



HAL
open science

Halogénéation et propriétés structurales et supraconductrices des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (phases de type T) et $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (phases de type T, T* ou T')

Ezzedine Ben Salem

► **To cite this version:**

Ezzedine Ben Salem. Halogénéation et propriétés structurales et supraconductrices des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (phases de type T) et $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (phases de type T, T* ou T'). Matériaux. Université de Bordeaux I, 1994. Français. NNT : 1994BOR10642 . tel-00139979

HAL Id: tel-00139979

<https://theses.hal.science/tel-00139979>

Submitted on 4 Apr 2007

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

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

N° d'ordre : 1205

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Ezzedine BEN SALEM**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

Titre:

**Halogénéation et propriétés structurales et supraconductrices des oxydes
 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (phases de type T) et $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (phases de type T,
T* ou T')**

Soutenue le : 20 Décembre 1994

Après avis de : MME M. HERVIEU Rapporteurs
M J. P. MERCURIO

Devant la commission d'examen formée de :

MM	J. ETourneau	Professeur	Président
	M. BEN AMARA	Professeur	Examineurs
	B. CHEVALIER	Directeur de Recherche CNRS	
MME	M. HERVIEU	Professeur	
MM	J. P. MERCURIO	Professeur	
	A. TRESSAUD	Directeur de Recherche CNRS	Rapporteur

A la mémoire de mon père

A ma mère, témoignage de ma grande reconnaissance

A Rachida, Abderrahemen, Amna, Ahmed et Mohamed

A tous ceux qui me sont chers

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS de l'Université BORDEAUX I.

Je remercie Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU**, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, pour l'accueil qu'il m'a réservé et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail à travers ses conseils avisés.

Madame **M. HERVIEU**, Professeur à l'Institut des Sciences de la Matière et du Rayonnement de CAEN, a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail et participer à mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Monsieur **J. P. MERCURIO**, Professeur à l'Université de LIMOGES, m'a fait l'honneur de juger ce travail et de participer à mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Monsieur **M. BEN AMARA**, Professeur à la Faculté des Sciences de MONASTIR (TUNISIE), m'a fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury de thèse. Je le remercie sincèrement.

Monsieur **B. CHEVALIER**, Directeur de Recherche au CNRS, a dirigé avec beaucoup de compétence et d'efficacité l'ensemble de ce travail. Durant mon séjour au laboratoire, j'ai pu apprécier ses qualités humaines, sa disponibilité quotidienne et partager son goût pour la recherche dans le sérieux et la bonne humeur. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma sincère amitié.

Monsieur **A. TRESSAUD**, Directeur de Recherche au CNRS, a collaboré très activement à la réalisation de ce travail. Son expérience, ses conseils quotidiens et sa gentillesse m'ont été très précieux. Je lui exprime toute ma gratitude et ma profonde estime.

Je tiens à remercier Monsieur **P. GRAVEREAU**, Maître de Conférences à l'Université BORDEAUX I, qui a participé à la réalisation de ce travail dans le domaine de la cristallographie. Durant ces trois années, j'ai pu apprécier sa gentillesse, sa disponibilité et ses grandes compétences.

Monsieur **F. WEILL**, Chargé de Recherche au CNRS, a contribué à l'avancement de ce travail dans le domaine de la microscopie électronique. Pour ses larges compétences et sa grande disponibilité, je le remercie vivement et lui adresse ma profonde gratitude.

Monsieur **A. DEMOURGUES**, Chargé de Recherche au CNRS, a collaboré à la réalisation de ce travail dans les études par absorption des rayons X. Durant notre collaboration, j'ai pu apprécier son enthousiasme, sa gentillesse et ses larges compétences. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère amitié.

Je voudrais remercier Messieurs **M. CASSART** et **J. P. ISSI** de l'Université Catholique de LOUVAIN (BELGIQUE) pour leur aide efficace dans les études des propriétés de transport électrique et thermique.

Messieurs **T. ROISNEL** du Laboratoire Léon Brillouin (C.E.A. SACLAY) et **J. M. KIAT** de l'Ecole Centrale de Paris ont apporté leur aide précieuse dans les domaines de la diffraction des neutrons et des rayons X à basse température. Je les remercie vivement.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur **L. LOZANO** pour son savoir faire en matière de fluoration. Tout le long de ce travail, j'ai pu apprécier sa disponibilité quotidienne et ses qualités humaines.

Monsieur **B. DARRIET**, Professeur à l'Université BORDEAUX I, m'a fait profiter de sa large expérience à travers ses conseils avisés. Pour sa gentillesse et son soutien amical, je le remercie vivement.

Je remercie également **B. LESTIENNE** pour sa gentillesse et son aide permanente dans le domaine de l'informatique.

Mes remerciements s'adressent aussi à Messieurs **J. P. CAZORLA**, **J. CLAVERIE**, **J. M. DANCE**, **J. DARRIET**, **G. DEMAZEAU**, **P. DURAND**, **L. FOURNES**, **M. LAHAYE**, **A. LARGETEAU**, **A. LARROCHE**, **G. LE FLEM**, **E. MARQUESTAUT**, **L. RABARDEL**, **R. SALMON**, **L. TRUT**, **R. VON DER MUHLL**, **J. VILLOT** et **A. WATTIAUX**.

Un grand merci à tous les étudiants du groupe " Magnétisme et détermination structurale " ainsi que ceux du groupe " Fluor " pour leur sympathie et bonne humeur : **B. LEPINE**, **T. BERLUREAU**, **E. HICKEY**, **F. MIRAMBET**, **D. LAFFARGUE**, **F. FOURGEOT**, **S. PECHEV**, **J. FOMPEYRINE**, **C. DUSSARAT**, **L. SAUTAREL**, **C. RICAULT**, **C. BRISSON**, **H. GUENGUARD**, **J. F. GERVAIS** et **F. MOUGUET**.

Enfin je ne saurais oublier tous ceux qui m'ont apporté leur soutien amical pendant mon séjour à BORDEAUX : **ALINE**, **ARLETTE**, **VALERIE**, **LOIC**, **FABIENNE**, **VERONIQUE**, **AMELIE**, **JEAN-MARC**, **ISSAM**, **HAMADI**, **HEDI**, **TAREK**, **MOURAD**, **KAMEL** et tous mes amis de l'AEALCS et de l'AETF.

Pour n'oublier personne, un grand merci à tous les membres permanents et non permanents du laboratoire. Une mention spéciale pour les amateurs du ballon rond qui ont animé les activités footballistiques de l'AEALCS.

Sommaire

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I : Propriétés structurales et supraconductrices des cuprates dérivant du type K_2NiF_4</u>	
A- Les oxydes adoptant les structures de type T, T' et T*	5
A-1- Propriétés structurales	5
A-1-a- La structure de type T	5
A-1-b- La structure de type T'	8
A-1-c- La structure de type T*	8
A-2- Propriétés supraconductrices	9
A-3- Transitions structurales en fonction de la température	11
B- L'oxyde $La_2CuO_{4+\delta}$	11
C- Halogénéation et supraconductivité	16
C-1- Chloration des oxydes de type T	16
C-2- Fluoration des oxydes de type T	18
C-2-a- Cas de La_2CuO_4, $La_{2-x}Nd_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) et $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$)	18
C-2-b- Cas des oxydes $La_{1,85-x}Nd_xSr_{0,15}CuO_4$ ($0 \leq x \leq 1$)	20
C-3- Fluoration des oxydes de type T'	20
D- Conclusions	22

**Chapitre II : Influence de la fluoration sur les propriétés
structurales et supraconductrices des oxydes
 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$)**

A- Le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	24
A-1- Corrélations entre les propriétés supraconductrices et les transitions structurales en dessous de 300K	24
A-2- La transition structurale (MTO) → (LTT) de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$	26
A-2-a- Influence de la pression statique	26
A-2-b- Influence des substitutions cationiques	27
A-2-c- Influence de la composition en oxygène	27
B- Fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$)	30
B-1- Mécanisme de la fluoration	30
B-2- Analyses chimiques : taux de Cu^{3+} avant et après fluoration	31
B-3- Fluoration et propriétés structurales	31
B-4- Fluoration et propriétés supraconductrices	38
B-4-a- Propriétés magnétiques	38
B-4-b- Propriétés de transport électrique et thermique	38
B-5- Influence de la fluoration sur les propriétés structurales de basse température des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,08; 0,125$ et $0,15$)	46
B-5-a- Cas de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$	48
B-5-b- Cas de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$	54
B-5-c- Cas de l'oxyde $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$	59
B-6- Conclusions	64

Chapitre III : Etude du système $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$
($0 \leq x \leq 1,2$) : influence de traitements
d'halogénéation sur les propriétés structurales
et supraconductrices

A- Le système $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$	67
A-1- Diagramme de phase	67
A-2- Structure cristalline de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$	71
de type T/O	
A-2-a- Etude par diffraction des rayons X	71
A-2-b- Etude par diffraction électronique	71
A-2-c- Etude par absorption X	74
A-2-d- Mise en évidence des transitions structurales en	81
fonction de la température	
A-3- Structure cristalline de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T*	85
A-3-a- Etude par diffraction des rayons X	85
A-3-b- Etude par diffraction électronique	89
A-3-c- Etude par absorption X	91
A-3-d- Mise en évidence des transitions structurales	96
en fonction de la température	
A-4- Propriétés électriques et magnétiques des phases de type	96
T ou T/O ($\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4 : 0 \leq x \leq 0,45$) et T*	
($\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$)	
A-5- Conclusions	102

B- Influence de la chloration sur les propriétés structurales et électriques de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$	103
B-1- Mécanisme de la chloration	103
B-2- Propriétés structurales	103
B-3- Propriétés supraconductrices	109
B-4- Comparaison des propriétés de $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore avec celles des phases isotypes traitées sous pression d'oxygène	109
C- Fluoration des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$	114
C-1- Mécanisme de la fluoration	114
C-1-a- Fluoration des oxydes de type T ou T/O	114
C-1-b- Fluoration de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$	116
C-2- Propriétés physiques des produits fluorés	120
C-2-a- Etude par mesures magnétiques	120
<u>C-2-a-1- Cas des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$)</u>	120
<u>C-2-a-2- Cas de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$</u>	120
C-2-b- Etude par R.P.E.	123
C-3- Oxyfluorure TF_1^* obtenu par traitement thermique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ fluoré	125
D- Discussion sur les mécanismes de fluoration des oxydes de type T, T* et T'	130
<u>Conclusions générales</u>	135
<u>Bibliographie</u>	139

Annexes

A- Méthode de préparation	148
B- Analyses structurales	149
C- Analyses chimiques	159
D- Caractérisation magnétique, électrique et thermique	161
E- Caractérisation par résonance paramagnétique électronique	161
<u>Légende des figures</u>	163
<u>Légende des tableaux</u>	172

INTRODUCTION

Les cuprates qui ont une structure cristallographique dérivant du type K_2NiF_4 , constituent de par leurs propriétés physico-chimiques un ensemble très intéressant. Ces dernières années, du fait de la découverte de la supraconductivité dans les oxydes $(La,Ba)_2CuO_4$ [1], un intérêt considérable a été porté sur la caractérisation de leurs propriétés structurales, magnétiques et électriques. L'état de valence mixte du cuivre, nécessaire à l'apparition du comportement supraconducteur dans ces cuprates, peut être atteint soit en effectuant des substitutions cationiques, soit en modifiant le réseau anionique. Cette dernière méthode, qui consiste à intercaler des espèces anioniques au sein de la structure cristallographique ou à remplacer l'oxygène par des éléments tels que les halogènes, a fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire. C'est ainsi que :

- le traitement de La_2CuO_4 , soit par chauffage sous haute pression d'oxygène, soit par oxydation électrochimique, a permis de préparer l'oxyde excédentaire en oxygène $La_2CuO_{4+\delta}$ supraconducteur en dessous de $T_c \cong 40K$ [2,3].
- l'oxyfluorure supraconducteur $La_2Cu(O,F)_{4,18}$ ($T_c = 40K$) a pu être préparé en chauffant à $200^\circ C$ l'oxyde La_2CuO_4 sous une pression de fluor de 1,3 bar [4].

Les propriétés électroniques de ces cuprates sont régies principalement par des phénomènes de transfert de charge mettant en jeu la liaison chimique cuivre-oxygène. Celle-ci est fortement influencée par les propriétés structurales du cuprate considéré. C'est ainsi que l'existence au voisinage de 70K d'une transition structurale orthorhombique \rightarrow quadratique semble être à l'origine du comportement non supraconducteur de l'oxyde $La_{1,875}Ba_{0,125}CuO_4$ [5]. Lors de cette transition le recouvrement entre les états électroniques du cuivre et de l'oxygène est modifié, ce qui entraîne une variation de la densité et de la mobilité des porteurs de charge.

A la lumière de ces résultats, il était intéressant d'étendre l'étude de l'influence du traitement d'halogénéation sur les propriétés physico-chimiques de ces cuprates.

C'est dans ce but que nous avons appliqué ce traitement aux oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$. Notre choix s'est porté sur :

- l'étude de l'influence de la fluoration sur les transitions structurales détectées en dessous de la température ambiante (cas du système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$)
- la détermination du processus d'halogénéation d'oxydes de type T* (cas du système $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$)

Après avoir rappelé dans le premier chapitre les propriétés structurales et supraconductrices des cuprates dérivant du type K_2NiF_4 , nous décrirons les résultats obtenus lors du traitement d'halogénéation des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ pour $0 \leq x \leq 0,15$ (chapitre II) et $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ pour $0 \leq x \leq 0,45$ et $x = 0,8$ (chapitre III). Bien entendu, les différentes techniques de préparation et de caractérisation utilisées au cours de ce travail seront décrites en annexe.

Chapitre I

Propriétés structurales et supraconductrices des cuprates dérivant du type K_2NiF_4

Ce chapitre est consacré à quelques rappels concernant les cuprates dérivant de l'oxyde La_2CuO_4 . Après avoir décrit les différentes structures adoptées par ces composés, nous montrerons comment leurs propriétés supraconductrices sont fortement influencées par la nature des transitions structurales qu'ils présentent en dessous de la température ambiante. Puis nous rappellerons comment le traitement thermique de La_2CuO_4 ou de phases dérivées sous atmosphère d'oxygène ou d'halogène conduit à l'obtention de composés supraconducteurs. Ces travaux antérieurs nous serviront de base pour la discussion des résultats exposés dans les deux derniers chapitres de ce mémoire.

A- Les oxydes adoptant les structures de type T, T' et T*

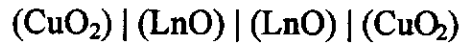
Les oxydes de formulation générale $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Ln}'_x\text{M}_y\text{CuO}_4$ (où Ln et Ln' sont des lanthanides et M un alcalin ou un alcalino-terreux tel que le sodium ou le strontium) cristallisent selon la teneur et la nature des constituants dans trois variétés cristallographiques voisines : T, T' et T*. Celles-ci dérivent du modèle structural de type K_2NiF_4 et se différencient par la coordinence adoptée par les cations Ln^{3+} , Ln'^{3+} et Cu^{2+} . Ces oxydes présentent un intérêt majeur dans la mesure où leur comportement électrique est fortement corrélé à la structure cristalline qu'ils adoptent à basse température. Une meilleure compréhension du mécanisme de la supraconductivité dans les cuprates de type T, T' et T* passe donc par une très bonne connaissance de leurs propriétés structurales.

A-1- Propriétés structurales

A-1-a- La structure de type T

De nombreux oxydes de formulation générale Ln_2CuO_4 cristallisent dans le type structural T (symétrie quadratique, groupe d'espace $I4/mmm$). Cette structure est

formée par un empilement de couches d'octaèdres (CuO_6) de type perovskite translattées les unes par rapport aux autres de $1/2 (\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$. Elle peut aussi être décrite par l'empilement selon l'axe \vec{c} de plans (CuO_2) séparés entre eux par des doubles couches de type NaCl (Fig.1). La séquence de plans atomiques décrivant la maille élémentaire est donc :



Les coordinences de Ln^{3+} et Cu^{2+} sont respectivement égales à 9 et 6.

