductivité sont probablement très inférieures aux valeurs réelles. Toutefois, les variations thermiques de la conductivité peuvent être exploitées pour caractériser les échantillons.

### *V.2.1.2 - Evolution thermique de la conductivité de Tl-1222*

L'évolution thermique de la conductivité σ de la phase Tl-1222 brute est représentée sur la Figure V-7 entre 70 et 600K. Au-dessous de 70K, la conductivité est trop faible pour être mesurée dans nos conditions expérimentales.

De 70 à 450K, nous observons une augmentation de conductivité. La pente de la courbe d(log σ)/dT diminue et tend vers 0 quand T tend vers 450K.

Nous observons, ensuite, une forte augmentation de conductivité que nous pouvons attribuer à une transformation de la phase. La transformation semble complète pour T > 550K. Dans le domaine de température 300-600K, nous avons montré que la masse des échantillons évoluait très peu (cf. §-III.2.4.2), mais que les paramètres de maille **a** et **c** diminuaient irréversiblement (cf. §-IV.3.2). La forte augmentation de la conductivité, observée entre 475 et 550K, correspond donc à la formation de Tl-1222 recuit. Des cycles ultérieurs en température de 300 à 600K (courbes 3 et 4 de la Figure V-7 encart) confirment le caractère irréversible de la transformation puisque les valeurs de la conductivité sont reproductibles sur plusieurs cycles successifs.

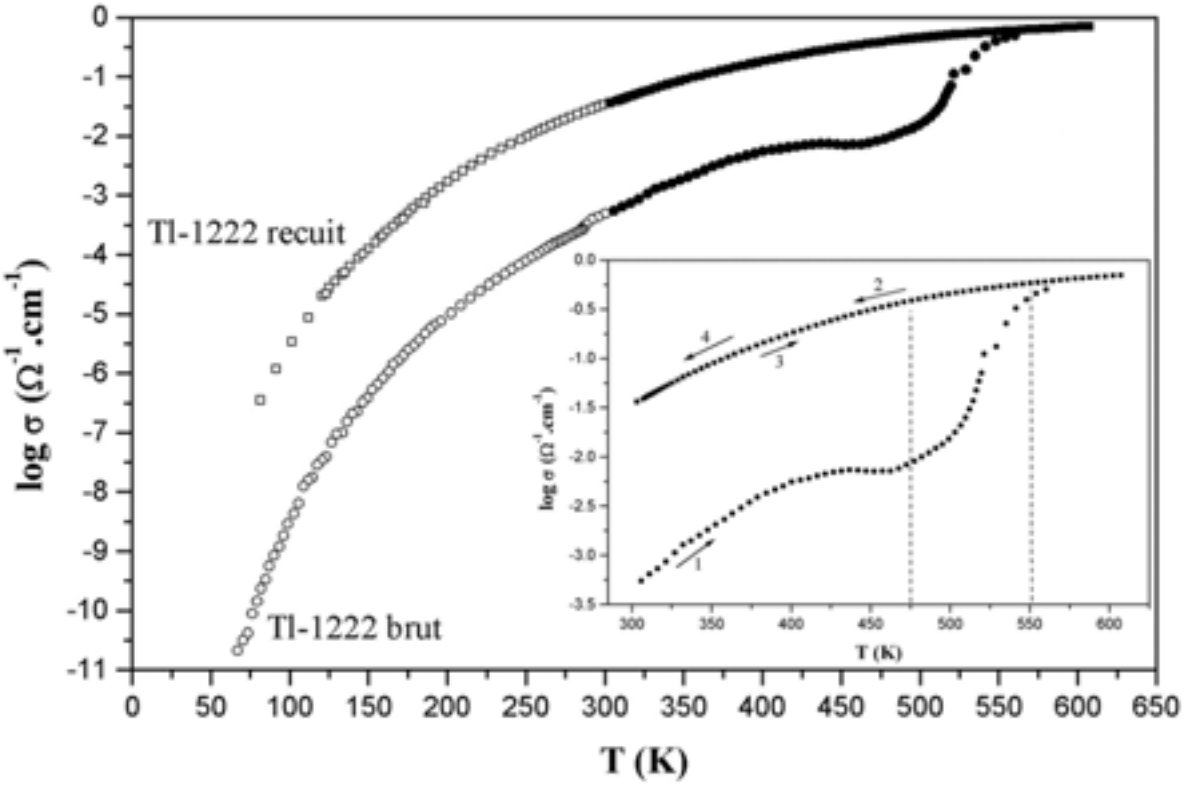



*Figure V-7 : Evolution thermique de la conductivité électrique des phases Tl-1222 entre 70 et 600K. En encart, évolution irréversible de la conductivité de Tl-1222 brut à partir de 475K.*

La variation thermique de la conductivité de Tl-1222 recuit, entre 600 et 70K, présente un comportement qualitatif très semblable à celui de Tl-1222 brut, c'est à dire celui d'un semi-conducteur.

### *V.2.1.3 - Etude de Tl-1222 brut (T < 450K)*

La variation du logarithme de la conductivité de Tl-1222 brut en fonction de 1000/T est présentée sur la Figure V-8. La conductivité est thermiquement activée dans tous le domaine de température étudié. Entre 180 et 300K, la variation est linéaire et elle peut être décrite à l'aide d'une loi d'Arrhénius :

*Relation V-5 :*

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{-\frac{E_\sigma}{kT}}$$

L'énergie d'activation $E_{\sigma\ Tl\text{-}1222\ brut}$ est de l'ordre de 0,2eV.

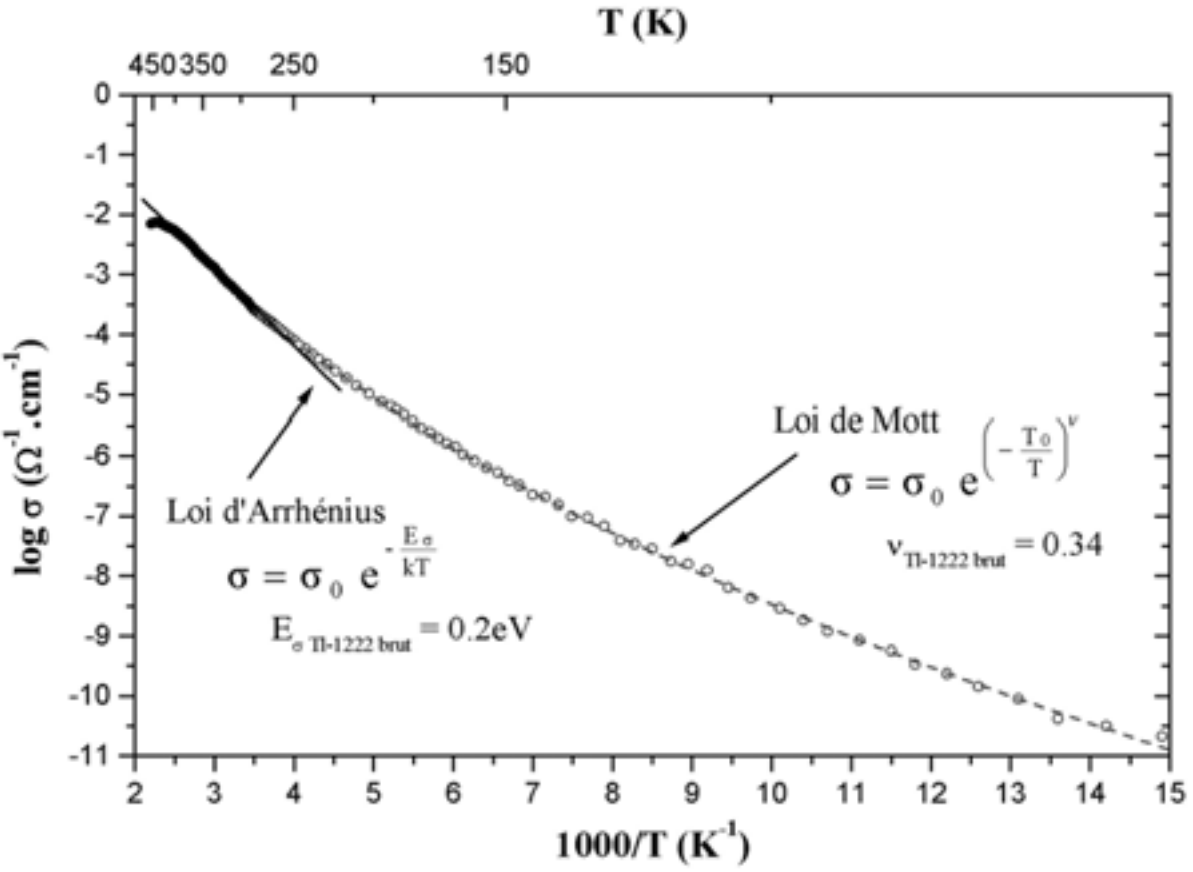



*Figure V-8 : Variation du logarithme de la conductivité électrique de Tl-1222 brut en fonction de 1000/T.*

En dessous de 200K, la variation de log σ en fonction de 1000/T n'est plus linéaire, les données sont alors simulées en utilisant une loi de Mott [7] :

*Relation V-6 :* $\sigma = \sigma_0 \, e^{\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\nu}}$ , avec ν = 0,34.