Comme dans la structure de type perovskite ABO_3 , un cation Ln^{3+} de taille trop faible conduit à un basculement alterné des octaèdres (CuO_6) selon la direction $[1\ 1\ 0]$ (Fig.2) et à la stabilisation d'une structure de symétrie orthorhombique notée T/O ou MTO. L'apparition de la distorsion orthorhombique résulte de la compétition entre les tensions existant dans les couches (LnO) et les compressions observées dans les couches (CuO_2) [6]. Le facteur de tolérance de Goldschmidt défini par :

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_{\text{Ln}} + r_{\text{O}})}{(r_{\text{Cu}} + r_{\text{O}})}$$

où

- r_{Ln} et r_{Cu} sont les rayons ioniques de Ln^{3+} et de Cu^{2+} respectivement en coordinence 9 et 6
- r_{O} étant le rayon ionique de l'oxygène divalent (O^{2-})

permet de prédire le type structural adopté par l'oxyde Ln_2CuO_4 :

- (i) pour $0,88 < t \leq 1$, la structure quadratique de type T est stable (cas de LaSrCuO_4 où $t = 0,971$ [8]);
- (ii) pour $0,86 \leq t \leq 0,88$, le type T/O est le plus souvent observé (cas de La_2CuO_4 à la température ambiante où $t = 0,86$ [9]);
- (iii) pour $t < 0,86$, les structures de type T et T/O ne sont plus stables et les oxydes Ln_2CuO_4 adoptent alors le type T' que nous décrirons plus tard (cas de Nd_2CuO_4 où $t = 0,851$ [10]).

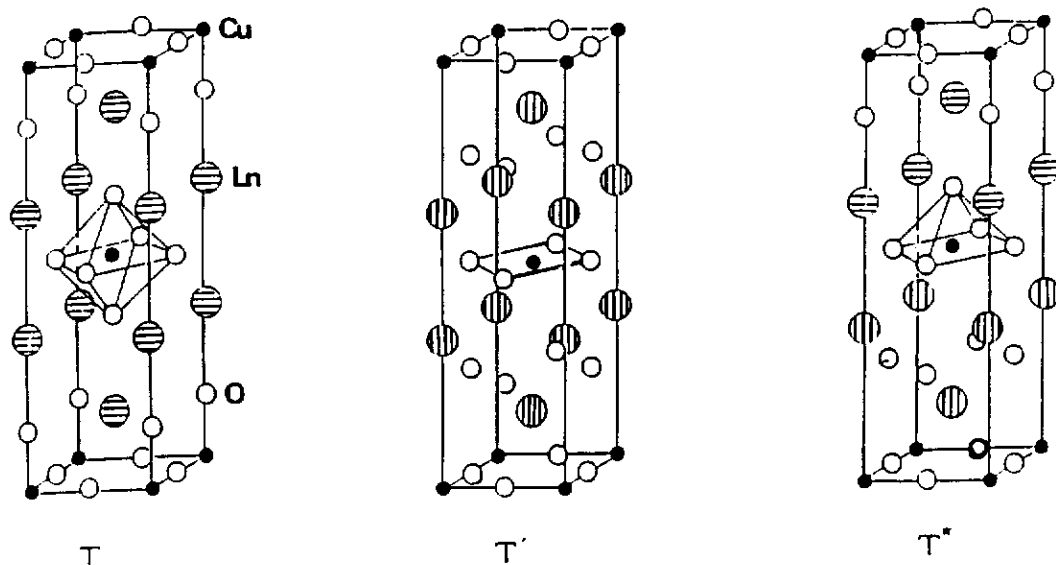


Fig.1 : Structures cristallographiques de type T, T' et T*.

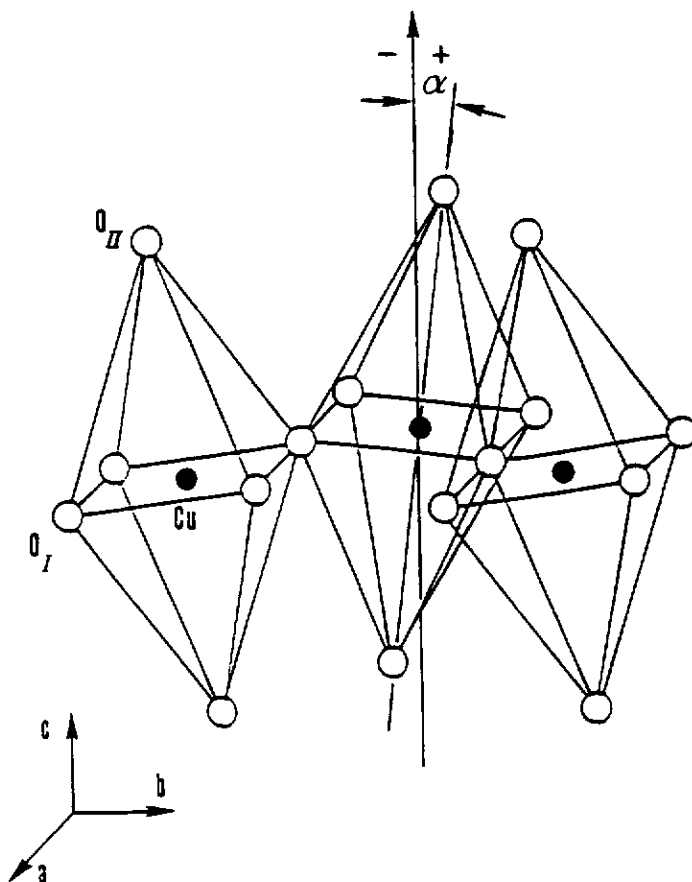
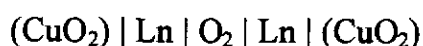


Fig.2 : Représentation schématique du basculement des octaèdres (CuO₆) lors de la transition structurale (T ou HTT) quadratique → (T/O ou MTO) orthorhombique.

Parmi tous les cuprates Ln_2CuO_4 à base d'un élément de terre rare, seul La_2CuO_4 cristallise dans une structure de type T ou dérivée T/O.

A-1-b- La structure de type T'

Elle dérive de celle de type T par un déplacement des atomes d'oxygène "apicaux" dans les sites tétraédriques formés par les ions lanthanides. Il en résulte la formation de couches de type fluorine remplaçant les couches de type NaCl (Fig.1). La séquence de plans atomiques le long de l'axe \vec{c} devient alors :



Le cation Cu^{2+} se trouve dans un environnement plan carré d'oxygène et Ln^{3+} a une coordination de 8. Contrairement au cas de la structure de type T, les couches autour de Ln sont en compression tandis que les plans (CuO_2) sont en tension [6].

Sur la base du même critère de stabilité déduit des valeurs du facteur de Goldschmidt, la structure de type T' est stable pour $0,83 \leq t < 0,86$ [7]. Pour $t < 0,83$, la taille de l'ion Ln^{3+} est trop faible pour qu'il puisse adopter une coordination de 8. Dans ces conditions c'est la phase $\text{Ln}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ qui est stable. Dans celle-ci, l'ion Ln^{3+} est dans un site octaédrique d'oxygène. C'est le cas par exemple de $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, $\text{Ho}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ou $\text{Lu}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [11].

La structure de type T' est adoptée par les oxydes Ln_2CuO_4 (Ln = Pr, Nd, Sm, Gd et Eu), $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (où Ln = Nd, Pr, Sm ou Eu et M = Ce ou Th) [12,13] et les oxyfluorures $\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ (où Ln = Nd ou Pr) [14,15].

A-1-c- La structure de type T*

Celle-ci est intermédiaire entre celles de type T et T'. Elle est formée par un empilement de couches de pyramides (CuO_5) séparées soit par des couches (LnO) de

type NaCl, soit par des couches de type fluorine (Fig.1) . La séquence d'empilement des plans atomiques le long de l'axe \vec{c} est :



Le cation Cu^{2+} adopte un environnement pyramidal à base carrée tandis que les cations Ln^{3+} se répartissent d'une manière ordonnée dans les sites de coordinence 9 et 8.

La structure de type T* résulte, comme l'ont suggéré Bringley et al., d'une compétition thermodynamique entre les facteurs (composition chimique, pression,...) influençant la stabilité des phases T et T'. Dans ces conditions, son domaine d'existence est très restreint et correspond aux valeurs suivantes du facteur de tolérance : $0,85 \leq t \leq 0,86$ [7].

Le fait qu'un oxyde $(\text{Ln}, \text{Ln}')_2\text{CuO}_4$ cristallise dans la structure de type T* est souvent favorisé par la présence de deux ions Ln^{3+} et Ln'^{3+} de tailles bien différentes. Celui ayant le rayon ionique le plus grand occupe le site de coordinence 9; c'est souvent le cas du La^{3+} . Par contre, l'ion le moins volumineux se place dans le site de coordinence 8; c'est le cas de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} ou Tb^{3+} . La présence d'un cation divalent de rayon ionique important tel que Sr^{2+} permet d'augmenter le domaine d'existence de la phase de type T*. Celui-ci occupe préférentiellement le site de coordinence 9 [16]. Ainsi plusieurs oxydes de composition $(\text{La}, \text{Ln}, \text{Sr})_2\text{CuO}_4$ et $(\text{La}, \text{Ln}')_2\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ou Tb et $\text{Ln}' = \text{Dy}, \text{Tb}$ ou Nd) [16,17,18] adoptent une structure de type T*.

A-2- Propriétés supraconductrices

Les propriétés supraconductrices des cuprates $\text{Ln}_{2-x-y}\text{Ln}'_x\text{M}_y\text{CuO}_{4+\delta}$ sont fortement corrélées à la valeur de la valence formelle du cuivre. Celle-ci est gouvernée d'une part par la composition anionique de l'oxyde considéré et d'autre part par les degrés d'oxydation des cations occupant les sites de coordinence 9 (type T), 8 (type T') ou 9 et 8 (type T*).

Ainsi l'existence de la supraconductivité de type p dans les phases de type T et T* a pu être reliée à la présence d'une valence mixte $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+}$ au sein des plans (CuO_2). Cette valence mixte peut être obtenue par remplacement d'un cation trivalent (La^{3+}) par un cation divalent (Ba^{2+}) ou monovalent (Na^+).

Le comportement supraconducteur de type n observé dans les phases de type T' est par contre associé à l'apparition d'une valence mixte $\text{Cu}^+ - \text{Cu}^{2+}$. Celle-ci peut être atteinte soit en substituant un cation tétravalent (Ce^{4+}) au cation trivalent (Nd^{3+}), soit en remplaçant l'oxygène (O^{2-}) par le fluor (F^-).

Le tableau I regroupe les principales phases supraconductrices de structure de type T, T' ou T* :

Phases de type T	Phases de type T'	Phases de type T*
$\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (M = Ba, Sr, Ca, Na) [1,19,20,21] $T_c = 38\text{K}$ pour $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$	$\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ (Ln = Nd, Pr, Sm, Eu ; M = Ce, Th) [12,13] $T_c = 25\text{K}$ pour $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$	$(\text{La,Ln,M})_2\text{CuO}_4$ (Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; M = Sr, Ba) [16,22] $T_c = 30\text{K}$ pour $\text{La}_{0,82}\text{SmSr}_{0,18}\text{CuO}_4$
	$\text{Ln}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ (Ln = Nd, Pr) [14,15] $T_c = 27\text{K}$ pour $\text{Nd}_2\text{CuO}_{3,7}\text{F}_{0,3}$	$(\text{Nd,Ce,Sr})_2\text{CuO}_4$ $T_c = 28\text{K}$ pour $\text{Nd}_{1,4}\text{Ce}_{0,2}\text{Sr}_{0,4}\text{CuO}_4$ [12]

Tableau I : Quelques exemples de composés supraconducteurs cristallisant dans les structures de type T, T' ou T*

A-3- Transitions structurales en fonction de la température

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des transitions structurales observées dans les composés de structure dérivant du type K_2NiF_4 [23,24]. La séquence de transitions structurales observées lorsque la température décroît :

quadratique [(HTT) ou T] \rightarrow orthorhombique [(MTO) ou T/O] \rightarrow quadratique (LTT), est une caractéristique commune à un grand nombre de systèmes (Fig.3). Celle-ci a été largement interprétée sur la base de la théorie de Landau [24,25].

Plus récemment, Axe et al. ont étudié l'influence de telles transitions structurales sur les propriétés physiques de ces composés. Ils ont mis en évidence une relation étroite entre la perte de la supraconductivité dans les oxydes $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (au voisinage de $x = 0,125$) et l'existence d'une transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) à 70K [5]. Nous reviendrons plus en détail sur ce résultat dans le chapitre II.

La transition (HTT) \rightarrow (MTO) est fréquemment observée dans les phases dérivées de La_2CuO_4 , elle se traduit par un basculement coopératif des octaèdres (CuO_6) autour de l'axe [1 1 0] (Fig.3).

La transition (MTO) \rightarrow (LTT) s'accompagne d'un basculement des octaèdres (CuO_6) autour de l'axe [1 0 0] (Fig.3). Cette transition structurale semble entraîner, comme l'ont suggéré plusieurs auteurs, une modification des propriétés électriques (nombre et mobilité des porteurs,...) de l'oxyde considéré. Celui-ci, à cause de cette transition, ne présente pas de propriétés supraconductrices [5,26,27].

B- L'oxyde $La_2CuO_{4+\delta}$

La simplicité de sa formulation chimique et de sa structure cristallographique place l'oxyde La_2CuO_4 parmi les matériaux de choix pour étudier l'origine de la

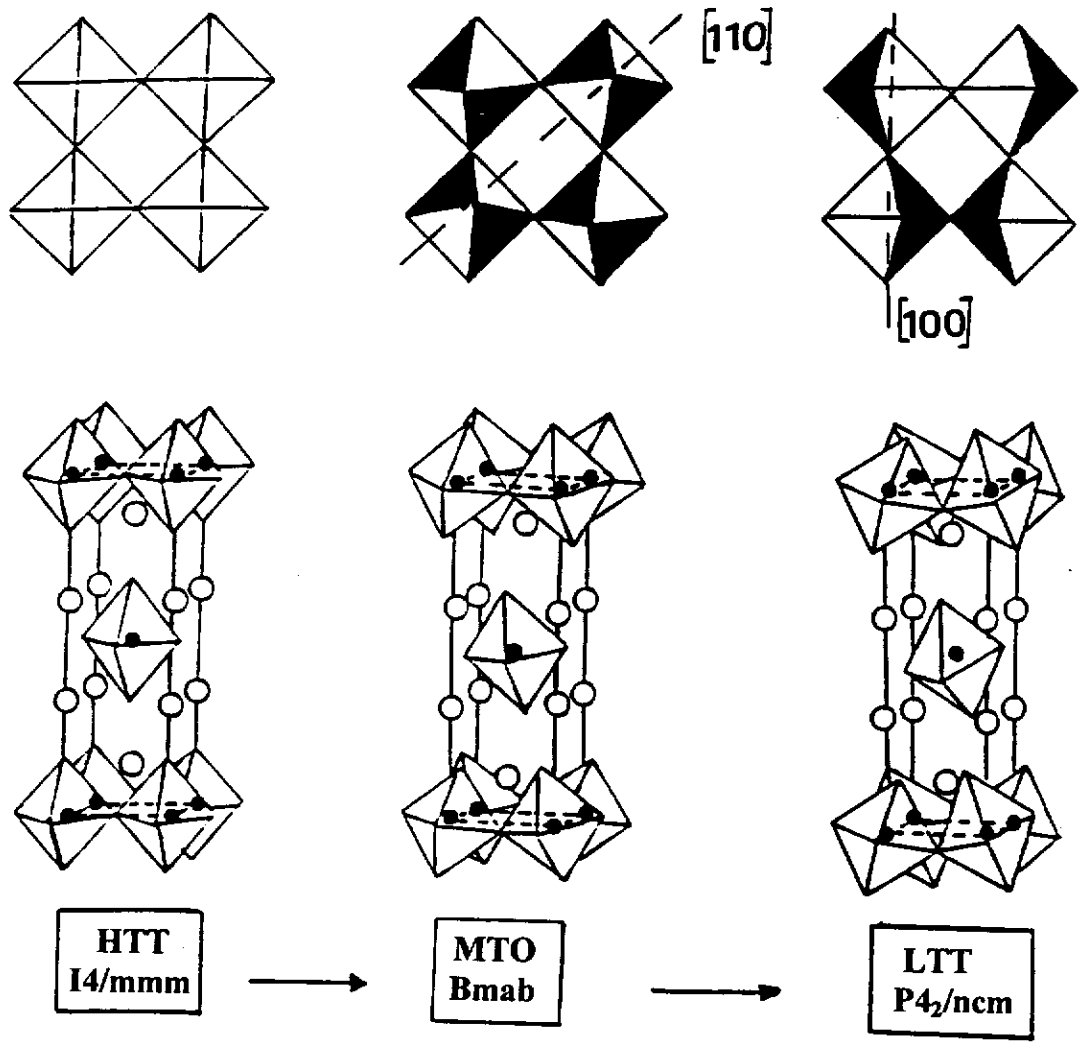


Fig.3 : Représentation des structures de type (HTT), (MTO) et (LTT).

Le schéma supérieur indique la direction de basculement des octaèdres (CuO_6).

supraconductivité dans les cuprates. Les travaux menés sur La_2CuO_4 depuis 1986, date de la découverte de la supraconductivité à haute température critique dans les oxydes $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ [1], mettent tous en évidence la forte corrélation entre les propriétés physiques de ce matériau et sa stoechiométrie en oxygène [2,28].