Ceci suggère qu'un mécanisme de « saut à distance variable » (variable range hopping, noté VRH) prédomine à basse température (T < 200K).

### *V.2.1.4 - Conductivité de Tl-1222 recuit*

Comme pour la phase brute, la conductivité de la phase recuite suit une loi d'Arrhenius entre 350 et 200K, avec $E_{\sigma\ Tl\text{-}1222\ recuit}$ = 0,16eV.

A plus basse température la conductivité (Figure V-9) peut être décrite avec une loi de Mott dont la valeur de ν est égale à 0,33.

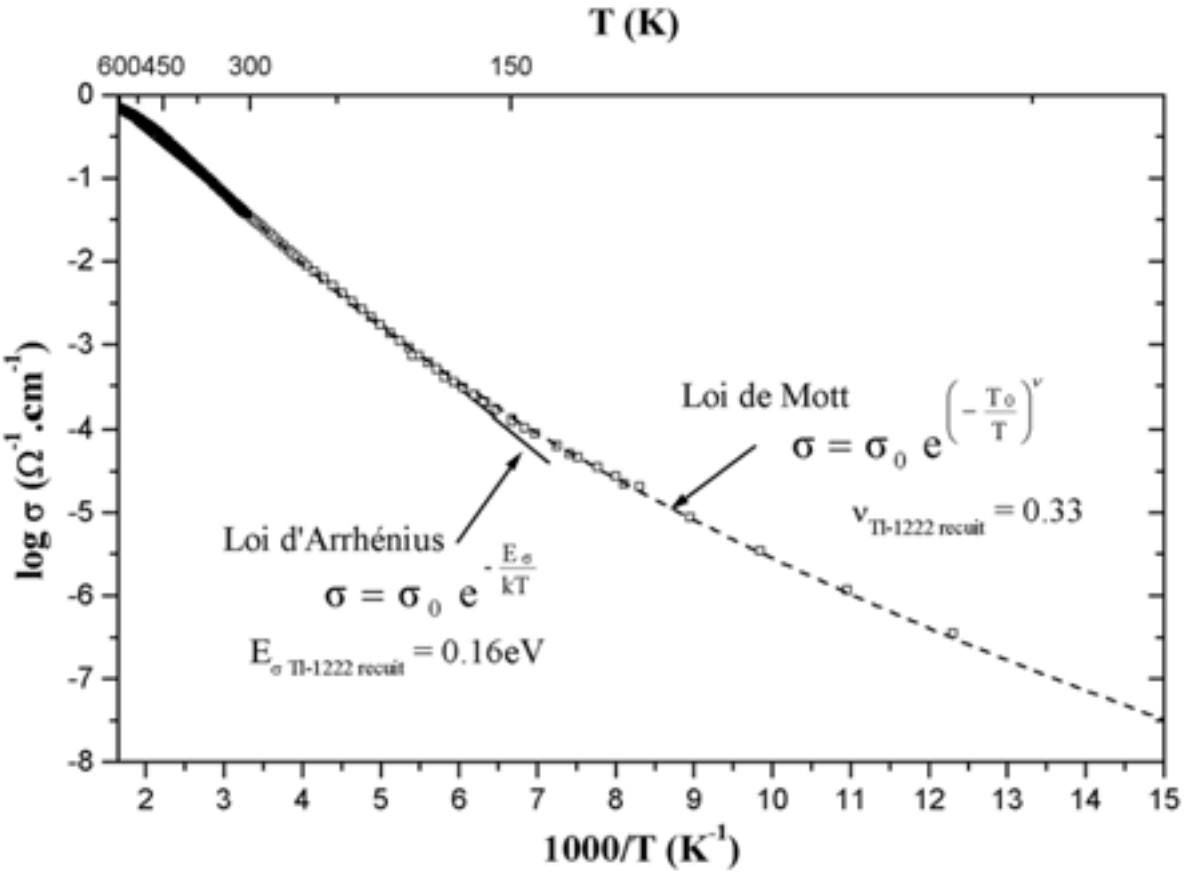



*Figure V-9 : Conductivité de Tl-1222 recuit dans le domaine de basse température.*

#### *V.2.1.5 - Conclusion*

L'évolution irréversible observée par DRX vers 500K de la phase Tl-1222 brute vers la phase Tl-1222 recuite est également constatée en conductivité électrique (cf. Figure V-7 encart).

Entre 70 et 300K, les deux phases ont des comportements qualitativement semblables, de type semi-conducteur. Au-dessus de 200K, nous observons une loi d'Arrhénius. A plus basse température (T < 200K), un mécanisme de VRH prédomine. En effet, la conductivité suit une loi de Mott avec des valeurs de $\nu$ égales à 0,34 pour Tl-1222 brut et 0,33 pour Tl-1222 recuit. Ces dernières sont très proches de la valeur de 1/3 calculée théoriquement pour les systèmes bidimensionnels [7, 8, 9], ce qui est en accord avec la forte anisotropie structurale de nos oxydes, où les porteurs sont supposés rester confinés dans les couches $CoO_2$.

### *V.2.2 - POUVOIR THERMO-ELECTRIQUE*

#### *V.2.2.1 - Protocole expérimental*

Les mesures de pouvoir thermoélectrique (PTE) ont été effectuées à l'aide d'appareils mis au point au laboratoire par P. Dordor [10]. Les études à basse température (T < 300K) et à haute température (T > 300K) sont réalisées dans deux appareils légèrement différents. A basse température, les plots de référence sont en cuivre, alors qu'ils sont en platine pour l'étude à haute température. Les valeurs mesurées ont été corrigées du PTE de la référence utilisée (soit, à 300K, $+2\mu V.K^{-1}$ pour le cuivre, et $-6\mu V.K^{-1}$ pour le platine).

Les échantillons sont sous forme de pastilles ∅8mm x 2mm dont la compacité est de 65% environ. Dans le cas du PTE, la faible compacité des pastilles est moins gênante que dans le cas de la conductivité.

#### *V.2.2.2 - Evolution thermique du pouvoir thermo-électrique de Tl-1222*

Le coefficient Seebeck est positif et pratiquement indépendant de la température entre 200 et 400K, avec une valeur moyenne de $23\mu V.K^{-1}$ (Figure V-10). Au-dessous de 200K, l'impédance de l'échantillon devient trop grande pour permettre de mesurer $\alpha$ avec l'équipement utilisé.

En faisant varier la température selon le cycle : 300 → 600 → 300K, nous observons à 475K une évolution irréversible qui correspond à la transformation de la phase Tl-1222 brute en Tl-1222 recuit (Figure V-10).

Au-dessus de 500K, le PTE devient proportionnel à 1000/T (cf. §-V.2.2.4, Figure V-11). Un tel comportement peut résulter d'un mécanisme d'augmentation du nombre de porteurs avec la température. Cependant, au delà de 550K, le PTE tend à redevenir constant (Figure V-10), ce qui indique que le nombre de porteurs n'évolue plus.

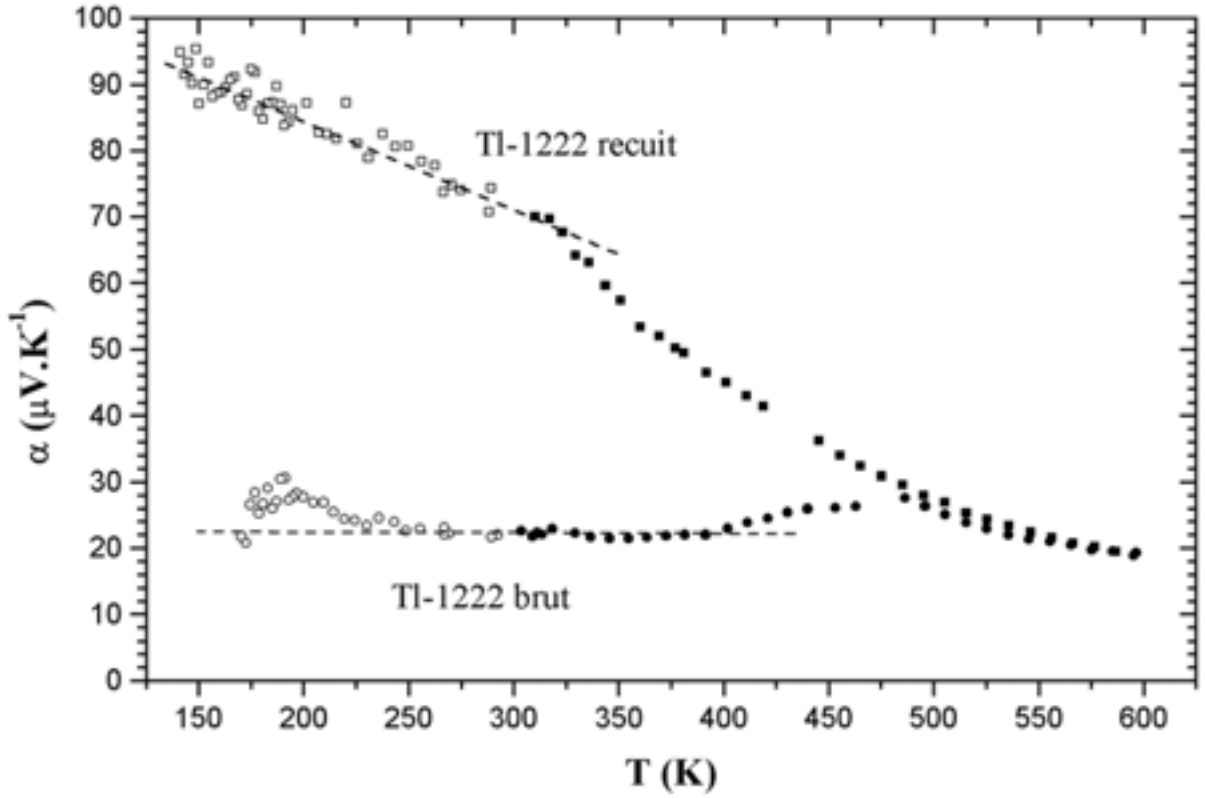



*Figure V-10 : Evolution irréversible du PTE d'un échantillon Tl-1222 brut en Tl-1222 recuit.*

Au cours du refroidissement, le PTE de Tl-1222 recuit présente un comportement très différent de celui de la phase brute. Il augmente lorsque la température décroît de façon hyperbolique entre 550 et 300K puis linéairement entre 300 et 150K (Figure V-10).

### *V.2.2.3 - Etude de Tl-1222 brut (T < 400K)*

Le PTE de l'échantillon Tl-1222 brut étant presque constant (cf. Figure V-10), nous pouvons dire que le nombre de porteurs est indépendant de la température. Ce résultat montre que l'énergie d'activation obtenue en conductivité $E_{\sigma\ Tl\text{-}1222\ brut}$ ne correspond pas à une création

de porteurs thermiquement activés mais plutôt à l'énergie d'activation nécessaire au mécanisme de hopping. Ainsi dans le cas d'une conduction par hopping, nous pouvons appliquer le modèle de Heikes généralisé pour le hopping des électrons d'un ion $M^{n+}$ vers un ion $M^{(n+1)+}$. Le coefficient Seebeck s'exprime alors selon la relation V-7 [11, 12, 13] :

*Relation V-7 :*

$$\alpha = -\frac{k}{|e|}\ln\left(\frac{1-c}{c}\right) - \frac{k}{|e|}\ln\frac{\beta_n}{\beta_{n+1}}$$

- où c est le rapport de la concentration des électrons à celle des sites disponibles,
- $\beta_n$ et $\beta_{n+1}$ sont les dégénérescences totales des configurations électroniques respectives des ions $M^{n+}$ et $M^{(n+1)+}$,
- k est la constante de Boltzmann,
- e la charge de l'électron.

D'après la composition chimique (cf. §-III.2.5), l'état d'oxydation du cobalt est proche de 2,75, le terme c peut être pris égal à ¼ ( 1 électron disponible ($Co^{2+}$) pour 4 atomes de cobalt). D'après les mesures magnétiques , l'ion $Co^{3+}$ est, pour des températures supérieures à 300K, dans un état HS (S=2) de configuration électronique $(d_{xz,yz})^3(d_{xy})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$ et l'ion $Co^{2+}$ est également HS (S=3/2) de configuration électronique $(d_{xz,yz})^4(d_{xy})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$. Pour ces deux configurations, la dégénérescence orbitalaire est égale à 3 et la dégénérescence de spin est donnée par (2S+1). Ce modèle dans lequel un électron se déplace dans la bande $d_{xz,yz}$ conduit à une valeur théorique du coefficient Seebeck de $-76\mu V.K^{-1}$, et ne peut pas expliquer la valeur expérimentale positive.

Cette grande divergence pourrait provenir du fait que le nombre de sites disponibles est réduit par exemple par les fluctuations de l'énergie potentielle résultant d'une distribution aléatoire des lacunes d'oxygène et de thallium, ou par une tendance des ions $Co^{2+}$ à s'ordonner, donnant une valeur de c plus grande.

La présence de lacunes d'oxygène liées aux lacunes de thallium implique que le cobalt passe d'une coordinence [VI] à [V] (cf. §-IV.2.2). Si nous faisons l'hypothèse qu'une partie des ions $Co^{3+}$ vont occuper préférentiellement les sites de coordinence [V], ainsi piégés ils ne participeront pas à la conduction. Le nombre total de sites disponibles n'est plus de 2 par maille mais 1,8 (0,1 lacune de thallium liée à 0,4 lacune d'oxygène dont la moitié est liée à un atome de cobalt), la valeur de c devient égale à 0,28. La valeur de $\alpha$ obtenue dans ce cas est donnée au Tableau V-3.

Il peut être intéressant de noter que, dans le cas où ne sont prises en compte que les dégénérescences totales du seul niveau $(d_{xz,yz})^3$ pour l'ion $Co^{3+}$(HS) ($\beta_3 = 4$) et le niveau $(d_{xz,yz})^4$ de l'ion $Co^{2+}$(HS) ($\beta_2 = 1$), le second terme de la relation V-7 prend alors une valeur positive très grande, et, avec c = ¼, cette relation conduit à une valeur de $25\mu V.K^{-1}$ pour le PTE, en bon accord avec la valeur expérimentale.

Le Tableau V-3 regroupe les diverses valeurs du PTE calculées dans les différentes hypothèses considérées.

| | $Co^{2+}$ (HS), $\beta_2 = \mathbf{12}$<br>$(d_{xz,yz})^4(d_{xy})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$ | $Co^{2+}$ (HS), $\beta_2 = \mathbf{1}$<br>$(d_{xz,yz})^4$ |
|---|---|---|
| | $Co^{3+}$ (HS), $\beta_3 = \mathbf{15}$<br>$(d_{xz,yz})^3(d_{xy})^1(d_{z^2})^1(d_{x^2-y^2})^1$ | $Co^{3+}$ (HS), $\beta_3 = \mathbf{4}$<br>$(d_{xz,yz})^3$ |
| **c = 0,25**<br>$Co^{2,75+}$, tous les sites sont disponibles | $-76\mu V.K^{-1}$ | $+25\mu V.K^{-1}$ |
| **c = 0,28**<br>$Co^{2,75+}$, les $Co^{3+}$ en site [V] ne participent pas | $-63\mu V.K^{-1}$ | $+38\mu V.K^{-1}$ |

*Tableau V-3 : Valeurs du PTE calculées à partir de la relation V-7 pour un degré d'oxydation moyen du cobalt de 2,75 en considérant ou pas une participation des ions dans les sites de coordinence [V] et selon que l'ensemble des orbitales ou seules celles engagées dans la conduction sont prises en compte pour évaluer la dégénérescence.*

Ces calculs illustrent le fait que le signe, et a fortiori, la valeur du PTE ne peuvent être déduits simplement du rapport des concentrations en électron sur la concentration des sites quand ils sont de même ampleur. La comparaison des valeurs du Tableau V-3 avec la valeur expérimentale de $23\mu V.K^{-1}$ suggère donc que seules les orbitales impliquées dans le processus de hopping soient à prendre en compte pour le calcul de la dégénérescence.

### *V.2.2.4 - Pouvoir thermoélectrique de Tl-1222 recuit*

Comme nous l'avons vu ci-dessus, alors que le PTE de l'échantillon brut ne varie pratiquement pas avec la température, celui de la phase recuite croit fortement au cours du refroidissement.

L'examen de la Figure V-11 donnant α en fonction de 1000/T révèle un comportement linéaire entre 530 et 300K. Un tel comportement modélisé par la relation V-8 :

*Relation V-8 :*

$$\alpha = -\frac{k}{|e|}\frac{E_\alpha}{kT} + A$$

est généralement considéré comme caractéristique d'un semi-conducteur dans lequel le nombre de porteurs est thermiquement activé. Si nous avons par exemple un gap d'énergie $E_g$, $E_\alpha = \frac{E_g}{2}$. Dans le cas où le niveau de Fermi est piégé dans une bande d'impureté , $E_\alpha$ représente l'énergie d'ionisation des impuretés.

Dans notre cas, la valeur de $E_\alpha$ est de 0,034eV. Cette valeur est du même ordre de grandeur que kT dans le domaine de température où elle est déterminée ce qui pose un problème d'interprétation. Nous remarquons qu'au-dessus de 530K, le PTE varie moins rapidement avec la température suggérant un phénomène de saturation attendu lorsque le nombre de porteurs devient indépendant de la température.