L'oxyde stoechiométrique La_2CuO_4 , préparé à 450°C par un recuit sous courant d'argon, est un semi-conducteur qui s'ordonne antiferromagnétiquement en dessous de $T_N = 250\text{K}$ [29]. En revanche, $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ obtenu après un recuit à 450°C sous courant d'oxygène présente une transition supraconductrice au-dessous de 40K (Fig.4). Cependant, la supraconductivité ne se développe qu'à la surface des grains et ne met en jeu qu'un volume très restreint, difficilement appréciable par les mesures de susceptibilité magnétique.

L'oxyde $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ présentant les meilleures caractéristiques d'un matériau supraconducteur, peut être obtenu par diverses méthodes :

- recuit à 550°C sous haute pression d'oxygène ($500 \text{ bar} \leq P_{\text{O}_2} \leq 3000 \text{ bar}$) [2].
- oxydation électrochimique par polarisation anodique en milieu alcalin KOH ($E = 900 \text{ mV}$) [3,30].
- oxydation en milieu KMnO_4 [31].
- traitement thermique sous pression de chlore ($P_{\text{Cl}_2} = 6 \text{ bar}$); nous détaillerons le mécanisme réactionnel ultérieurement [32].

L'état supraconducteur de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ est lié à la formation d'une valence mixte $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+}$ induite par l'excès d'oxygène. La détermination des propriétés structurales de cet oxyde par diffraction des neutrons, met en évidence l'insertion d'espèces oxygénées dans un site interstitiel O4 ($1/4, 1/4, z \cong 0,25$) (Fig.5) [33]. La nature de l'oxygène interstitiel a fait l'objet de nombreuses controverses. Se basant sur diverses techniques d'analyse, Schirber et al. suggèrent la présence d'espèces O_2^- [34]. En revanche, de nombreux travaux concluent à l'insertion d'ions O^{2-} [35,36].

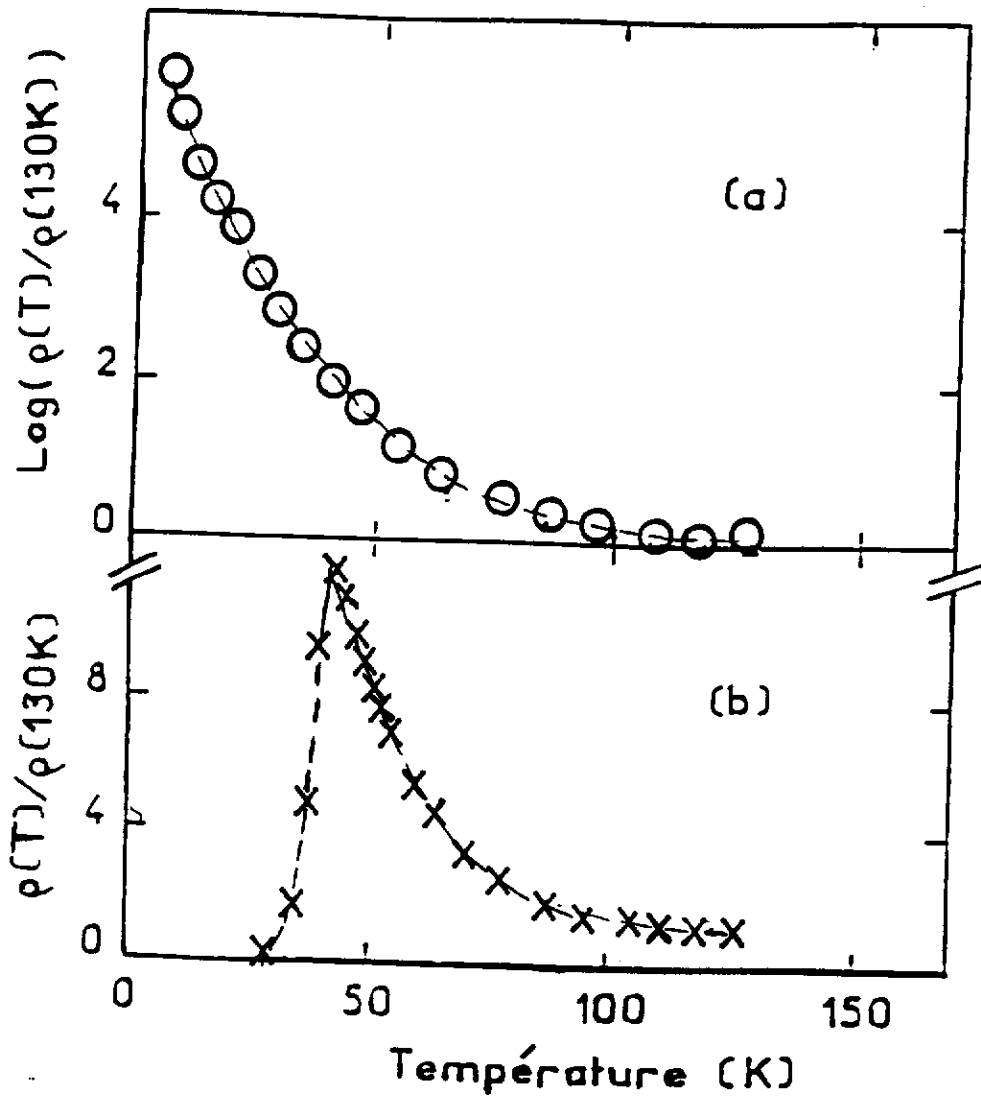


Fig.4 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de La_2CuO_4 recuit à 450°C sous courant d'argon (a) ou d'oxygène (b).

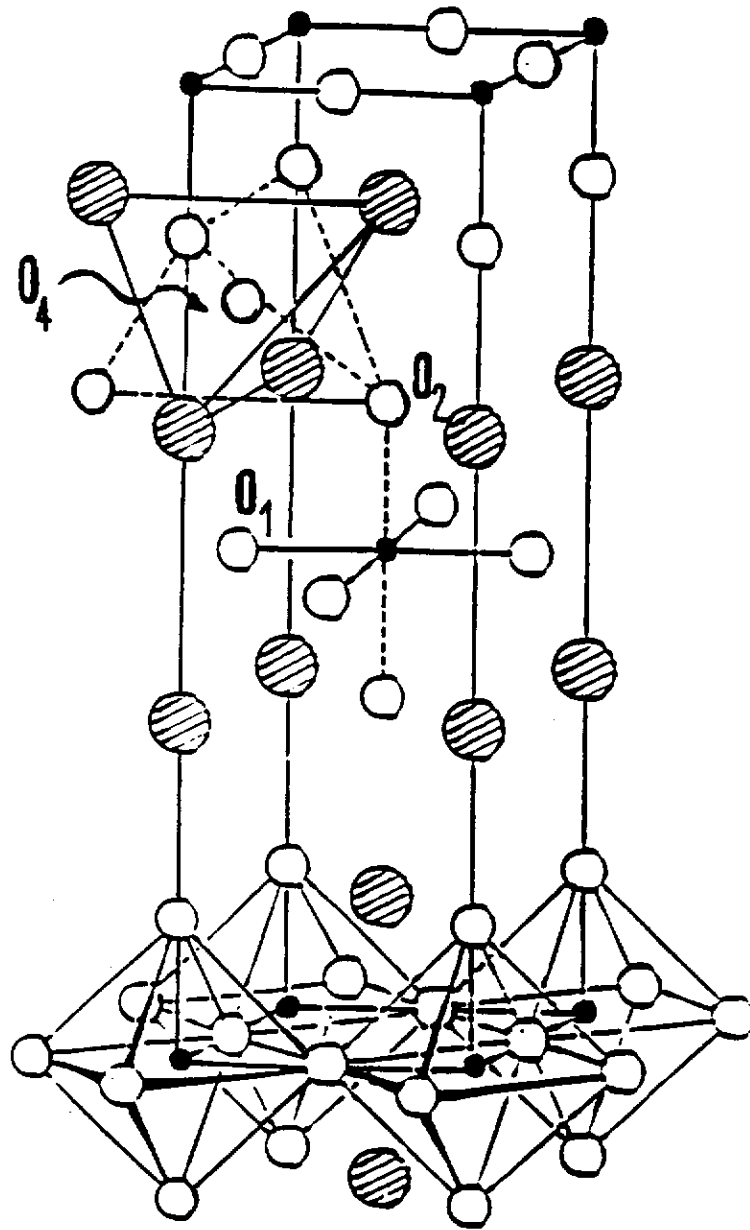


Fig.5 : Localisation du site interstitiel O_4 au sein de la structure de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

L'oxydation de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ permet, au-dessous d'un taux $\delta = 0,06 - 0,08$, d'une part de relâcher les compressions dans les plans (CuO_2) en diminuant la distance moyenne Cu-O (formation du Cu^{3+}), et d'autre part de diminuer les tensions dans les plans (LaO) en augmentant la distance moyenne La-O. Ceci entraîne une diminution de la distorsion orthorhombique dans $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta \leq 0,06 - 0,08$) par rapport à celle observée pour l'oxyde La_2CuO_4 [3,32].

C- Halogénéation et supraconductivité

C-1- Chloration des oxydes de type T

La chloration de La_2CuO_4 et d'oxydes dérivés a fait l'objet de travaux récents dans notre laboratoire [32,37]. Ceux-ci mettent en évidence la possibilité d'obtenir des composés supraconducteurs en traitant thermiquement ($250^\circ\text{C} \leq T_{\text{Cl}_2} \leq 300^\circ\text{C}$) ces oxydes sous une pression de chlore P_{Cl_2} ($2 \text{ bar} \leq P_{\text{Cl}_2} \leq 6 \text{ bar}$) (Fig.6 et Fig.7).

Les analyses par spectroscopie Auger, microsonde électronique et diffraction des rayons X réalisées sur La_2CuO_4 traité sous pression de chlore révèlent l'existence à la surface de ses grains des traces d'oxychlorure LaOCl et de chlorure CuCl_2 . Cette observation suggère que le mécanisme de la chloration conduit d'une part à une décomposition partielle de l'oxyde de départ en chlorure et oxychlorure, et d'autre part à l'obtention d'oxygène naissant. Celui-ci réagit avec le coeur des grains pour donner un matériau suroxygéné. Les valeurs des températures critiques de supraconductivité T_c sont respectivement égales à 32K et 36K pour La_2CuO_4 et $\text{La}_{1,96}\text{Ba}_{0,04}\text{CuO}_4$ traité thermiquement sous pression de chlore [37].

L'oxydation par chloration des oxydes de structure orthorhombique de type T/O conduit à une diminution de leur distorsion orthorhombique ainsi qu'à l'augmentation de leur paramètre cristallin c. Ce résultat s'explique, comme pour l'oxyde surstoechiométrique $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, par une insertion d'espèces oxygénées entre les

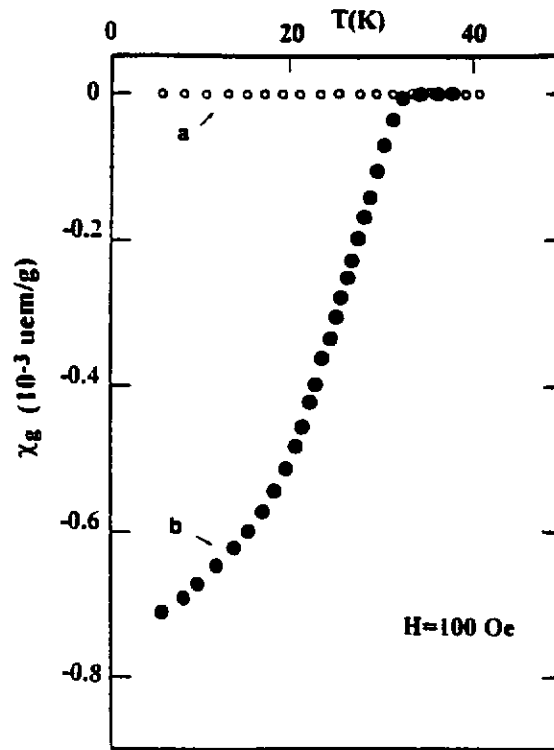


Fig.6 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 avant (a) et après (b) traitement thermique sous chlore.

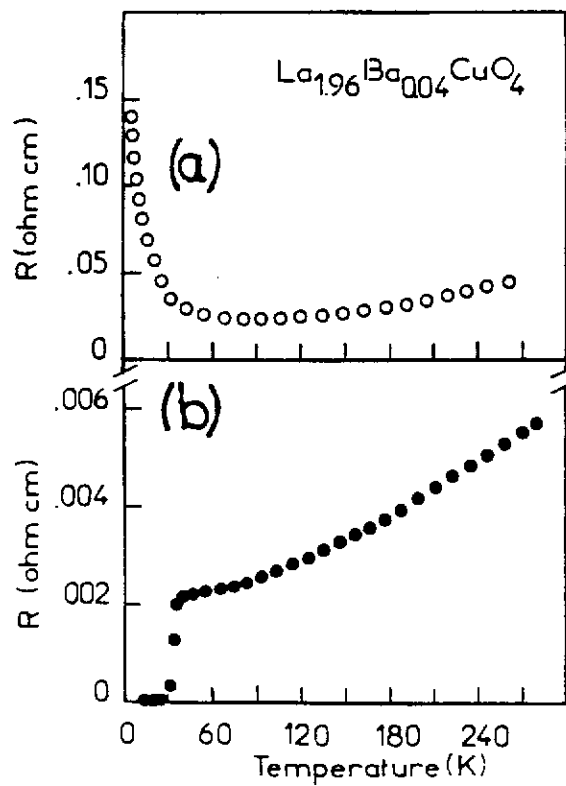


Fig.7 : Variation thermique de la résistance électrique de l'oxyde $\text{La}_{1.96}\text{Ba}_{0.04}\text{CuO}_4$ avant (a) et après (b) traitement thermique sous chlore.

couches (LaO). Le taux d'occupation du site interstitiel, déterminé par diffraction des neutrons, conduit à la formulation $\text{La}_2\text{CuO}_{4,08}$. Celle-ci est en bon accord avec celle obtenue par les analyses chimiques [38]. Il est intéressant de noter que Radelli et al. ont obtenu la même composition par oxydation de La_2CuO_4 par voie électrochimique [30].

C-2- Fluoration des oxydes de type T

C-2-a- Cas de La_2CuO_4 , $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$)

La fluoration de La_2CuO_4 à des températures T_{F_2} comprises entre 150°C et 200°C et sous une pression $P_{F_2} = 1,3$ bar conduit à l'obtention d'un oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+\delta}$ supraconducteur au dessous de 40K (Fig 8) [4,39]. Celui-ci cristallise dans une structure de type T/O mais ayant à la fois une distorsion orthorhombique et un paramètre cristallin c plus grand que ceux observés pour La_2CuO_4 .

L'étude de l'oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+\delta}$ par diffraction des neutrons et absorption des rayons X au seuil L_{III} du lanthane met en évidence l'insertion d'espèces anioniques dans le site O4. Le taux d'occupation de ce site, affiné par diffraction des neutrons conduit à la formulation $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4,18}$ (l'oxygène et le fluor, ayant des facteurs de diffusion nucléaire très voisins, ne peuvent être distingués). Malgré l'augmentation de la distorsion orthorhombique, l'insertion du fluor dans La_2CuO_4 permet de diminuer l'angle α d'inclinaison des octaèdres (CuO_6) par rapport à l'axe \vec{c} (Fig.2) : α est respectivement égal à 4° et -0,2° dans La_2CuO_4 et $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4,18}$ [39]. Ce redressement des octaèdres s'avère très fortement corrélé à l'apparition de la supraconductivité dans l'oxyfluorure.