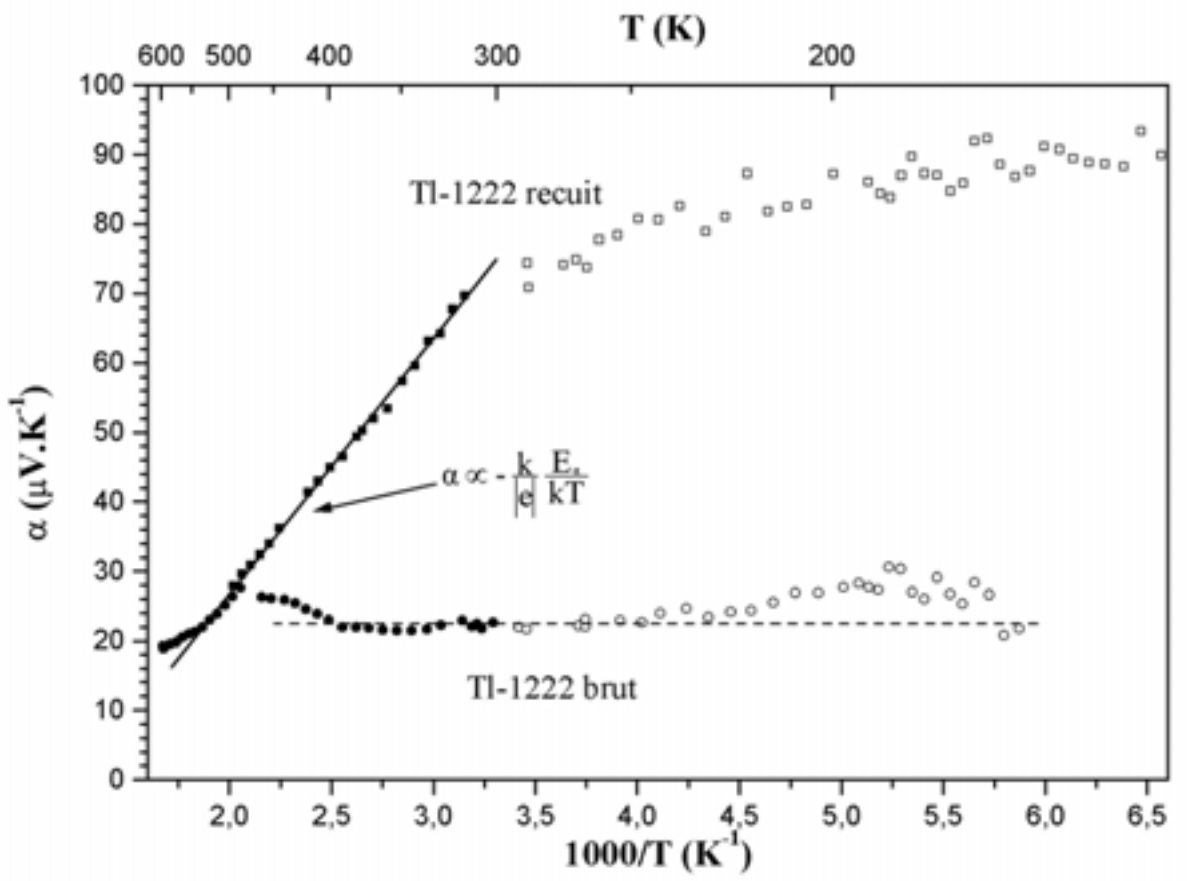



*Figure V-11 : Evolution du PTE de Tl-1222 en fonction de 1000/T.*

L'examen de la Figure V-11 montre aussi que la variation de α en fonction de 1000/T cesse d'être linéaire au-dessous de la température ambiante. Ces résultats sont discutés dans le paragraphe suivant.

### *V.2.2.5 - Discussion*

A basse température (T < 300K) le transport électronique est dû à un mécanisme de VRH comme le suggère la loi de Mott observée en conductivité (cf. §-V.2.1.5). Un tel mécanisme est attendu lorsque les porteurs sont localisés au sens d'Anderson par suite d'une fluctuation aléatoire de l'énergie potentielle aux sites cationiques. Ce phénomène est favorisé lorsque les bandes d'énergies occupées par les porteurs sont étroites [7].

Dans notre matériau le désordre peut résulter au moins en partie d'une distribution aléatoire des lacunes de thallium et des lacunes d'oxygène.

A basse température, les sauts à distances variables (VRH) sont favorisés dans la mesure où l'énergie du site d'arrivée est proche ou inférieure à celle du site de départ. Au fur et à mesure que l'énergie thermique croît, la longueur moyenne des sauts diminue et progressivement un mécanisme de sauts entre sites proches voisins (mécanisme de Miller-Abrahams [14]) se substitue au VRH.

Pourquoi le PTE de la phase recuite diminue-t-il avec la température alors qu'il est constant pour la phase brute ? Une telle diminution de α pourrait résulter d'un « piégeage » des porteurs si nous admettons que les lacunes d'oxygène, plus nombreuses dans le matériau recuit, créent des puits de potentiels plus profonds que dans le matériau brut.

### *V.2.2.6 - Calcul du PTE de Tl-1222 recuit*

Supposons que le modèle de création des lacunes par départ d'entités $(TlO_4)^{5-}$ peut être appliqué (cf. §-IV.2.2) et que, d'après les considérations faites ci-dessus, 0,4 atome de cobalt sur 2 sont en site de coordinence [V].

Par ailleurs, à basse température, l'étude magnétique a conduit au mélange de configurations suivant : 0,40 $Co^{3+}$(IS) + 0,60 $Co^{3+}$(HS) + 1 $Co^{2+}$(HS). De plus, il est raisonnable de supposer que la distorsion $C_{4v}$ du site de coordinence [V] stabilise les ions de spin intermédiaire comme le montre l'étude théorique du chapitre I.

Supposons qu'à basse température seuls les sites de coordinence [VI] participent au transport par sauts. Le nombre de sites cationiques disponibles passe alors de 2 à 1,6 par formulation $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$. Le nombre d'électrons disponibles est 1. Il s'ensuit que la quantité c dans la formule de Heikes (cf. Relation V-7) prend la valeur 0,625 et que le terme relatif à l'entropie de configuration $-\frac{k}{|e|}\ln\left(\frac{1-c}{c}\right)$ vaut 44,4μV.K$^{-1}$.

Le paramètre de maille **c** est sensiblement plus petit pour la phase recuite (**c**=30,20Å) que pour le matériau brut (**c**=30,30Å) ce qui doit correspondre à une diminution de l'allongement des octaèdres $CoO_6$. Nous pouvons alors admettre que l'orbitale $d_{xy}$ est moins fortement déstabilisée par rapport aux orbitales $d_{xz}$ et $d_{yz}$ dans la phase recuite que dans la phase brute. Les facteurs β de dégénérescence peuvent alors être calculés en considérant le saut d'un électron d'un ensemble $t_{2g}^5$ d'un ion $Co^{2+}$ HS à un ensemble $t_{2g}^4$ d'un ion $Co^{3+}$ HS. Pour chacune des deux configurations, la dégénérescence orbitale est égale à 3. Les dégénérescences de spin (2S+1) sont respectivement égales à 2 et à 3. Nous en déduisons, pour le terme correspondant de la formule de Heikes : $-\frac{k}{|e|}\ln\frac{\beta_2}{\beta_3}$ (k/e) = 35,3μV.K$^{-1}$.

Ce calcul conduit à une valeur théorique du PTE, à basse température, de 79,7μV.K$^{-1}$. Cette valeur est à comparer à la valeur expérimentale qui est comprise entre 90μV.K$^{-1}$ (à 150K) et 70μV.K$^{-1}$ (à 300 K).

Lorsque la température augmente, α diminue ce que nous attribuons à une augmentation du nombre de porteurs. D'après la variation linéaire de α en fonction de 1000/T, l'énergie d'activation du nombre de porteurs serait de l'ordre de 35 meV. Elle correspond au piégeage des porteurs sur les sites de coordinence [V]. Nous pouvons donc considérer qu'au-delà de 550K la totalité des sites du cobalt participe au transport qui, rappelons-le, met en oeuvre des sauts entre sites proches voisins pourvu qu'ils soient occupés par des ions de valences différentes. Le nombre de sites disponibles ramené à une entité formulaire $Tl_{1-\alpha}Sr_3LaCo_2O_{9-\delta}$ est alors de 2. Le nombre d'électrons est le même qu'à basse température, soit 1. Nous en déduisons c=0,5 et la contribution de l'entropie de configuration à la formule de Heikes devient nulle à température élevée. Il reste la contribution des dégénérescences orbitalaires et de spin dont le calcul a été fait ci-dessus, ce qui conduit à une valeur du PTE de 35μV.K$^{-1}$. Cette valeur théorique n'est pas très éloignée de la valeur expérimentale de 20μV.K$^{-1}$ mesurée à 600K.

### *V.2.2.7 - Conclusion sur le PTE de Tl-1222*

La transformation irréversible vers 475K de la phase Tl-1222 brute se traduit par une modification importante du comportement du PTE (cf. Figure V-10). Pour interpréter ces résultats nous avons fait appel à un mécanisme de hopping et au modèle de Heikes. Dans le cas de la phase brute le nombre de porteurs n'évolue pas avec la température alors que pour le matériau recuit, nous avons été conduits à émettre l'hypothèse qu'une partie des porteurs était piégée à basse température dans des sites pyramidaux. L'élévation de température libère ces porteurs et entraîne la forte chute du PTE observée entre 300 et 600K.