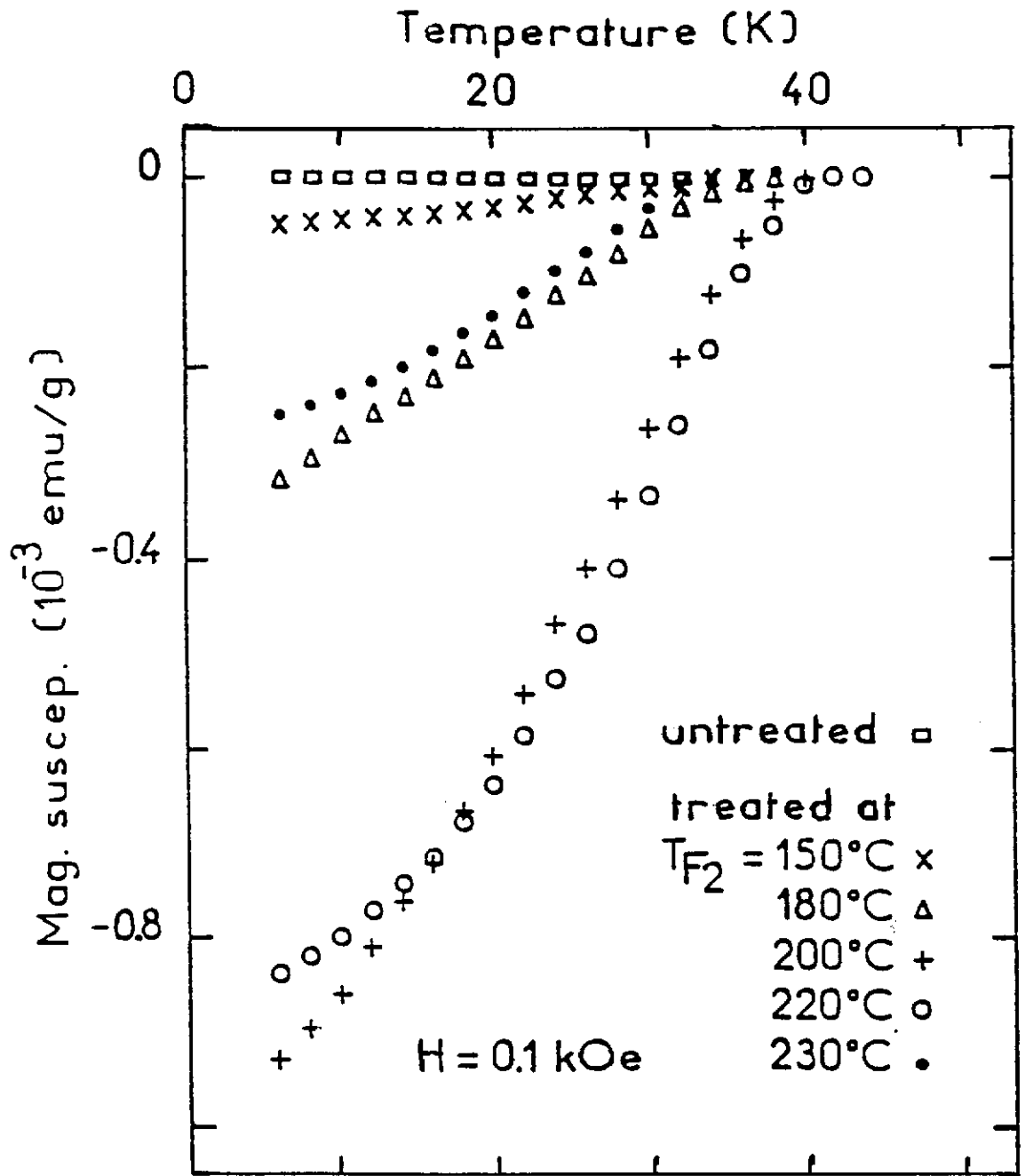


Fig.8: Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 traité à différentes température T_{F_2} sous fluor gazeux.

De la même manière, la fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,3$) de structure de type T/O permet d'obtenir des composés supraconducteurs avec des valeurs de T_c égales à 33K pour $x = 0,1$ et 29K pour $x = 0,3$ [40].

Enfin, la fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$) conduit à l'obtention d'un comportement supraconducteur dans tout le domaine de composition. Néanmoins, l'étude par diffraction des neutrons et absorption des rayons X met en évidence une diminution du taux d'occupation du site O4 lorsque la concentration en strontium augmente [41].

C-2-b- Cas des oxydes $\text{La}_{1,85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$)

La substitution du néodyme au lanthane dans $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ conduit à l'apparition d'une distorsion orthorhombique pour les composés correspondant à $x \geq 0,4$ (type T/O). D'autre part, au-delà de $x = 0,4$, ces oxydes ne sont pas supraconducteurs [42]. Ce comportement est lié à l'existence au voisinage de 80K de la transition structurale orthorhombique (MTO) \rightarrow quadratique (LTT) (Fig.3).

La fluoration de ces oxydes permet d'une part de restaurer la supraconductivité dans tout le domaine de composition (Fig.9) et d'autre part de supprimer toutes les anomalies physiques (remontée de la résistivité électrique et de la conductivité thermique, chute du pouvoir thermoélectrique) observées à la température de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) [42,43]. Ces résultats indiquent que cette transition est affectée par le traitement de fluoration.

C-3- Fluoration des oxydes de type T'

La découverte de la supraconductivité de type n au-dessous de 25K dans l'oxyde $\text{Nd}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ de structure de type T' [12] a conduit James et al. à envisager la possibilité de remplacer l'oxygène par du fluor dans Nd_2CuO_4 , afin de réduire

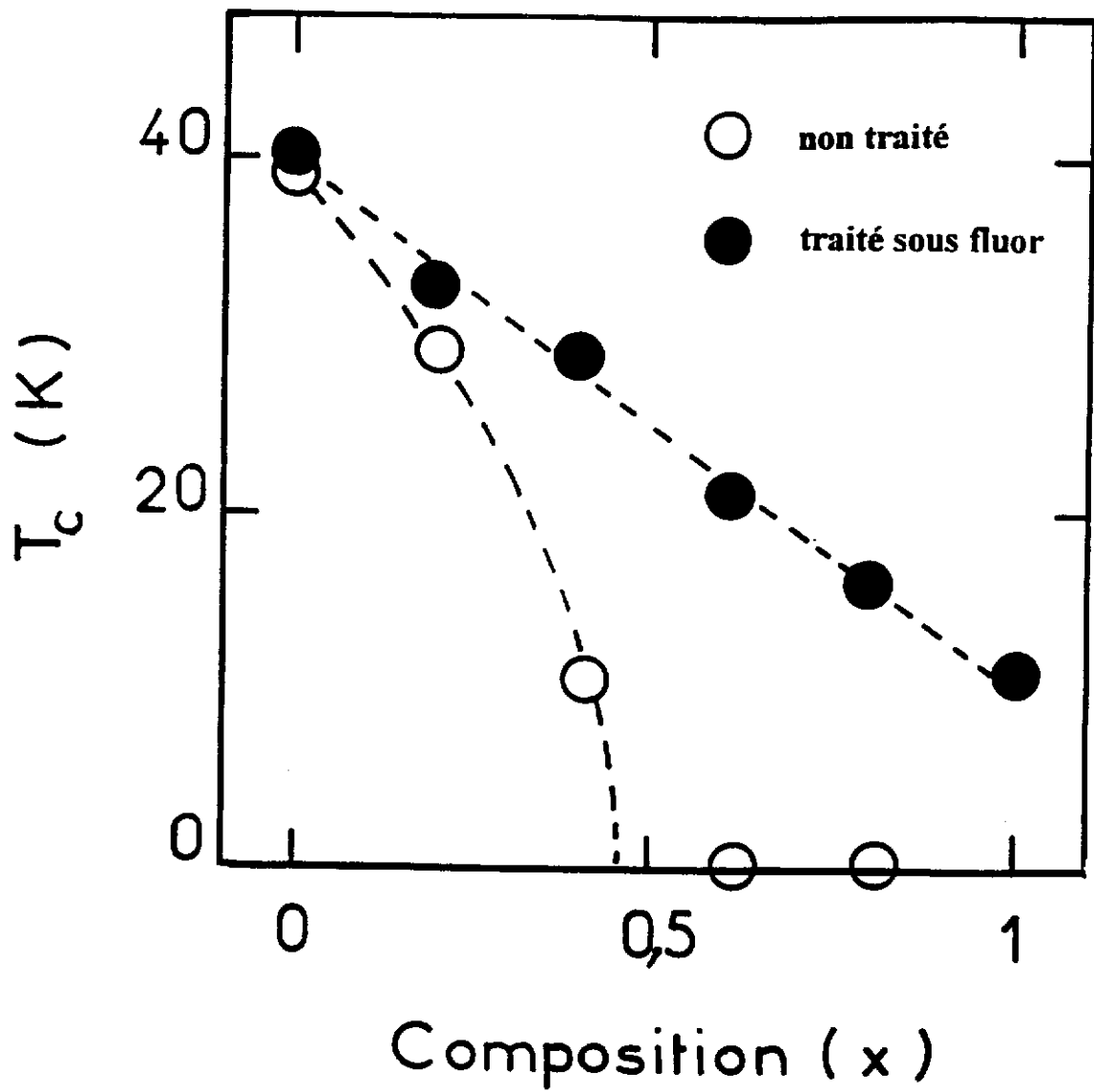


Fig.9 : Variation, en fonction de la composition, de la température critique de supraconductivité des oxydes $\text{La}_{1,85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ avant (○) et après (●) traitement sous fluor.

partiellement Cu^{2+} en Cu^+ [14]. Plusieurs travaux ont confirmé l'apparition d'un comportement supraconducteur au-dessous de 27K dans les oxyfluorures $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ [44,45].

L'étude des propriétés structurales des oxyfluorures $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ ($0 \leq y \leq 0,5$) montre qu'ils cristallisent dans une structure quadratique de type T' : le paramètre cristallin a augmente tandis que c diminue quand le taux de fluor croit [45]. L'augmentation du paramètre a est liée à la présence du Cu^+ induit par la substitution oxygène-fluor. D'autre part une étude par absorption des rayons X au seuil K du fluor indique que la majorité du fluor se substitue à l'oxygène dans les plans O_2 voisins du néodyme plutôt que dans les plans (CuO_2) (Fig.1) [46].

D- Conclusions

Les cuprates de structure cristallographique de type T, T' et T* présentent un ensemble original de propriétés cristallographiques et physiques. Leur comportement supraconducteur est fortement corrélé à leur propriétés structurales. En effet, l'existence à basse température de la transition structurale orthorhombique (MTO) \rightarrow quadratique (LTT) semble être défavorable à l'obtention d'un comportement supraconducteur.

Le traitement thermique de ces cuprates, soit sous forte pression d'oxygène, soit sous faible pression d'halogène, conduit dans de nombreux cas à l'obtention de composés supraconducteurs. La découverte récente d'oxyfluorures supraconducteurs comme $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4,18}$ et $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$ ouvre la voie à des recherches dévolues en particulier à la fluoration des cuprates de structure de type T, T' ou T*.

Chapitre II

**Influence de la fluoration sur les propriétés
structurales et supraconductrices des oxydes**

$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$)

Nous rappellerons brièvement dans une première partie de ce chapitre l'influence de la transition structurale orthorhombique (MTO) → quadratique (LTT) sur les propriétés supraconductrices des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. Puis nous montrerons comment leur traitement thermique sous atmosphère de fluor modifie à la fois leurs propriétés structurales et physiques.

A- Le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$

A-1- Corrélations entre propriétés supraconductrices et transitions structurales en dessous de 300K

Les études menées sur ce système mettent en évidence l'apparition d'un comportement supraconducteur au-delà d'un taux de substitution x voisin de 0,06 [19], avec une décroissance anormale de la température critique de supraconductivité T_c pour $x = 0,125$ [5]. La variation de la température critique T_c de ces oxydes en fonction de la composition présente en effet deux maxima au voisinage de $x = 0,08$ et $x = 0,15$ et un minimum pour $x = 0,125$ (Fig.10) [5,47]. Le minimum de T_c a été corrélé à l'existence à 70K de la transition structurale (MTO) → (LTT) évoquée précédemment (chapitre I-A-3) [5,47]. Une telle transition est aussi observée dans tout le domaine de composition $0,08 \leq x \leq 0,15$, mais à des températures inférieures [47,48].

La transition structurale (MTO) → (LTT) s'accompagne de l'apparition de diverses anomalies dans la variation thermique de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique [49]. Ces anomalies que nous détaillerons plus tard témoignent de l'influence de cette transition sur la densité et la mobilité des porteurs.

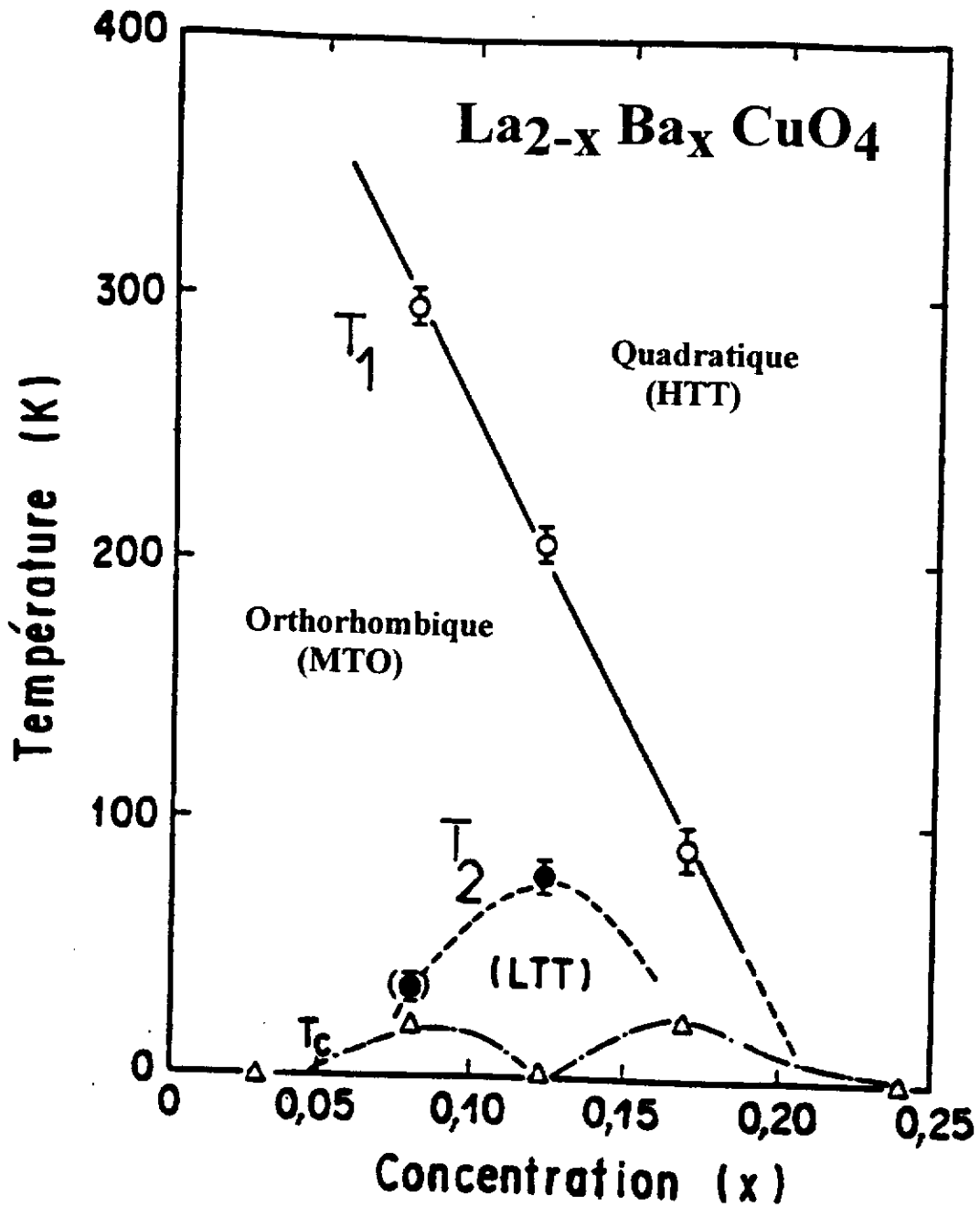


Fig.10 : Le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$: évolution, en fonction de x , des températures critique (T_c) et de transitions structurales (HTT) \rightarrow (MTO) (T_1) et (MTO) \rightarrow (LTT) (T_2) (réf. 47).

Si la disparition de la supraconductivité pour $x = 0,125$ et l'existence de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) sont des caractéristiques du système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, en revanche la transition structurale de la symétrie quadratique (HTT) à la symétrie orthorhombique (MTO) est commune à tous les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Celle-ci n'a aucune influence sur leur comportement supraconducteur. La température de la transition (HTT) \rightarrow (MTO) décroît linéairement avec x pour les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (Fig.10).

A-2- La transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$

Diverses études ont été menées afin de déterminer les facteurs (stériques ou électroniques) qui gouvernent l'apparition de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) de cet oxyde. En particulier, celle-ci est influencée par des paramètres physiques comme par exemple l'application d'une pression statique, ou par des paramètres chimiques comme la stoechiométrie en oxygène ou diverses substitutions cationiques.

A-2-a- Influence de la pression statique

L'étude des propriétés structurales et supraconductrices des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ sous pression statique a débuté avec les travaux de Yamada et al. [50]. Ces auteurs, en étudiant la variation thermique de la résistivité électrique, ont montré que :

- l'application d'une pression de 20 kbar rend le composé $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ supraconducteur en dessous de 35K;
- les propriétés supraconductrices des oxydes de compositions voisines de $x = 0,125$ sont améliorées sous pression.

Ces résultats ont été confirmés par les travaux de Katano et al. [51] et Liverman et al. [52]. Cependant, la valeur de la température critique de supraconductivité, déterminée à l'aide de mesures magnétiques, n'est égale qu'à 10K lorsque l'oxyde

$\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ est soumis à une pression de 20 kbar (Figs 11 et 12) [53]. Une possible suppression de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) a été envisagée pour expliquer la restauration de la supraconductivité. Cette hypothèse est basée sur la disparition de l'anomalie observée à la température de la transition (MTO) \rightarrow (LTT) dans la variation thermique de la résistivité électrique, lorsque la pression appliquée est de 14 kbar [50].

D'autre part l'étude par diffraction des neutrons de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ soumis à une pression P montre que les températures T_1 et T_2 des transitions structurales (HTT) \rightarrow (MTO) et (MTO) \rightarrow (LTT) diminuent quand P augmente (Fig.13) [54].

A-2-b- Influence des substitutions cationiques

L'étude des propriétés structurales et supraconductrices des oxydes $\text{La}_{1,98-x}\text{Ba}_x\text{M}_{0,02}\text{CuO}_4$ ($M = \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}$) montre que la disparition de leur caractère supraconducteur est fortement corrélée au rapport $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{total}}$. En effet, les propriétés supraconductrices disparaissent pour $x = 0,125$ dans le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ et pour $x = 0,145$ dans la série d'oxydes $\text{La}_{1,98-x}\text{Ba}_x\text{M}_{0,02}\text{CuO}_4$ (Fig.14) [55,56]. Il est intéressant de noter que ces deux dernières compositions correspondent au même rapport $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{total}} = 0,125$.

A-2-c- Influence de la composition en oxygène

Takayama et al. ont été les premiers à étudier les propriétés supraconductrices des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [57]. La variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_{4-\delta}$ révèle la perte progressive de la supraconductivité quand δ augmente (Fig.15). En revanche la susceptibilité diamagnétique ainsi que la température critique T_c de l'oxyde $\text{La}_{1,87}\text{Ba}_{0,13}\text{CuO}_{4-\delta}$ augmentent pour $\delta \leq 0,008$ (Fig.16).

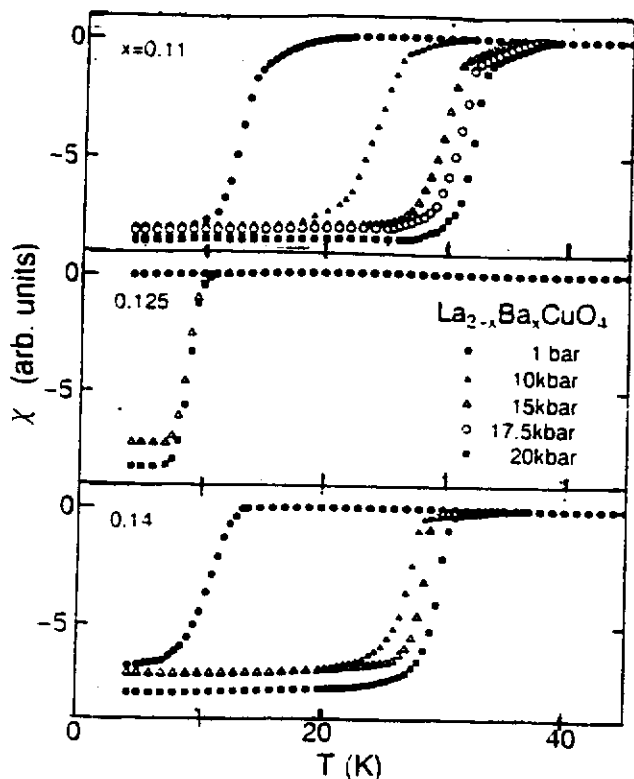


Fig.11 : Influence de la pression sur la variation thermique de la susceptibilité magnétique de divers oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (réf. 53).

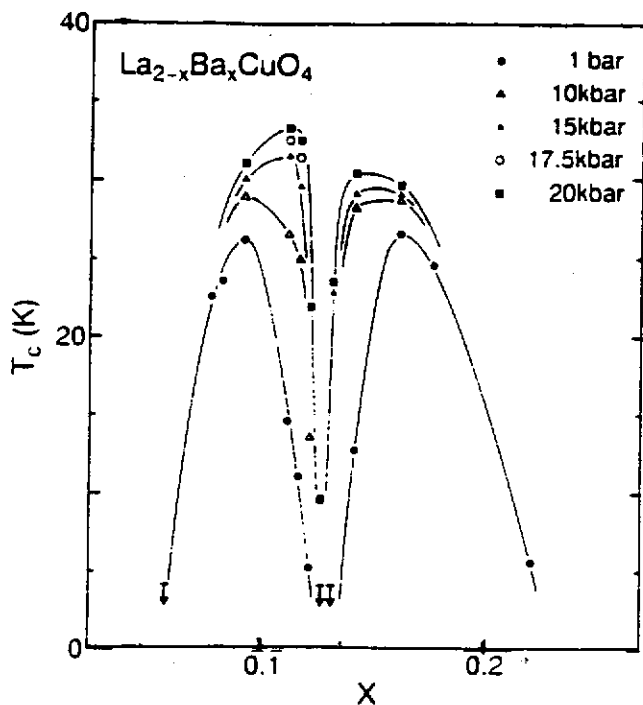


Fig.12 : Influence de la pression sur la température critique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (réf. 53)

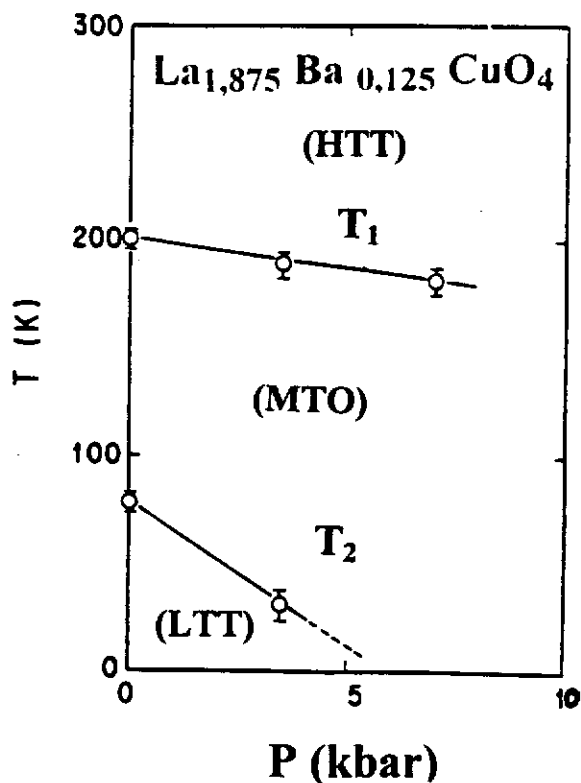


Fig.13 : Influence de la pression sur les températures T_1 et T_2 des transitions structurales de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ (réf. 54).

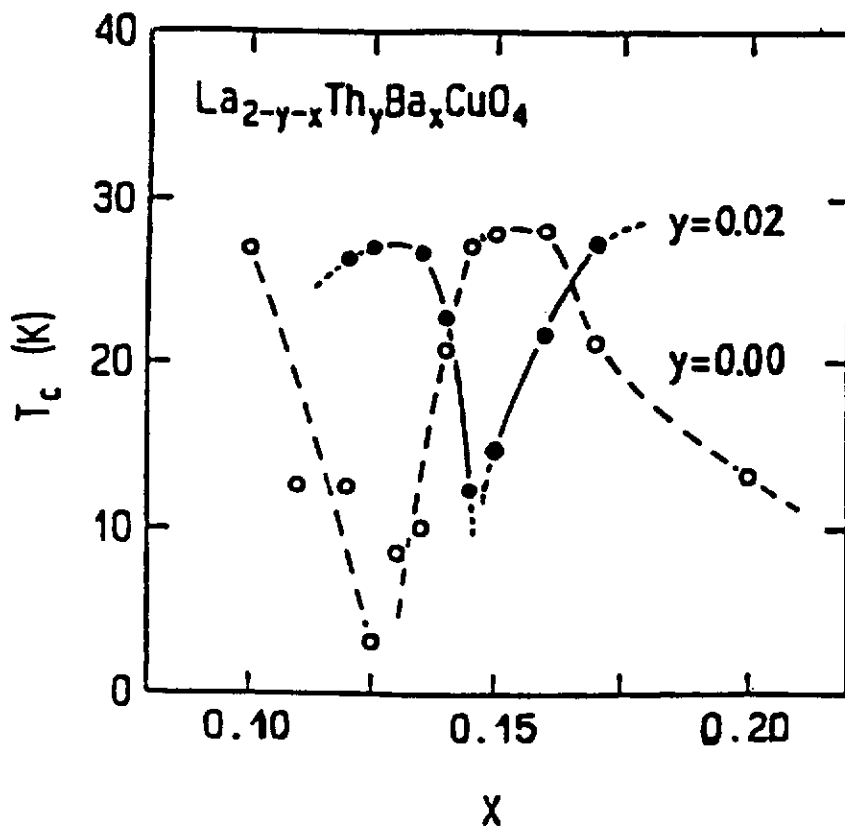


Fig.14 : Variation, en fonction de la composition, de la température critique T_c des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (○) et $\text{La}_{1,98-x}\text{Ba}_x\text{Th}_{0,02}\text{CuO}_4$ (●).

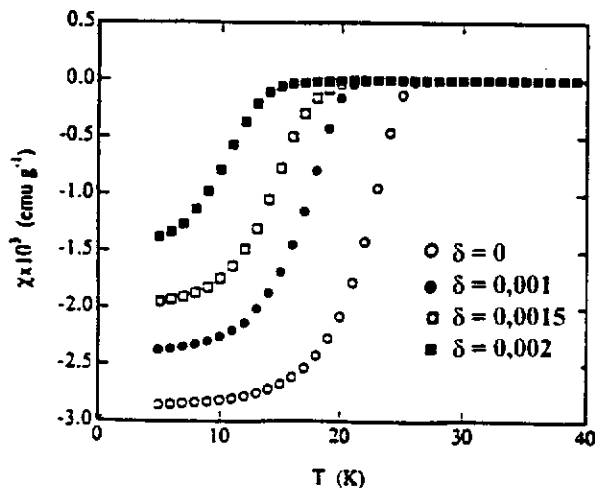


Fig.15 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_{4-\delta}$ pour diverses valeurs de δ .

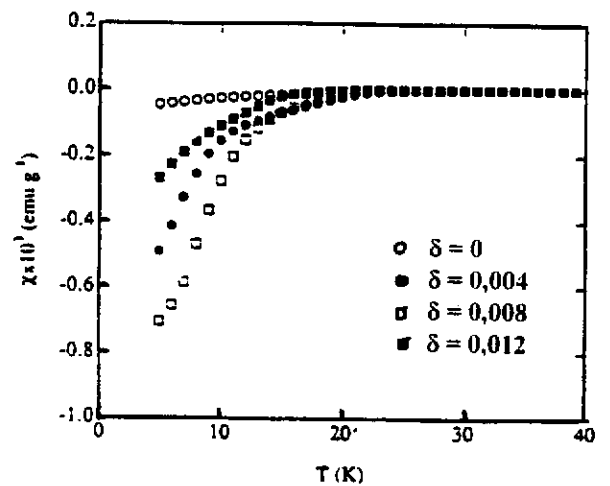


Fig.16 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{La}_{1,87}\text{Ba}_{0,13}\text{CuO}_{4-\delta}$ pour diverses valeurs de δ .

B- Fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$)

L'étude que nous avons menée sur l'influence de la fluoration sur les propriétés structurales et supraconductrices de ces oxydes n'a porté que sur des compositions particulières :

- celles correspondant aux oxydes non supraconducteurs $0 \leq x \leq 0,06$;
- celles ayant une température critique voisine de 25K ($x = 0,08$ et $0,15$);
- enfin $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$, pour lequel la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) se produit à une température voisine de 70K.

B-1- Mécanisme de la fluoration

Le mécanisme de la fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ est comparable à celui de La_2CuO_4 . Les réactions mises en jeu lors de ce traitement gazeux sont basées sur une compétition entre l'insertion d'espèces anioniques au sein de la structure et la décomposition de l'oxyde de départ en oxyfluorures ou en fluorures (LaF_3 , BaF_2 et CuF_2).

Il était important de déterminer les conditions optimales d'un tel traitement (température T_{F_2} , pression P_{F_2} et durée t) qui permettent la modification du réseau anionique des oxydes étudiés tout en évitant leur décomposition. Ces conditions reportées au Tableau II ont été déterminées après divers essais.

	T_{F_2} (°C)	P_{F_2} (bar)	t (h)	$\Delta m/m$ (%)
céramique (compacité ~ 80%)	150	6	72	< 0,5
échantillon pulvérulent	180-200	1,5	20	< 1,5

Tableau II : Conditions optimales de fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ pulvérulents ou sous forme de céramiques.

La prise de poids $\Delta m/m$, observée après traitement sous fluor, est un paramètre important qui permet de caractériser les produits obtenus. En effet, l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre des produits correspondant à $\Delta m/m > 2\%$ révèle la présence de phases de décomposition.

B-2- Analyses chimiques : taux de Cu^{3+} avant et après fluoration

Cette détermination a été effectuée en utilisant la méthode dite "de sel de Mohr" qui est décrite en annexe. Le Tableau III résume les résultats de ce dosage chimique. La fluoration conduit pour toutes les compositions étudiées à une augmentation du taux de Cu^{3+} . Celle-ci est d'autant plus faible que la concentration en baryum augmente.

x	0	0,02	0,04	0,06	0,08	0,125	0,15
$\Delta m/m$ (%)	1,1	1,2	0,7	0,6	0,9	1,2	1,2
Taux de Cu^{3+} (a)	0	0,07(1)	0,07(1)	0,07(1)	0,08(1)	0,11(1)	0,12(1)
(b)	0,17(1)	0,13(1)	0,11(1)	0,10(1)	0,10(1)	0,12(1)	0,13(1)

Tableau III : Taux de Cu^{3+} dans les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avant (a) et après (b) fluoration

B-3- Fluoration et propriétés structurales

Les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avec $0 \leq x \leq 0,06$ cristallisent à la température ambiante dans une structure orthorhombique de type T/O ou (MTO) (Fig.17 et Tableau IV). La distorsion orthorhombique décroît quand le taux de substitution du baryum divalent ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,35\text{\AA}$ [58]) au lanthane trivalent ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,15\text{\AA}$ [58])

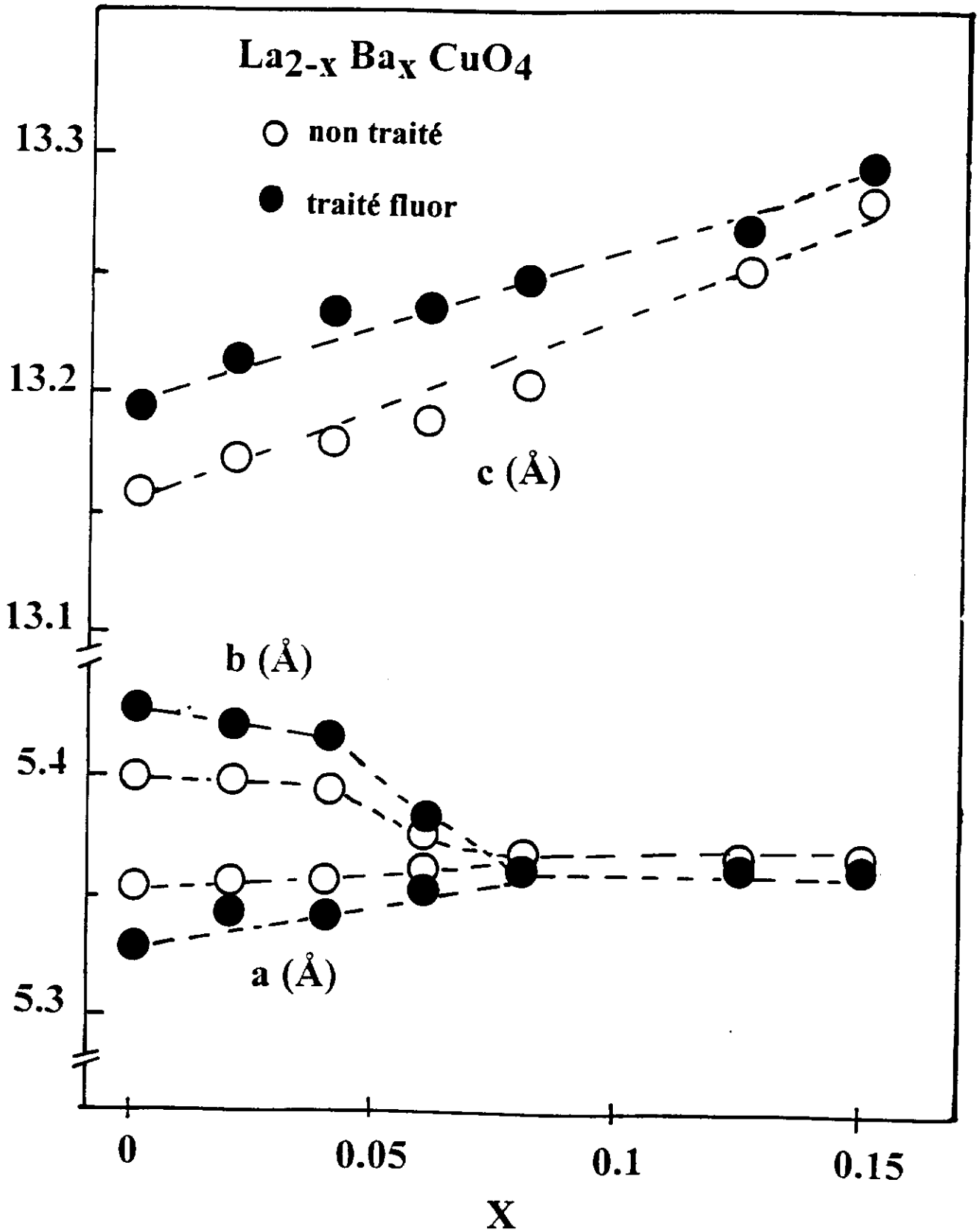


Fig.17: Variation, en fonction de la composition, des paramètres cristallins des oxydes La_{2-x}Ba_xCuO₄ (0 ≤ x ≤ 0,15) avant (○) et après (●) fluoration.