## *REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES*


[1] E. König,
*Landolt-Börnstein* 1966, **2**, 1

[2] P. Ganguly, S. Ramasesha,
*Magnetism Letters* 1980, **1**, 131

[3] C.N.R. Rao, P. Ganguly, K.K. Singh, R.A. Mohan Ram,
J. Solid State Chem. 1988, **72**, 14

[4] J. B. Goodenough,
« *Progress in Solid State Chemistry* » **5**
Ed. H Reiss, New York: Pergamon, 1971

[5] J. Laplune,
*L'onde électrique* 1955, **335**, 113

[6] P. Dordor, E. Marquestaut, C. Salducci, P. Hagenmüller,
*Rev. Phys. Appl.* 1985, **20**, 795

[7] N.F. Mott,
« *Metal-insulator Transitions* »,
2nd ed., Taylor Francis Publ., London-New York-Philadelphia, 1990, 50

[8] N.F. Mott, E.A. Davis,
« *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* »,
2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1979, 35

[9] A.L. Efros, B.L. Shklovskii,
*J. Phys.* 1975, **C8**, L49

[10] P. Dordor, E. Marquestaut, G. Villeneuve,
*Rev. Phys. Appl.* 1980, **15**, 1607

[11] J.P. Doumerc,
*J. Solid State Chem.* 1994, **110**, 419

[12] D.B. Marsh, P.E. Paris,
*Phys. Rev. B* 1996, **54**, 7720

[13] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa,
*Phys. Rev. B* 2000, **62**, 6869

[14] A. Miller, E. Abrahams,
*Phys. Rev.*1961, **120**, 745

## CHAPITRE VI

# Structure électronique des cobaltites Tl-1222

# CHAPITRE VI
# STRUCTURE ELECTRONIQUE DES COBALTITES TL-1222

Afin de mieux comprendre le comportement électronique du cobaltite $TlSr_3LaCo_2O_9$ et de le comparer à celui d'autres cobaltites, nous avons réalisé des calculs de structure électronique dans une approche de type liaison forte à l'aide d'une méthode de type Hückel étendu (EHTB), en collaboration avec A. Villesuzanne.

## VI.1 - CALCUL DE LA STRUCTURE DE BANDES DE TL-1222 PAR LA METHODE EHTB

Des calculs de structure électronique (structure de bandes) ont été effectués par la méthode semi-empirique de Hückel étendue (EHTB : Extended Hückel Tight-Binding method) [1, 2, 3], implémentée dans le logiciel CAESAR [4]. La méthode EHTB est bien adaptée à l'étude de systèmes comportant un nombre important d'atomes par maille ; elle permet d'accéder à une information quantitative pour les grandeurs caractérisant la liaison chimique : hybridations, populations de recouvrement (COOP, Crystal Orbital Overlap Population). La méthode EHTB n'étant pas de type champ auto-cohérent, les grandeurs énergétiques obtenues (largeurs de bandes, bandes interdites, énergie totale) sont seulement qualitatives ; les bandes interdites sont par exemple systématiquement surestimées. Néanmoins, un bon accord avec l'expérience est généralement obtenu pour l'évolution de ces grandeurs en fonction de paramètres chimiques ou structuraux, ou dans le cadre d'études de nature comparative [5, 6].

Contrairement aux méthodes *ab initio*, la structure électronique obtenue par la méthode EHTB ne dépend pas du nombre d'électrons du système, mais de la base d'orbitales atomiques choisie pour développer les orbitales électroniques cristallines ; il est ainsi possible d'étudier les effets liés à des substitutions (effet de liaison antagoniste) ou à des lacunes sans, par exemple,

ajuster strictement la stœchiométrie en oxygène. En d'autres termes, la distribution en énergie des états ne dépend pas du niveau de Fermi, qui peut être ajustée a posteriori.

### *VI.1.1 - DESCRIPTION GENERALE DE LA METHODE EHTB*

Cette méthode permet de calculer les énergies des orbitales de valence monoélectroniques pour des clusters ou des structures cristallines en certains points de la zone de Brillouin.

Ces orbitales sont exprimées sur une base d'orbitales atomiques (OA) de type Slater (fonctions hydrogénoïdes simplifiées optimisées dans la région caractéristique de la liaison chimique). Dans le cas d'un cristal, la base est constituée des OA de valence $\{\chi\}$ de chaque atome de la maille primitive, adaptées à la symétrie de translation, c'est à dire mises sous la forme de fonctions de Bloch :

$$\Phi_k(\vec{r}) = \sum_n \exp(i\vec{k}.\vec{R}_n).\chi(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

où $\vec{R}_n$ est un vecteur du réseau de Bravais, $\vec{k}$ un vecteur appartenant à la première zone de Brillouin et où $\chi$ a l'expression suivante :

$$\chi_{nlm}(r,\theta,\varphi) = N\, r^{n-1}.\exp\left(-\frac{\zeta r}{a_0}\right) Y_{lm}(\theta,\varphi)$$

où n, l, m sont les nombres quantiques caractérisant l'orbitale atomique $\chi$, N une constante de normalisation, $a_0$ le rayon de Bohr et $Y_{lm}$ une harmonique sphérique.

Le calcul des orbitales électroniques et de leurs énergies se fait par la résolution des équations matricielles de Hartree-Fock **FC = SCE** où **F** est la matrice des termes d'interaction entre orbitales de la base (éléments de matrice de l'hamiltonien effectif), **C** contient les coefficients qui relient les orbitales moléculaires aux orbitales atomiques , **S** est la matrice de recouvrement entre les OA et enfin **E** est la matrice diagonale des énergies des orbitales cristallines.

### *VI.1.2 - PARAMETRES DE CALCUL POUR L'ETUDE DU SYSTEME TL-1222*

La méthode utilisée nécessite un nombre entier d'atomes par entité. Il est donc nécessaire pour la phase Tl-1222 de considérer une composition stœchiométrique soit $TlSr_3LaCo_2O_9$. De plus, la répartition statistique du lanthane et du strontium dans les sites

Sr/La(1) et Sr/La(2) ne peut être simulée par cette méthode de calcul. Nous avons dû, dans le cas de nos échantillons, considérer une maille de mode I, avec Z = 1 et non plus 2, contenant 1 plan lanthane et 3 plans strontium. Ceci implique deux environnements cationiques (seconds voisins) différents pour le cobalt. Un premier environnement est constitué de 8 atomes de strontium $\{Sr_8\}$, et un second formé par 4 atomes de strontium et 4 atomes de lanthane $\{Sr_4La_4\}$. Ainsi, le rapport Sr/La est conservé égal à 3 dans cette maille. Comme il existe deux sites différents dans la maille de départ, nous avons calculé deux structures, une première où le plan lanthane est à la côte z = 0,0845 (Sr/La(1)) et une deuxième pour la côte z = 0,2043 (Sr/La(2)).

Comme nous l'avons vu précédemment, une base d'OA de valence est fixée pour chaque atome de la maille unitaire : les éléments diagonaux de la matrice de Fock (énergies d'ionisation associées aux orbitales atomiques) sont paramétrés (VSIP : Valence Shell Ionization Potentials) et les éléments non diagonaux (interactions des OA) sont calculés à partir des énergies des OA et des intégrales de recouvrement selon la formule de Wolfsberg-Helmolz modifiée [2].

### *VI.1.3 - LES RESULTATS*

Les calculs de structures de bandes par la méthode EHTB ont été effectués à partir des données structurales obtenues à 300K (cf. §-IV.2.2). Ils doivent permettrent de discuter la configuration électronique du cobalt.

Le Tableau VI-1 donne les paramètres inhérents à la méthode EHTB, décrivant l'énergie des OA et le paramètre $\zeta$ dans leur expression de type Slater [7] (dans le cas dit double-$\zeta$, l'orbitale est exprimée comme une combinaison linéaire de deux orbitales de Slater). Des paramètres standards non modifiés ont été utilisés pour nos calculs.

La Figure VI-1 et la Figure VI-2 donnent les courbes de densité d'états obtenues pour $TlSr_3LaCo_2O_9$, ainsi que les contributions de chaque type d'environnement du cobalt à la densité d'états totale. Nous n'avons représenté que les bandes à caractère 3*d* du cobalt, les bandes associées aux orbitales 6*s* du thallium sont situées au-delà de -9eV et celles associées aux orbitales 2*p* de l'oxygène se situent entre -17.5 et -14.5 eV

Nous constatons un fort recouvrement des bandes du cobalt à caractère $d_{xy}$ et $d_{xz,yz}$. La bande $d_{z^2}$ est plus déstabilisée dans Tl-1222 que dans le cas de la phase Tl-1201 (HT) où cette bande était mélangée aux bandes $d_{xy}$ et $d_{xz,yz}$ [8]. La bande $d_{x^2-y^2}$ est située à plus haute énergie du fait des courtes distances équatoriales Co-O(3) comme pour les phases HT et LT de Tl-1201. Cette dernière bande correspond ainsi aux recouvrements les plus importants entre les orbitales 3*d* du cobalt et 2*p* de l'oxygène.

| atome | $\chi_i$ | $H_{ii}$ (eV) | $\zeta_i$ | $c_i$ |
|---|---|---|---|---|
| Sr | 5s | -6.62 | 1.214 | 1. |
| | 5p | -3.92 | 1.214 | 1. |
| La | 6s | -7.67 | 2.14 | 1 |
| | 6p | -5.01 | 2.08 | 1 |
| | 5d | -8.21 | 3.78 | 0.7765 |
| | | | 1.381 | 0.4586 |
| Tl | 6s | -11.6 | 2.300 | 1. |
| | 6p | -5.8 | 1.600 | 1. |
| Co | 4s | -9.21 | 2.000 | 1. |
| | 4p | -5.29 | 2.000 | 1. |
| | 3d | -13.18 | 5.550 | 0.5680 |
| | | | 2.100 | 0.6060 |
| O | 2s | -32.3 | 2.275 | 1. |
| | 2p | -14.8 | 2.275 | 1. |

*Tableau VI-1 : Calculs EHTB: exposants $\zeta_i$, coefficients $c_i$ et énergies d'ionisation de valence $H_{ii}$ pour les orbitales de type Slater $\chi_i$. Une combinaison double-ζ (combinaison linéaire de deux orbitales de Slater) est utilisée pour les orbitales 3d du cobalt.*

Rappelons qu'autour du cobalt deux environnements cationiques très différents ({$Sr_8$} et {$Sr_4La_4$}) ont été pris en compte dans ce calcul. En effet, les liaisons concurrentielles Sr-O ou La-O de la liaison Co-O n'auront pas la même influence. Les électronégativités du strontium et

du lanthane sont très différentes, si bien que la liaison Sr-O est fortement ionique tandis que la liaison La-O est plus covalente, puisqu'il y a un fort recouvrement entre les orbitales 5*d* du lanthane et avec les orbitales 2*s* de l'oxygène. Dans ce dernier cas, ceci implique une contribution moins importante des orbitales 2*s* à la bande $3d_{x^2-y^2}$ du cobalt, ce qui se traduit par un élargissement de la bande correspondante. Ce phénomène d'élargissement de la largeur de bande en substituant le strontium par du lanthane est observé indifféremment quand le lanthane est placé en site Sr/La(1) (Figure VI-2) ou en site Sr/La(2).

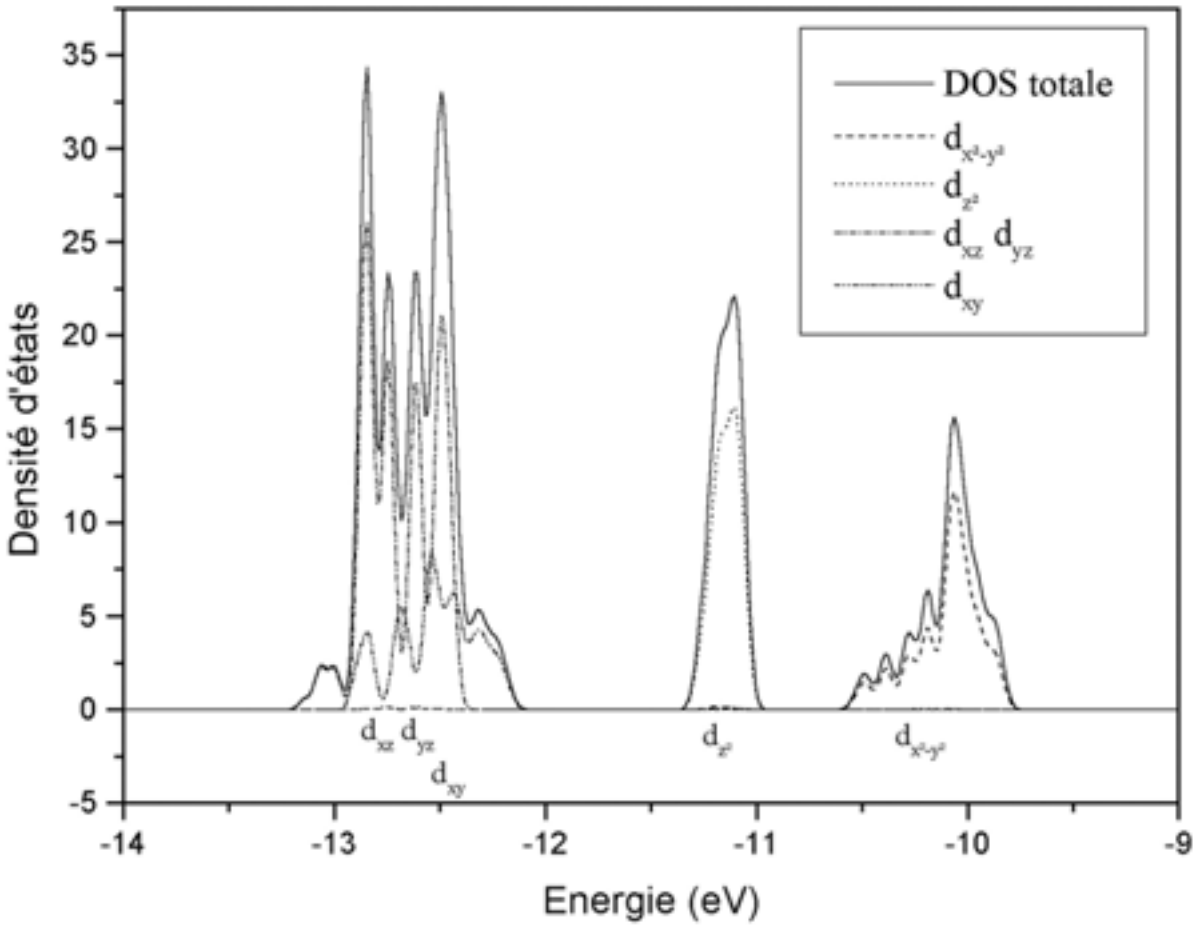



*Figure VI-1 : Calculs EHTB pour $TlSr_3LaCo_2O_9$.*
*Courbes de densités d'états totales et partielles*

Ces calculs de structures de bandes permettent d'établir une hiérarchie entre les différentes bandes relatives aux orbitales *d* et de mettre en évidence l'effet de la substitution du strontium pour la bande $d_{x^2-y^2}$ par le lanthane. Une question se pose : où placer le niveau de Fermi ? Autrement dit, à partir du schéma monoélectronique obtenu, comment tenir compte des corrélations électroniques qui jouent un rôle important dans les oxydes des métaux de transition

dans lesquels les bandes sont étroites ? L'effet des corrélations revient, en première approximation, à rendre énergétiquement favorable l'occupation par un seul électron d'un certain nombre de bandes proches de $E_F$. Nous pouvons sur la base d'un diagramme d'énergie, calculé par la méthode EHTB, prendre en compte qualitativement l'effet des corrélations en discutant sur les positions de $E_F$. Il s'agit ici d'une approximation de type bandes rigides, les énergies des bandes ne dépendant pas de leur occupation.

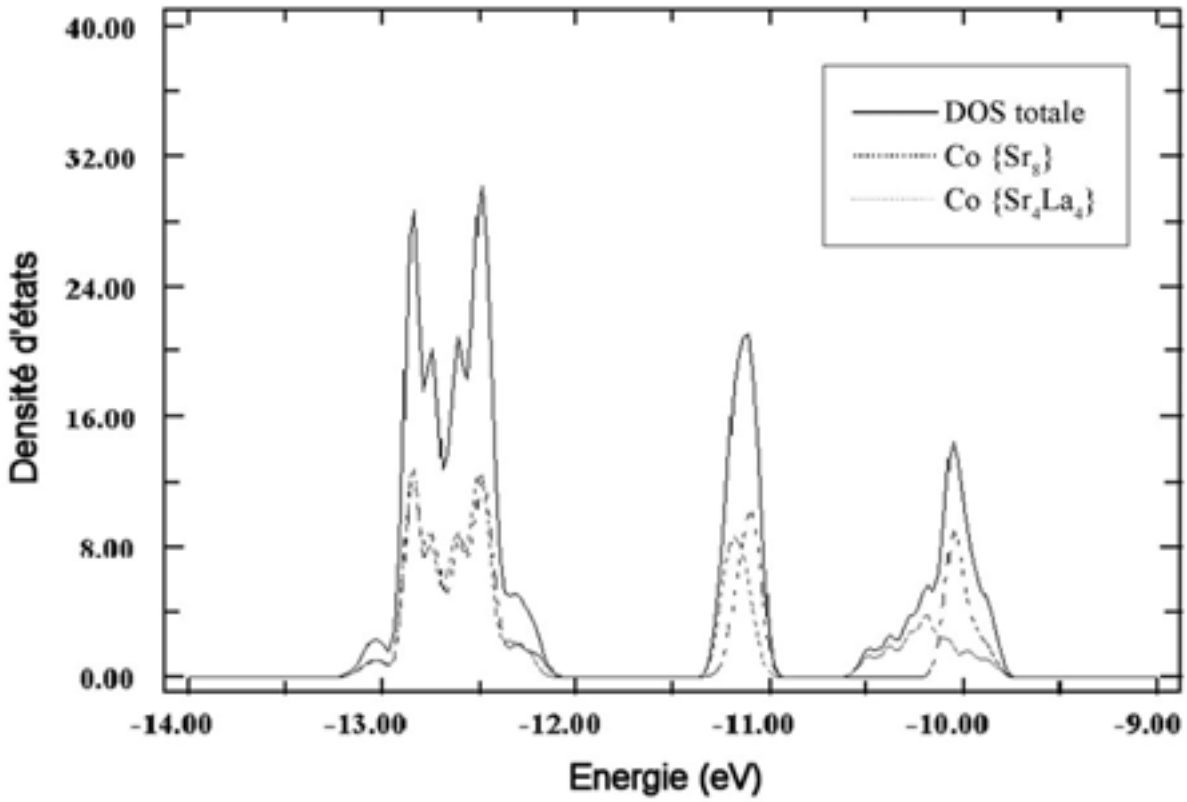



*Figure VI-2 : Calculs EHTB pour $TlSr_3LaCo_2O_9$.*
*Courbes de densité d'état en différenciant les deux environnements possibles du cobalt.*

### *VI.1.4 - LA NOTION DE POPULATION DE RECOUVREMENT*

Le caractère covalent du réseau peut être évalué en utilisant la notion de population de recouvrement (COOP) définie dans le cadre de la méthode EHTB [1, 3]. En effet, les COOP donnent en terme de covalence, la contribution des orbitales cristallines à une liaison donnée dans le cristal. Leur signe révèle le caractère liant ou antiliant, leur valeur absolue indique le poids de cette contribution. La population de recouvrement est une extension au solide de la population de recouvrement de Mulliken définie pour les molécules [9, 10].