x		$\Delta m/m(\%)$	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$(b-a)/(b+a)$ $\times 10^{-3}$
0	(a)	-	5,352	5,400	13,157	4,5
	(b)	1,1	5,328	5,427	13,194	9,2
0,02	(a)	-	5,355	5,398	13,172	4,0
	(b)	1,2	5,342	5,421	13,214	7,4
0,04	(a)	-	5,356	5,394	13,178	3,5
	(b)	0,7	5,343	5,417	13,234	6,9
0,06	(a)	-	5,358	5,375	13,185	1,6
	(b)	0,6	5,351	5,380	13,235	2,7
0,08*	(a)	-	5,365	5,365	13,205	0
	(b)	0,9	5,358	5,358	13,248	0
0,125*	(a)	-	5,364	5,364	13,252	0
	(b)	1,2	5,358	5,358	13,268	0
0,15*	(a)	-	5,365	5,365	13,282	0
	(b)	1,2	5,362	5,362	13,283	0

Tableau IV : Paramètres cristallins a, b et c et rapport $(b-a)/(b+a)$ de la maille cristalline des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avant (a) et après (b) fluoration.

* Pour des raisons de cohérence, les paramètres des phases quadratiques ($x = 0,08; 0,125$ et $0,15$) sont donnés pour une maille orthorhombique tels que : $a_{\text{orth}} = \sqrt{2} a_q$, $b_{\text{orth}} = \sqrt{2} a_q$ et $c_{\text{orth}} = c_q$.

augmente. Ce résultat s'explique sur la base du critère de stabilité t de Goldschmidt (chapitre I-A-1-a) par une augmentation de la distance moyenne (La,Ba)-O et une diminution de la distance moyenne Cu-O, corrélée à la formation d'une valence mixte $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^{3+}$. La transition structurale (MTO) \rightarrow (HTT) est observée à la température ambiante pour la composition $x = 0,08$ (Fig. 17 et Tableau IV). La valeur du facteur de tolérance ($t = 0,876$) associée à cette composition est voisine de celle généralement admise pour ce type de transition structurale ($t = 0,88$) [7]. Le paramètre a de la variété quadratique (HTT) est pratiquement constant dans tout le domaine de composition $0,08 \leq x \leq 0,15$; en revanche le paramètre c croît continuellement quand x augmente.

La fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ conduit à des changements dans les propriétés structurales (Fig. 17 et Tableau IV) :

- la distorsion orthorhombique est augmentée pour les composés correspondant à $0 \leq x \leq 0,06$;
- pour $0,08 \leq x \leq 0,15$, la maille cristalline du produit fluoré possède un paramètre a plus petit que celui de l'oxyde de départ, par contre le paramètre c est dans tous les cas plus grand.

Il est à noter que les changements structuraux entraînés par la fluoration sont d'autant plus faibles que x augmente. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus lors de la fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$) pour lesquels il a été montré que le taux d'insertion d'espèces anioniques, lors de ce traitement, diminue lorsque le taux de Cu^{3+} augmente, c'est à dire lorsque x croît [41]. Le peu d'influence de l'effet de la fluoration sur les propriétés structurales des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, quand x augmente, est tout à fait conforme à la détermination du taux de Cu^{3+} dans ces phases (Tableau III). Le rapport $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}_{\text{total}}$ est d'autant moins changé par ce traitement que x est grand.

L'étude par diffraction X au dessus de la température ambiante des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ non fluorés révèle l'existence de la transition (MTO) \rightarrow (HTT) pour $0 \leq x \leq 0,06$. La température T_1 à laquelle se produit cette transition décroît quand x

augmente (Fig.18 et Tableau V) . Une telle transition s'explique par une plus grande dilatation thermique quand la température augmente de la distance moyenne (La,Ba)-O comparée à celle de Cu-O. Dans ces conditions la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt t croit, ce qui entraîne la stabilité de la structure quadratique (HTT).

x	0	0,02	0,04	0,06
T ₁ (°C)	350	250	200	120

Tableau V : Température T₁ de la transition structurale (MTO) → (HTT) pour les oxydes La_{2-x}Ba_xCuO₄ (0 ≤ x ≤ 0,06)

La variation thermique des paramètres cristallins des oxydes La_{2-x}Ba_xCuO₄ (0 ≤ x ≤ 0,04) traités sous fluor, met en évidence (Fig.19) :

- une décroissance du paramètre c au voisinage de 300°C. Celle-ci s'atténue quand x augmente;
- une diminution à la même température de la distorsion orthorhombique.

A T = 300°C, l'oxyde La_{1,96}Ba_{0,04}CuO₄ traité sous fluor cristallise dans une symétrie quadratique avec des paramètres a = 5,40Å et c = 13,285Å (Fig.19).

L'étude par (A.T.G.) et par spectroscopie de masse réalisée sur l'oxyfluorure La₂Cu(O,F)_{4,18} montre que la décroissance à la fois du paramètre c et de la distorsion orthorhombique s'accompagne d'un départ d'oxygène vers 300°C [39]. Le nouveau oxyfluorure résultant de la réorganisation des espèces anioniques présente un diffractogramme de rayons X qui s'indexe dans une maille orthorhombique avec a = 5,373Å, b = 5,572Å et c = 13,16Å. Un oxyfluorure similaire apparaît au voisinage de 300°C lorsque les produits fluorés La_{2-x}Ba_xCuO₄ (0 ≤ x ≤ 0,04) sont chauffés sous air. Celui-ci se décompose ensuite vers 500°C en un mélange contenant principalement un oxyde (La,Ba)₂CuO₄ et l'oxyfluorure LaOF (Fig.19).

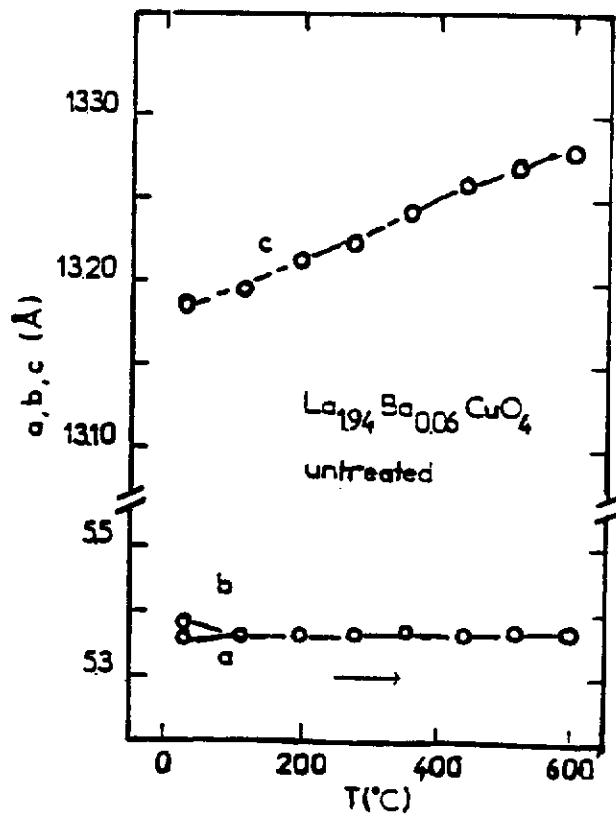
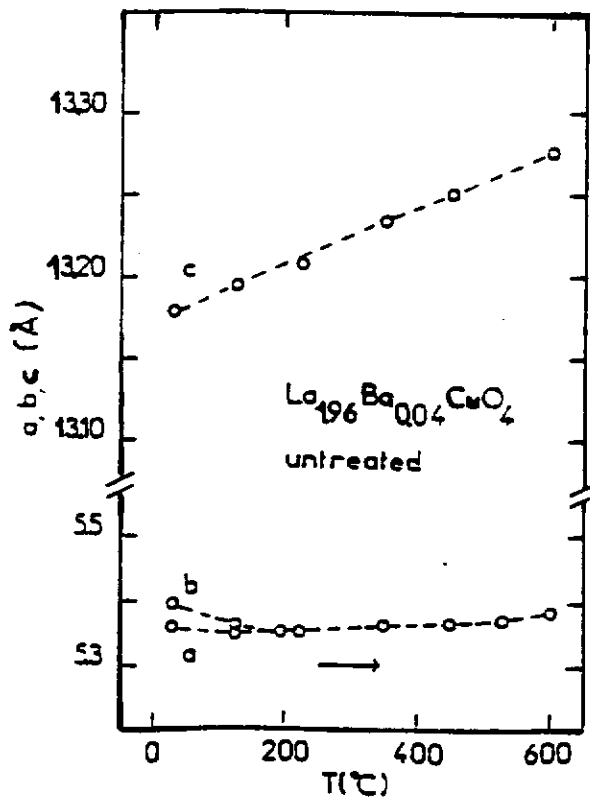
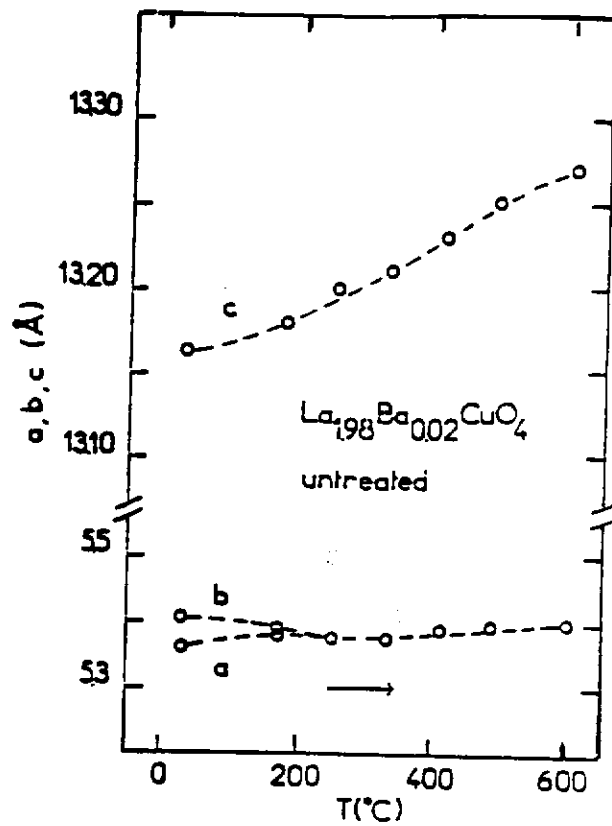
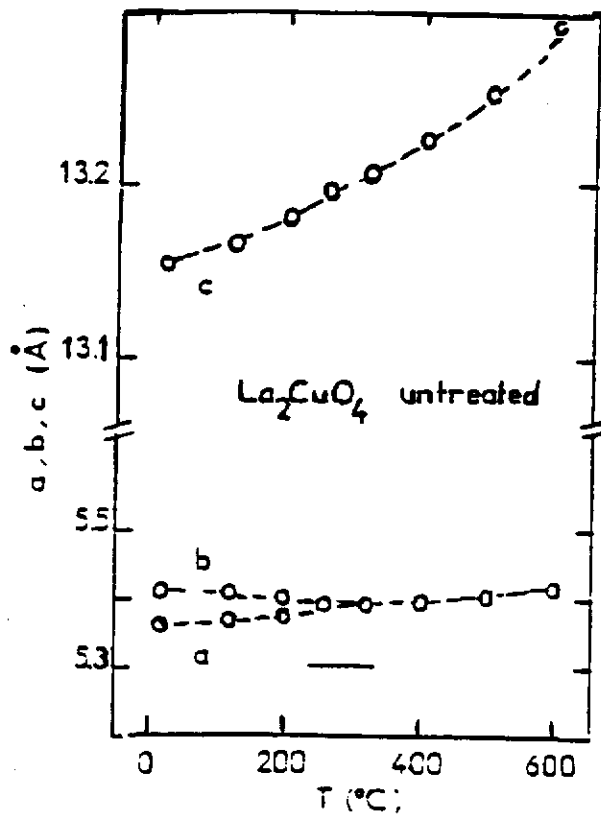


Fig.18: Variation thermique des paramètres cristallins de quelques oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ non fluorés.

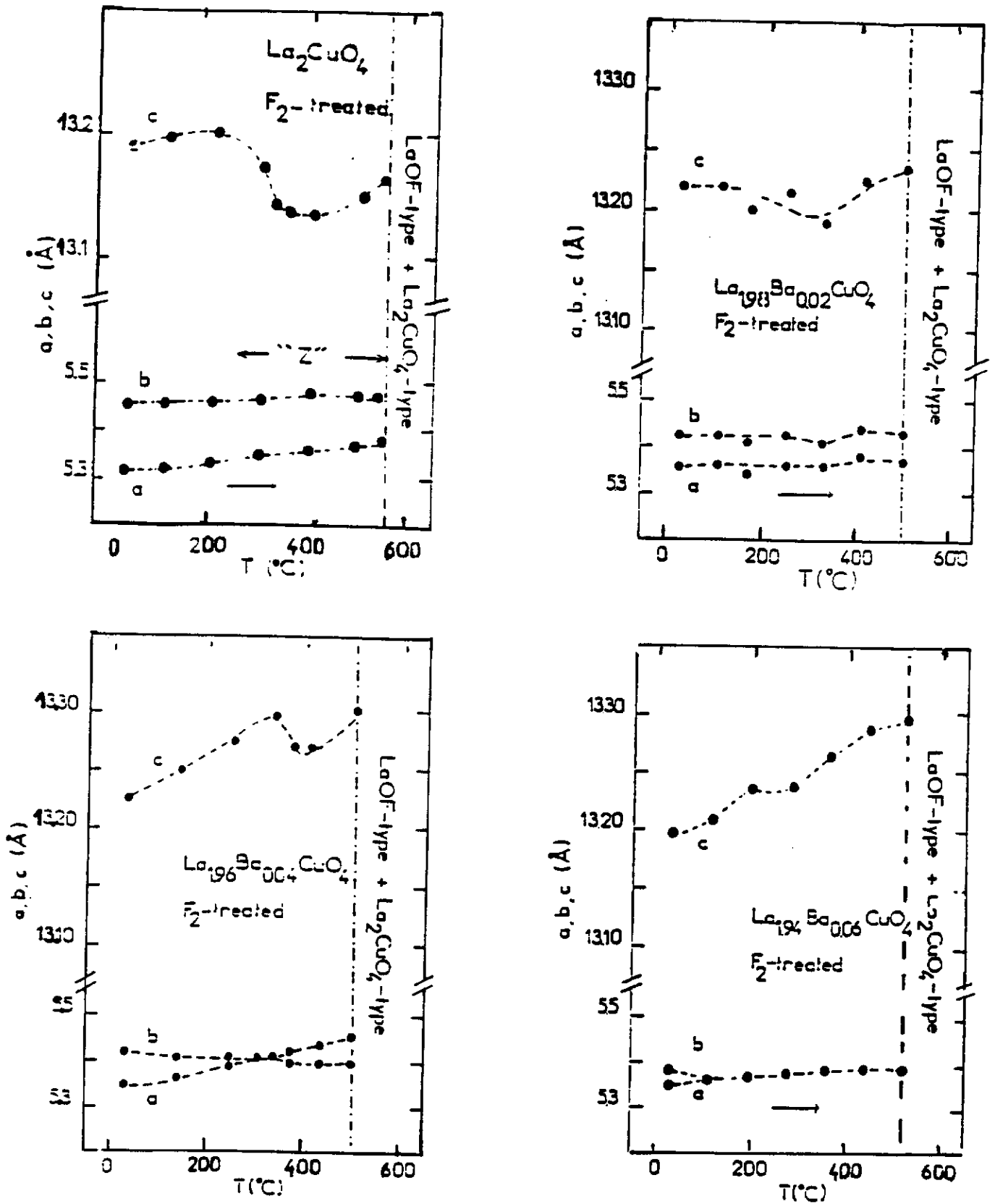


Fig.19: Variation thermique des paramètres cristallins de quelques oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ fluorés.