La relation entre COOP et covalence peut être illustrée par un exemple simple : une orbitale moléculaire $\phi_{A-B}$ associée à une liaison A-B est décrite par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques : $\phi_{A-B} = c_A \chi_A + c_B \chi_B$ où $\chi_A$ et $\chi_B$ sont les orbitales atomiques respectives des atomes A et B, $c_A$ et $c_B$ étant leurs coefficients normalisés. La population de recouvrement associée à $\phi$ vis-à-vis de la liaison A-B, est : $COOP(\phi) = 2\ c_A\ c_B\ S_{AB}$ où $S_{AB}$ est l'intégrale de recouvrement des OA ($< \chi_A \mid \chi_B >$).

La population de recouvrement est donc proportionnelle à deux quantités qui sont liées à la covalence : l'intégrale de recouvrement et le produit $c_A\ c_B$ qui prend une valeur maximale pour $c_A = c_B$.

Il est possible d'analyser plus en détail, l'effet de liaison antagoniste en effectuant des calculs de population de recouvrement, montrant le caractère liant ou antiliant des différentes bandes d'énergie vis-à-vis de liaisons choisies [5, 6, 9, 10].

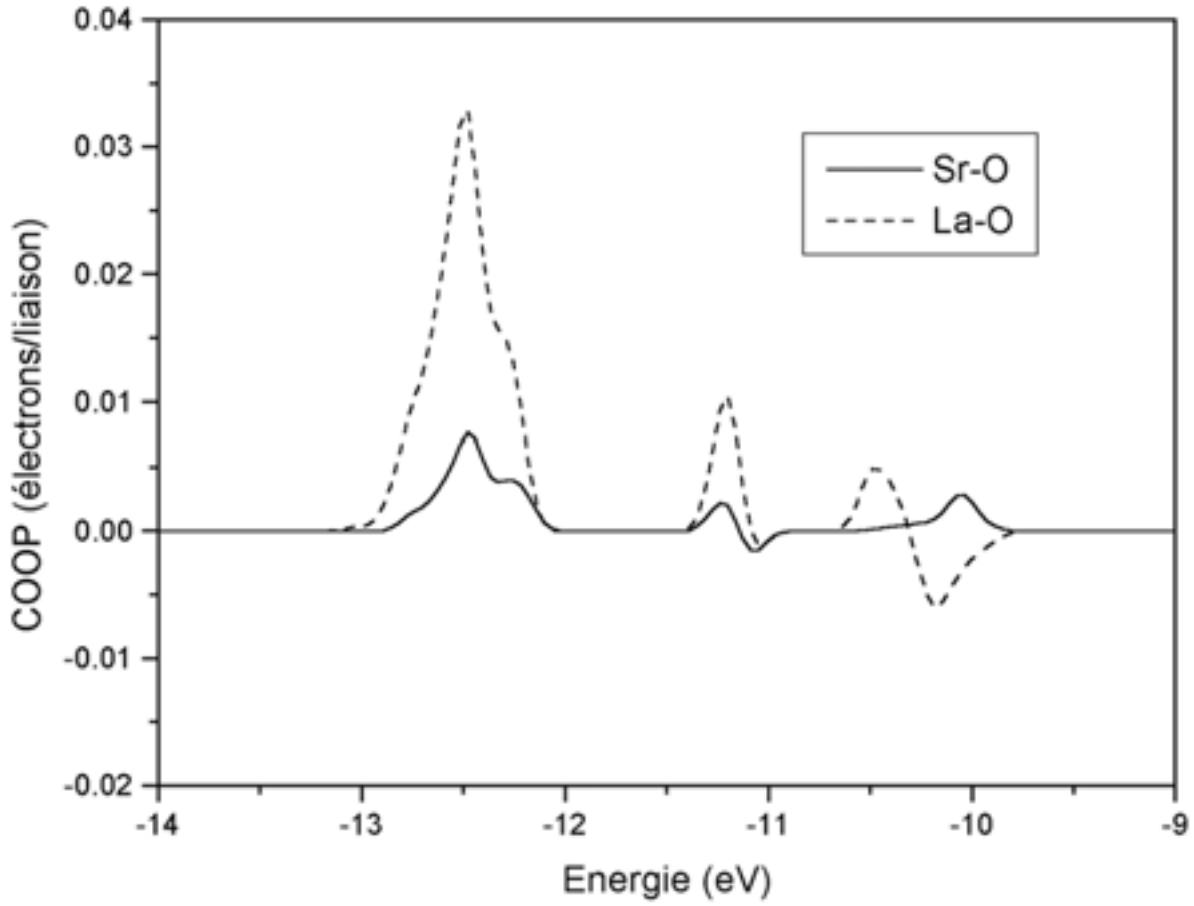



*Figure VI-3 : Populations de recouvrement relatives aux liaisons La-O et Sr-O dans les bandes 3d pour $TlSr_3LaCo_2O_9$.*

La Figure VI-3 montre les courbes de population de recouvrement calculées par la méthode EHTB pour $TlSr_3LaCo_2O_9$. A une énergie donnée, la valeur absolue de la population de recouvrement indique l'importance de la contribution (en terme de covalence) des électrons correspondant à un type de liaison choisi dans le cristal. Son signe donne le caractère liant ou antiliant de cette contribution. Les COOP Sr-O et La-O montrent les interactions liantes La-O en bas de bande $d_{x^2-y^2}$ (autour de -10.5 eV) responsables de l'élargissement de cette bande. Les interactions Sr-O correspondantes sont non liantes (COOP proche de 0) et ne stabilisent donc pas le bas de bande.

## VI.2 - DISCUSSION

Comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises, les calculs de structure de bandes monoélectroniques ne conduisent à une description valable du système que lorsque les paramètres d'échange-coorrélation intra-atomiques sont faibles, notamment par rapport au champ cristallin. Dans de telles conditions, la position du niveau de Fermi est obtenue en occupant successivement, avec deux électrons de fonction de spin opposées, des niveaux disponibles à énergie croissante. Par exemple, pour des ions $Co^{3+}$ en site octaédrique cette approche est correcte si l'ion possède une configuration à spin faible (S=0) $t_{2g}^6\ e_g^0$. La prise en compte de l'échange va éventuellement entraîner l'occupation de certains niveaux par un seul électron de spin majoritaire. Les diagrammes du chapitre I concernant les ions $d^6$ et $d^7$ présents dans nos matériaux peuvent nous aider à situer le niveau de Fermi sur la base de calculs EHTB dans une hypothèse de schéma de bandes rigides.

Pour discuter de l'état métallique ou isolant du système, par rapport aux calculs présentés ci-dessus concernant un composé stœchiométrique contenant seulement du $Co^{3+}$, trois effets supplémentaires sont à considérer :

**(i)** les écarts à la stœchiométrie en thallium et en oxygène entraînent l'apparition d'une valence mixte,

**(ii)** la compétition entre la largeur de bande W (proportionnelle à $\beta_{M\text{-}O}^2 / (H_{ii}(M)\text{-}H_{ii}(O))$ où $\beta_{M\text{-}O}$ est l'intégrale de résonance caractérisant la liaison et $H_{ii}$ l'intégrale de Coulomb des atomes liés) et la répulsion intra-atomique $U_H$ au sens de Hubbard,

**(iii)** le désordre structural associé à la distribution des lacunes qui peut engendrer des fluctuations d'énergie potentielle suffisantes pour créer un phénomène de localisation d'Anderson si le niveau de Fermi est situé dans une bande étroite ou près d'un bord de bande.

La non-stœchiométrie observée conduit globalement à la formation de $Co^{2+}$ ce qui va contribuer à déplacer le niveau de Fermi vers des énergies plus élevées.

Dans le domaine où $Co^{3+}$ et $Co^{2+}$ sont HS, le seul électron de spin minoritaire de $Co^{3+}$ (HS) occupe une bande d'énergie $d_{xz,yz}^{\downarrow}$ déstabilisée de $4J_H$ par rapport à la bande $d_{xz,yz}^{\uparrow(do)}$ (cf. §-I.1.2 Figure I.4). Les deux électrons de $Co^{2+}$ vont également occuper cette bande. Dans la mesure où nous n'avons pas mis en évidence d'ordre entre les ions $Co^{3+}$ et $Co^{2+}$, nous admettrons que nous avons affaire à une valence mixte de classe II selon Day et Robins, c'est à dire que les sites des deux ions sont équivalents. Si nous supposons que la valence mixte correspond à *x* $Co^{2+}$ et *(1-x)* $Co^{3+}$, nous aurons un taux de remplissage de la bande $d_{xz,yz}^{\downarrow}$ de (1+x)/2. Nous remarquerons que cette bande est plus qu'à moitié occupée et que par conséquent nous pouvons prévoir un PTE positif, ce que nous avons observé (cf. §-V.2.2). Si nous regardons le schéma de la Figure VI-1, la situation est en réalité plus complexe. En effet, les bandes $d_{xz,yz}$ et $d_{xy}$ apparaissent dégénérées. Les DOS relatives à ces bandes comportent des structures complexes. Nous notons un minimum de DOS vers le centre de cette bande « $t_{2g}$ ». La prédiction précédente concernant le PTE reste donc valable pour approximativement $0 < x \leq 0,5$.

Comme nous pouvons le prévoir pour des liaisons π, le terme $\beta_\pi$ est relativement faible et les bandes $d_{xz,yz}$ sont étroites. La bande $d_{xy}$ est sensiblement plus dispersée, ce qui peut s'expliquer par des distances Co-O plus courtes et donc des interactions plus fortes et $\beta_{xy} > \beta_{xz,yz}$ entraînant $W_{xy} > W_{xz,yz}$.

Néanmoins comme nous venons de le souligner la dispersion de ces bandes $t_{2g}$ reste faible avec des structures de DOS qui laissent supposer des valeurs très élevées de la masse effective. Ceci réalise des conditions favorables à un phénomène de localisation tel que nous l'avons évoqué ci-dessus (iii) et au chapitre V pour rendre compte de la variation thermique de la conductivité électrique.

Enfin au cours de cette discussion n'a pas encore été évoqué le rôle des interactions électron-phonon si ce n'est en faisant allusion au caractère de valence mixte de classe II. Il est clair que nos matériaux ne sont pas métalliques. Le transport électronique se fait donc par un mécanisme de hopping que nous avons décrit au chapitre V. Les porteurs de charge n'ayant pas un caractère itinérant ne sont pas décrits par des fonctions de Bloch étendues à tout l'espace mais plus exactement par des fonctions d'Anderson localisées dans l'espace. La probabilité de présence de l'électron est donc, à un instant donné, plus grande sur un site que sur un autre. La présence de l'électron entraîne une relaxation des distances Co-O qui, en retour, favorise la

localisation de l'électron sur le site considéré. Ce phénomène, qui dans certains cas peut devenir coopératif et entraîner une transition de type Peierls pourvu que la distorsion favorise un état électronique de plus basse énergie (par exemple, par ouverture d'un gap au niveau de Fermi), est contrebalancé par une perte d'énergie élastique ou autrement dit les vibrations des atomes d'oxygène. Il en résulte un phénomène de conduction par saut, la probabilité de saut étant maximum lorsqu'un atome d'oxygène est équidistant de deux sites cationiques de valences différentes.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*


[1] R. Hoffmann,
*J. Chem. Phys.* 1963, **39**, 1397

[2] J.H. Ammeter, H.B. Bürgi, J.C. Thibeault, R. Hoffmann,
*J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 3686

[3] M.H. Whangbo, R. Hoffmann,
*J. Am. Chem. Soc.* 1978, **100**, 6093

[4] Programme *CAESAR,*
J. Ren, W. Liang, M.-H. Whangbo,
*Crystal and Electronic Structure Analysis Using CAESAR,* 1998,
http://www.PrimeC.com/

[5] J. K. Burdett,
*« Chemical Bonding in Solids »*,
Oxford University Press, New York, 1995

[6] R. Hoffmann,
*« Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures »*,
VCH, New York, 1988.

[7] J.-L. Rivail,
*« Eléments de Chimie Quantique »*,
InterEditions/Editions du CNRS, 1989

[8] J.P. Doumerc, M. Coutanceau, A. Demourgues, E. Elkaim, J.C. Grenier, M. Pouchard,
*J. Mater. Chem.* 2001, **11**, 78

[9] R.S. Mulliken,
*J. Chem. Phys.* 1955, **151**, 205

[10] T. Hughbanks, R. Hoffmann,
*J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**, 3528

# Conclusion Générale

# CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'isoler la configuration de spin intermédiaire du cobalt (III) dans une structure de type Tl-1222 isotype de certains cuprates supraconducteurs. En effet, nous avons montré à l'aide d'un modèle tenant compte des énergie d'échange, des interactions coulombiennes et du champ cristallin, comment une distorsion de l'octaèdre du cobalt pouvait stabiliser une telle configuration dans le cas du cobalt trivalent. En outre, la structure des cuprates supraconducteurs Tl-1222 comporte une distorsion axiale du type recherché.

La comparaison de plusieurs méthodes de synthèse, après une mise au point délicate, a permis de préparer le composé $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ avec une pureté suffisante pour entreprendre sa caractérisation et l'étude des propriétés électroniques. L'analyse chimique a montré que le matériau est déficitaire en thallium et en oxygène, ce qui entraîne un degré d'oxydation d'environ 2,75 pour les atomes de cobalt. Un modèle a été proposé pour expliquer l'agencement des lacunes de thallium et d'oxygène. Ces dernières modifient l'environnement de certains atomes de cobalt, dont la coordinence passe de six à cinq.

Une étude en fonction de la température a montré l'instabilité sous air de cette phase : en effet, Tl-1222 brut se transforme irréversiblement vers 600K en une phase Tl-1222 recuite où le degré d'oxydation du cobalt chute à 2,50. Si le traitement thermique est poursuivi jusqu'à 1200K, la totalité de thallium quitte alors la structure pour former un composé de type 0201, $Sr_{1.5}La_{0.5}CoO_{4-\delta}$.

Les analyses radiocristallographiques ont permis de suivre l'évolution de la phase Tl-1222 brute vers la phase recuite puis vers la phase 0201 exempte de thallium. Cette étude a permis de confirmer la présence de lacunes de thallium et d'oxygène. Ces lacunes semblent être réparties statistiquement (défauts locaux) dans la maille, ne faisant pas apparaître de surstructure lors de l'analyse en microscopie électronique en transmission.

Les propriétés électroniques des phases Tl-1222 brute et recuite sont assez proches. Les mesures d'aimantation ont révélé un comportement fortement anti-ferromagnétique au-dessus de 300K où les cobalt ont une configuration HS. En revanche en-dessous de 300K, l'établissement d'un équilibre de spin entre le $Co^{3+}$(HS) et $Co^{3+}$(IS) tend à favoriser les interactions ferromagnétiques.

Les mesures de conductivité électrique ont mis en évidence que ces deux phases avaient un comportement semi-conducteur et que pour des températures inférieures à 200K, un mécanisme de saut à distance variable prédominait. Une évolution irréversible est observée pour la variation thermique de la conductivité et pour celle du pouvoir thermo-électrique. Le comportement de ce dernier a été interprété à l'aide du modèle de Heikes. Si dans la phase brute le nombre de porteurs est indépendant de la température, en revanche, nous avons émis l'hypothèse que pour la phase recuite une partie des porteurs était piégée à basse température dans les sites pyramidaux générés par les lacunes d'oxygène.

Enfin, les calculs de structure de bandes à l'aide de la méthode EHTB modifiés de façon qualitative pour prendre en compte la valence mixte $Co^{3+}/Co^{2+}$ ainsi que les effets dus aux corrélations et à l'échange électronique, conduisent à une densité d'états non nulle au niveau de Fermi. Le caractère non métallique du matériau est alors attribué à un phénomène de localisation au sens d'Anderson, et la conduction résulte d'un mécanisme de sauts thermiquement activés.

## Physico-chimie de cobaltites à mono-couche de thallium de type 1222

Si en site octaédrique régulier la configuration de spin la plus fréquemment observée pour l'ion $Co^{3+}$ ($3d^6$) est S=0 (LS), un modèle simple faisant intervenir les énergies d'échange-corrélation et de champ cristallin permet de prévoir qu'un allongement de l'octaèdre favorise les états S=2 (HS) ou S=1 (IS). Une telle distorsion se rencontre dans la structure 1222 des cuprates de thallium. Après une mise au point délicate le composé $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ a été préparé et caractérisé. Un équilibre de spin IS-HS ainsi que l'existence d'une valence mixte $Co^{3+\ /\ 2+}$ jouent un rôle important dans l'interprétation des propriétés électroniques. Le comportement de ce nouveau cobaltite est comparé à celui d'autres oxydes de cobalt 2D en particulier sur la base d'un calcul de structure électronique.

**Mots clés** : thallium strontium lanthane cobalt oxydes / cobaltites de thallium Tl-1222 / propriétés électroniques / pouvoir thermoélectrique / transitions de spin / transport électronique / localisation électronique / transitions métal-isolant.

## Preparation and electronic properties of a new 1222-type thallium cobaltite

When located in a regular oxygen octahedron, $Co^{3+}$ ions ($3d^6$) generally exhibit a low spin configuration (S=0). However a simple model, based on the competition between exchange, correlation and crystal field effects, predicts than an elongation of the octahedron favors an intermediate spin (IS, S=1) or high spin (HS, S=2) states. Such a distortion has been previously reported in thallium cuprates having 1222 structure. Looking for these unusual spin configurations, a new compound $Tl_{0.9}Sr_3LaCo_2O_{8.6}$ could be prepared, using a critical elaboration process, and characterized. The IS/HS equilibrium together with the mixed valence $Co^{3+\ /\ 2+}$ were find to play an essential role in the electronic properties. The behavior of this new cobaltite is compared with those of other 2D Co oxides, especially on the basis of band structure computation.

**Keywords** : thallium strontium lanthanum cobalt oxides / Tl-1222 thallium cobaltites / electronic properties / thermoelectric power / spin state transitions / electronic transport / electronic localization / metal-insulator transitions.