Pour $x = 0,06$, la variation thermique des paramètres cristallins de la maille du produit fluoré est comparable à celle obtenue avant fluoration (Fig.18 et Fig.19). Néanmoins le traitement thermique du produit fluoré montre qu'il se décompose pour $T \geq 500^\circ\text{C}$.

B-4- Fluoration et propriétés supraconductrices

B-4-a- Propriétés magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$) confirme d'une part l'apparition d'un comportement supraconducteur pour $x > 0,06$ et d'autre part la perte anormale de la supraconductivité pour $x = 0,125$ (Figs 20 et 21 et Tableau VI). Les traces de supraconductivité filamenteuse (χ_g à 6K = $-0,19 \cdot 10^{-3}$ uem/g), observées pour l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ non fluoré, sont liées à l'existence d'une distribution légèrement hétérogène entre le lanthane et le baryum.

La fluoration de ces oxydes permet (Figs 20 et 21 et Tableau VI) :

- d'obtenir un comportement supraconducteur pour toutes les compositions étudiées;
- d'augmenter la température critique pour les composés correspondant à $x \geq 0,06$;
- de constater un bon comportement supraconducteur pour l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ fluoré (χ_g à 6K = $-1,25 \cdot 10^{-3}$ uem/g et $T_c = 32\text{K}$).

B-4-b- Propriétés de transport électrique et thermique

La résistivité électrique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x \leq 0,06$) décroît légèrement entre 300K et 60K puis augmente brutalement à plus basse température (Fig.22). Ce comportement est caractéristique d'une forte localisation à basse température des trous

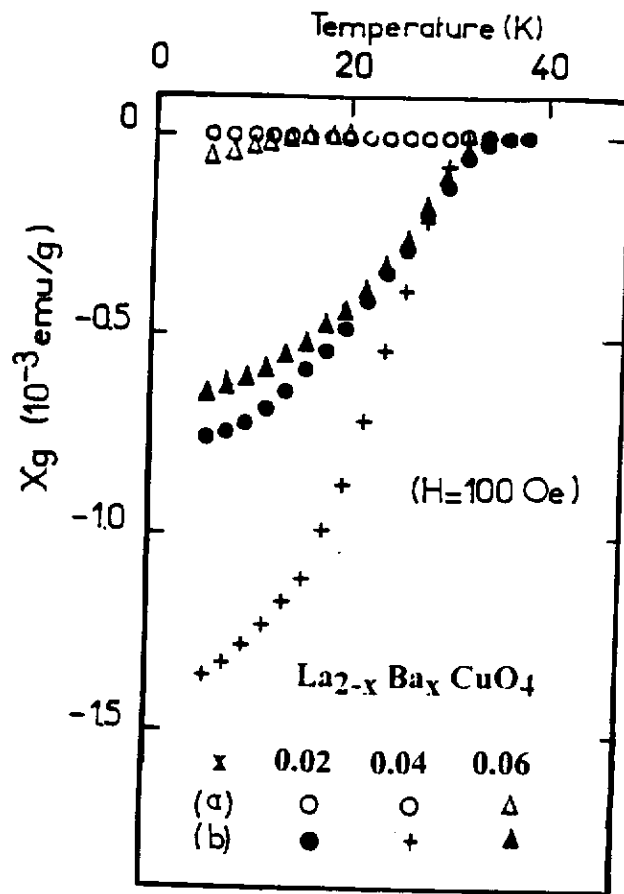


Fig.20 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des oxydes $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ($x = 0,02; 0,04$ et $0,06$) avant (a) et après (b) fluoration.

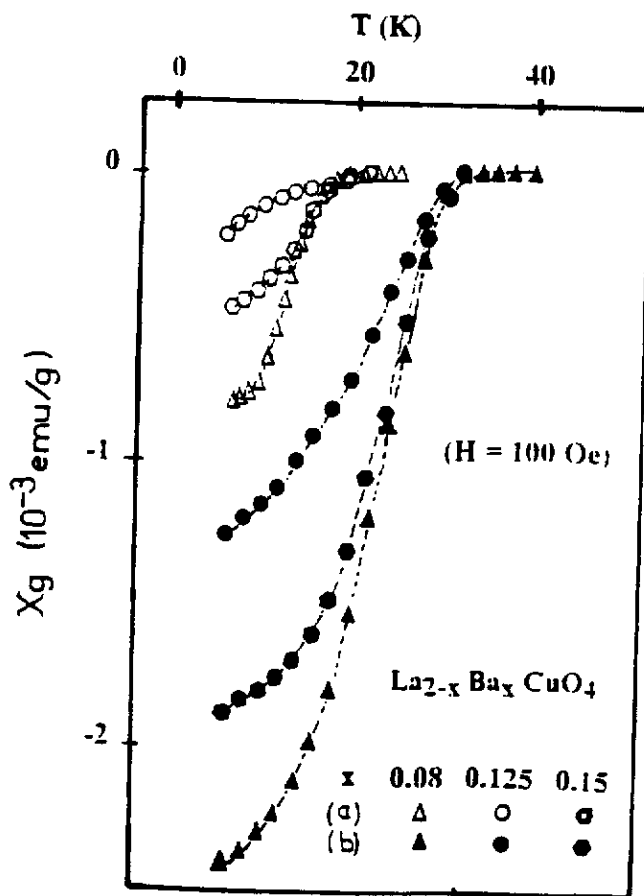


Fig.21 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des oxydes $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ($x = 0,08; 0,125$ et $0,15$) avant (a) et après (b) fluoration.

x		$\Delta m/m$ (%)	T_c (K)	χ_g à 6K (10^{-3} uem/g)
0	(a)	-	-	$+0,75 \cdot 10^{-2}$
	(b)	1,1	40	-0,92
0,02	(a)	-	-	$+0,7 \cdot 10^{-2}$
	(b)	1,2	36	-0,76
0,04	(a)	-	-	$+0,6 \cdot 10^{-2}$
	(b)	0,7	33	-1,37
0,06	(a)	-	19	-0,06
	(b)	0,6	34	-0,62
0,08	(a)	-	21	-0,76
	(b)	0,2	32	-2,41
0,125	(a)	-	20	-0,19
	(b)	0,4	32	-1,25
0,15	(a)	-	24	-0,43
	(b)	0,4	32	-1,87

Tableau VI : Variation, en fonction de la composition, de la température critique de supraconductivité et de la susceptibilité diamagnétique des oxydes $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ avant (a) et après (b) fuoration.

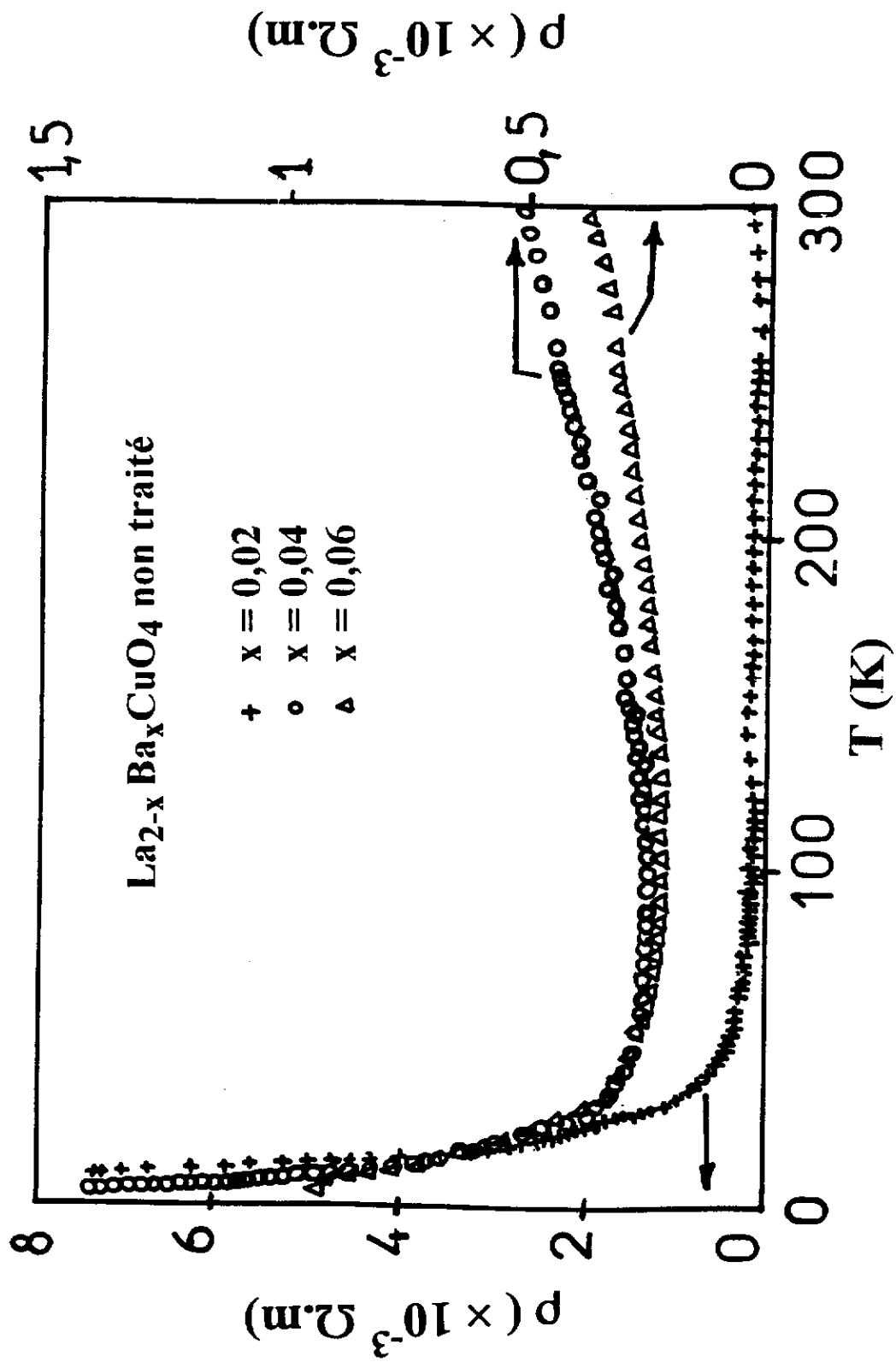


Fig.22 : Variation thermique de la résistivité électrique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,02; 0,04$ et $0,06$) avant fluoration.

créés par la substitution du baryum divalent au lanthane trivalent. Cependant la diminution de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique à 300K (Tableau VII) témoigne de l'augmentation de la densité des porteurs quand x augmente. Celle-ci entraîne l'apparition d'un comportement supraconducteur pour $x > 0,06$ (Fig.23).

Toutefois les propriétés électriques de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ présentent quelques caractéristiques originales (Figs 23 et 24) :

- sa résistivité électrique ρ ne devient nulle qu'à 10K, confirmant ainsi que sa température critique T_c est bien inférieure à celles des oxydes de composition $x = 0,08$ et $x = 0,15$;
- la variation thermique de la résistivité électrique présente un minimum au voisinage de 60 - 70K; celui-ci existe aussi dans la courbe $\rho = f(T)$ du composé $x = 0,08$ mais à une température légèrement plus basse ($T \cong 50\text{K}$);
- son pouvoir thermoélectrique décroît brutalement au dessous de 60K et devient négatif pour $T \leq 30\text{K}$: un comportement aussi complexe ne peut s'expliquer par un modèle simple mettant en jeu un seul type de porteurs et suggère l'existence au-dessous de 60-70K de deux types de porteurs (trous et électrons) avec des densités comparables [49].

A $T = 300\text{K}$, la conductivité thermique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ décroît quand x augmente (Fig.25). Cette décroissance s'explique par l'augmentation à la fois des interactions électrons-phonons et phonons-défauts due à l'augmentation de la densité des porteurs ainsi que de la concentration en défauts, quand le lanthane est remplacé par du baryum [59]. Pour la composition $x = 0,125$, la conductivité thermique présente d'une façon analogue à la résistivité électrique un minimum vers 60K (Fig.26). L'augmentation de la conductivité thermique au voisinage de 60K est liée à une modification des couplages électrons-phonons à la température de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT). En effet, une diminution de la densité des porteurs mobiles, conformément à l'augmentation de la résistivité électrique, conduit à une

x		$\Delta m/m(\%)$	$T_c(\rho = 0)$ (K)	ρ à T=300K ($\Omega.m.$)	α à T=300K ($10^{-6} V K^{-1}$)
0	(a)	-	-	$9,9 \cdot 10^{-4}$	323
	(b)	1,1	40	$5,3 \cdot 10^{-5}$	32
0,04	(a)	-	-	$5 \cdot 10^{-4}$	163
	(b)	0,7	31	$7,8 \cdot 10^{-5}$	51
0,08	(a)	-	20	$8,44 \cdot 10^{-5}$	113
	(b)	0,2	32	$5,55 \cdot 10^{-5}$	82
0,125	(a)	-	10	$3,22 \cdot 10^{-5}$	47
	(b)	0,4	32	$2,43 \cdot 10^{-5}$	26

Tableau VII : Température à laquelle la résistivité électrique est nulle et valeurs de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique à 300K des oxydes $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ avant (a) et après (b) fluoration.

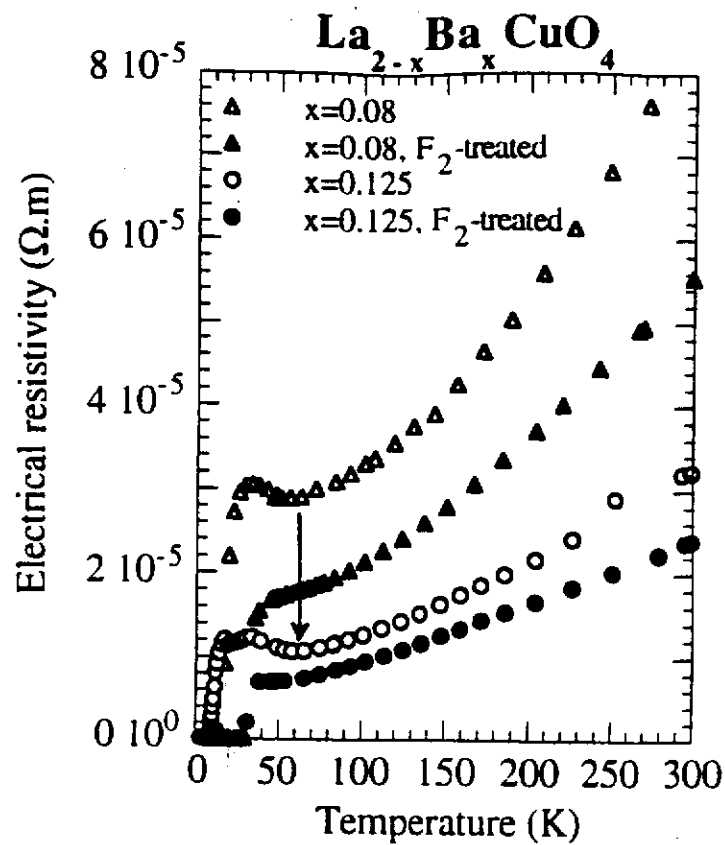


Fig.23 : Variation thermique de la résistivité électrique des oxydes $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ($x = 0,08$ et $0,125$) avant et après fluoration.

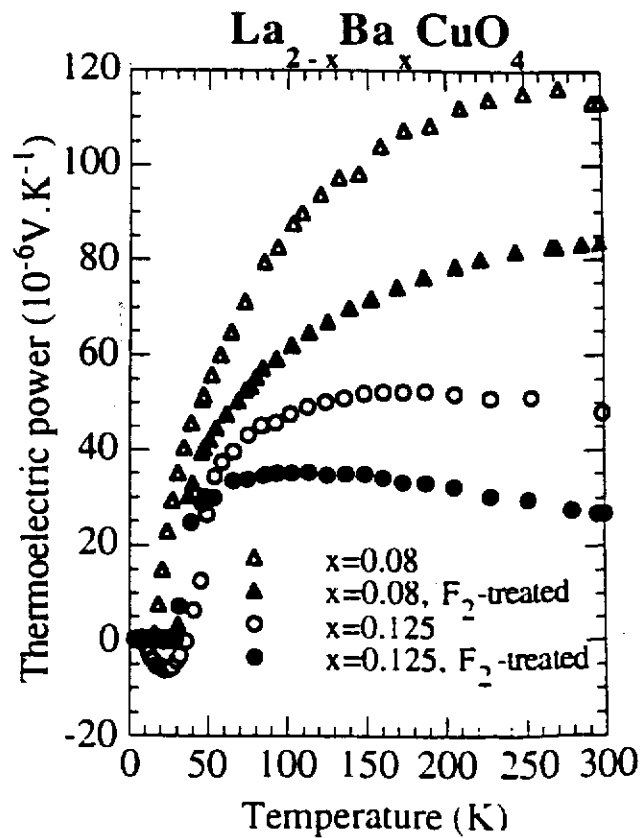


Fig.24 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des oxydes $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ($x = 0,08$ et $0,125$) avant et après fluoration.

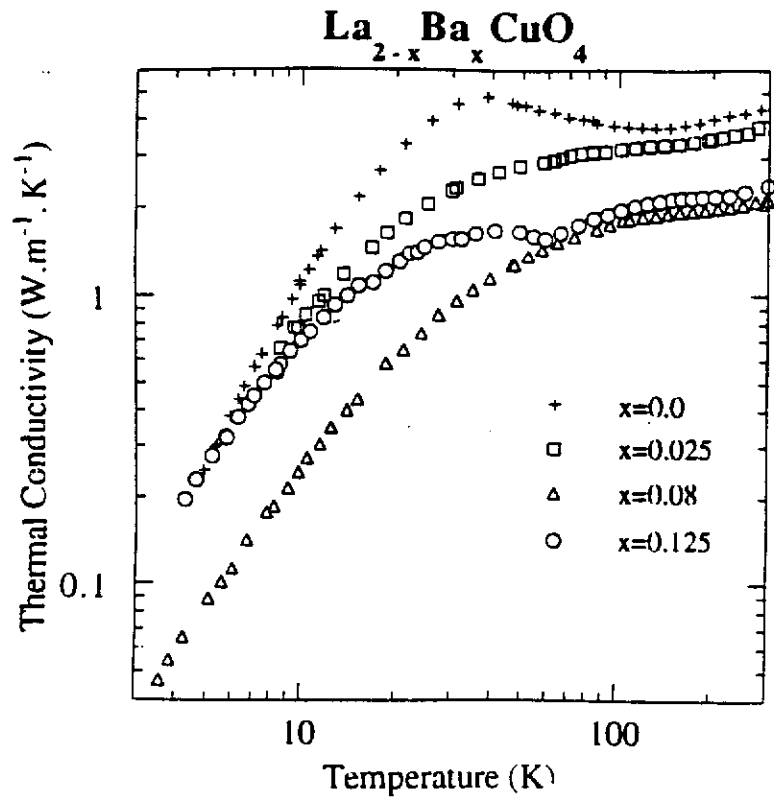


Fig.25 : Variation thermique de la conductivité thermique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0; 0,025; 0,08$ et $0,125$) avant fluoration.

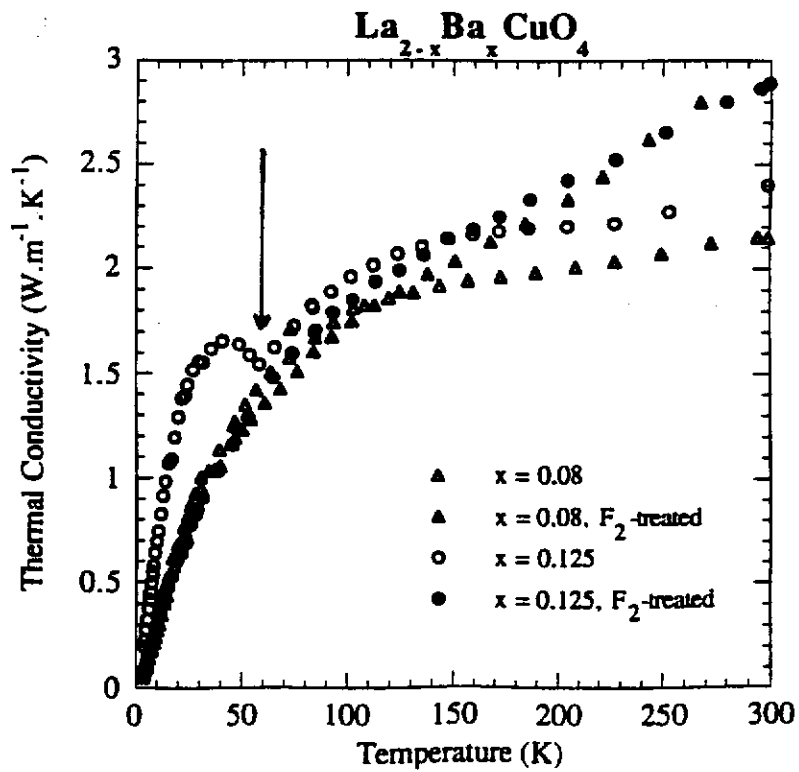


Fig.26 : Variation thermique de la conductivité thermique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,08$ et $0,125$) avant et après fluoration.

réduction de la fréquence des couplages électrons-phonons et à l'augmentation par conséquent de la conductivité thermique.

La fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ conduit à une augmentation de la densité des porteurs mobiles. Celle-ci est à l'origine de la diminution de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique à 300K (Figs 23 et 24 et Tableau VII), ainsi que de l'apparition d'un comportement supraconducteur pour les faibles concentrations en baryum telle que par exemple $x = 0,04$ (Figs 27 et 28).

La résistivité électrique de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ fluoré s'annule à 32K et croît ensuite avec la température, ce qui est caractéristique d'un comportement métallique (Fig.23). Le minimum de la résistivité électrique, observé au voisinage de 60-70K pour l'oxyde non traité, disparaît pour le composé ainsi que les autres anomalies observées dans la variation thermique du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique (Figs 24 et 26).

L'ensemble des propriétés physiques du composé $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ fluoré suggèrent que ses propriétés structurales à basse température doivent être différentes de celles de l'oxyde de départ.

B-5- Influence de la fluoration sur les propriétés structurales de basse température des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,08; 0,125$ et $0,15$)

Afin de confirmer une possible modification de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) dans le composé $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ fluoré, son étude par diffraction des rayons X et des neutrons a été entreprise entre 300 et 8K. Celle-ci est comparée à celles que nous avons menées pour les compositions $x = 0,08$ et $0,15$.

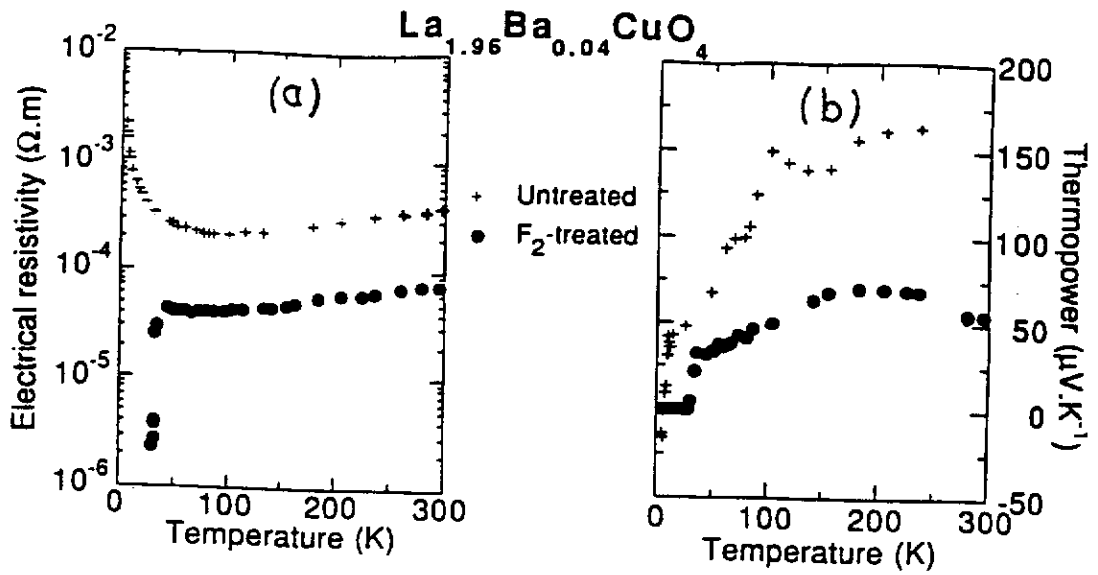


Fig.27 : Variation thermique de la résistivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) de l'oxyde $\text{La}_{1.96}\text{Ba}_{0.04}\text{CuO}_4$ avant et après fluoration.

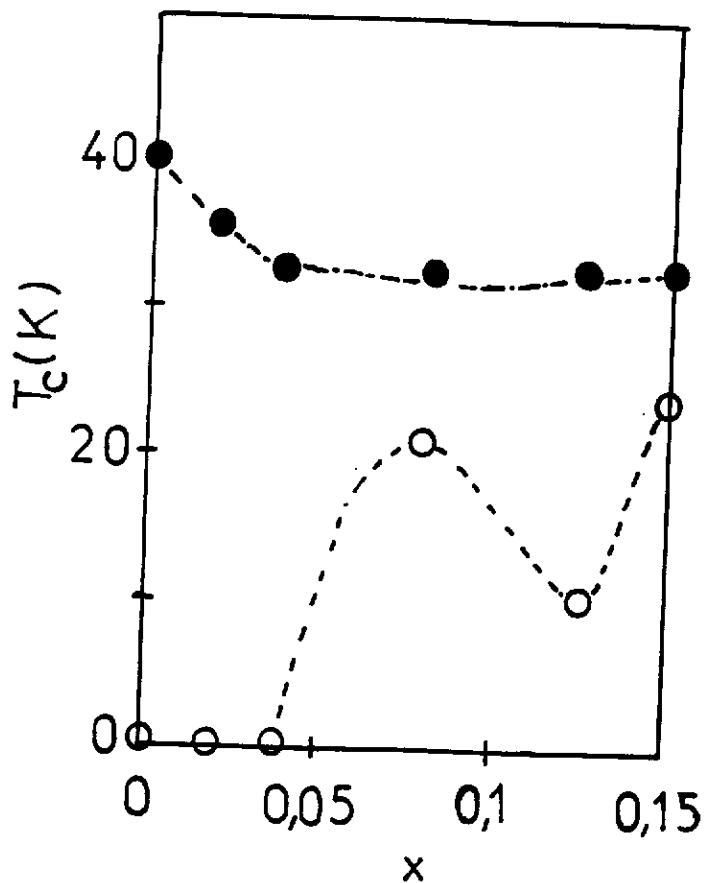


Fig.28 : Variation, en fonction de la composition, de la température critique T_c des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avant (○) et après (●) fluoration.

B-5-a- Cas de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$

A $T = 300\text{K}$, le diagramme de diffraction des neutrons de cet oxyde non traité ne peut s'indexer en totalité dans une maille cristalline de symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$), comme nous l'avons proposé précédemment à la lumière de son étude à l'aide de la méthode Guinier. En effet, des raies de faible intensité demeurent non interprétées dans ce groupe d'espace (Fig.29). Par contre, l'affinement de ce diagramme dans une maille de symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Bmab$), dérivée de la symétrie quadratique :

$$a_{\text{orth}} = \sqrt{2} a_q, b_{\text{orth}} = \sqrt{2} b_q \text{ et } c_{\text{orth}} = c_q$$

permet de tenir compte de toutes les réflexions observées (Fig.30). Les données cristallographiques affinées par la méthode Rietveld [60] sont reportées au Tableau VIII (les facteurs d'agitation thermique des atomes d'oxygène O(1) et O(2) ont été affinés de façon anisotrope).

A $T = 8\text{K}$, le diagramme de diffraction neutronique de cet oxyde s'indexe sans ambiguïté dans une maille de symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Bmab$), avec néanmoins une augmentation de la distorsion orthorhombique comparée à celle observée à 300K (Fig.31-a). Cette augmentation s'accompagne d'une diminution à la fois de la distance Cu-O(2) et de l'angle de Cu-O(1)-Cu (Tableau IX). Un tel angle mesure le degré d'inclinaison des octaèdres (CuO_6) dans la structure orthorhombique (MTO). Sa valeur en absence de toute inclinaison est de 180° .

Après fluoration, la distorsion orthorhombique à 300K disparaît et le diagramme de diffraction neutronique s'indexe parfaitement dans une maille de symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$) (Fig.32 et Tableau VIII) . Le paramètre c augmente légèrement après fluoration alors que les distances Cu-O(1) et Cu-O(2) diminuent (Tableaux VIII et IX). L'augmentation du paramètre c et le redressement des octaèdres (CuO_6) (l'angle Cu-O(1)-Cu est égal à 180°) est en bon accord, comme dans le cas de $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4,18}$, avec une insertion d'espèces anioniques au sein de la structure cristalline . Cependant les affinements effectués en considérant un taux

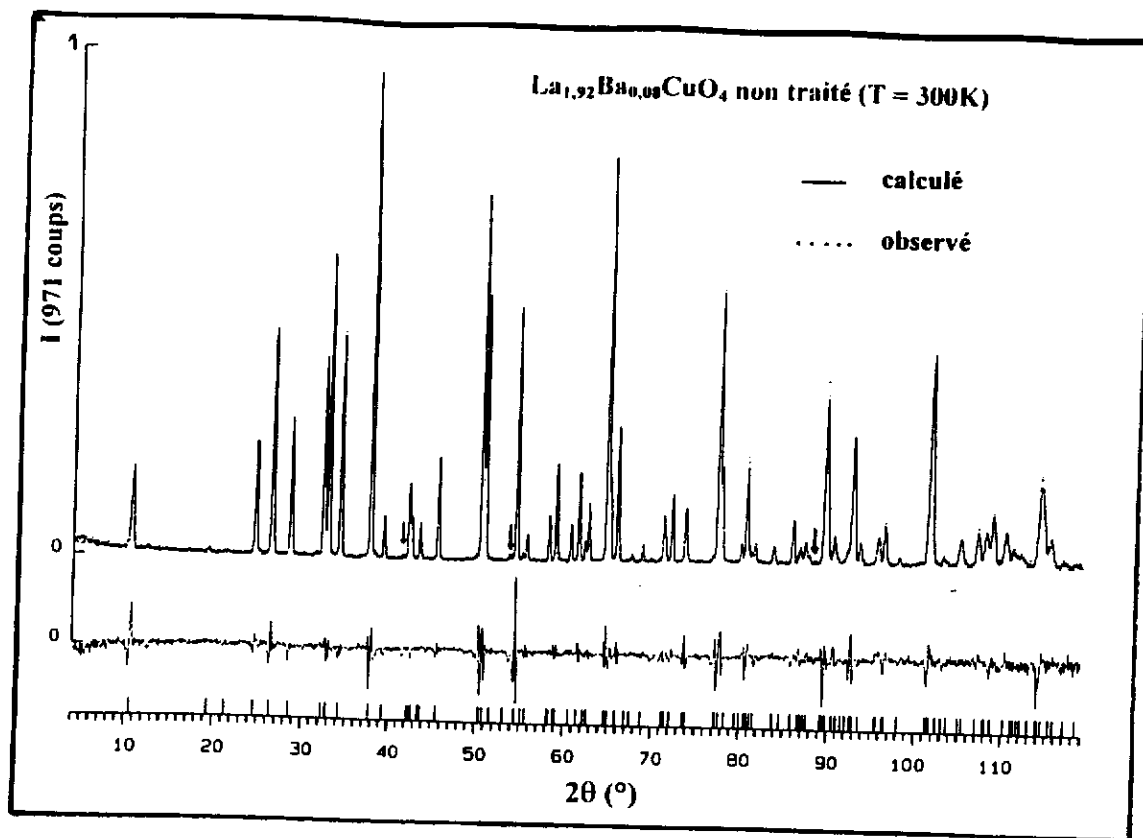


Fig.29 : Diagramme de diffraction neutronique à $T = 300\text{K}$ de l'oxyde $\text{La}_{1.92}\text{Ba}_{0.08}\text{CuO}_4$ non traité, indexé dans la maille de symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$) [\downarrow indiquent les raies non indexées dans la maille].

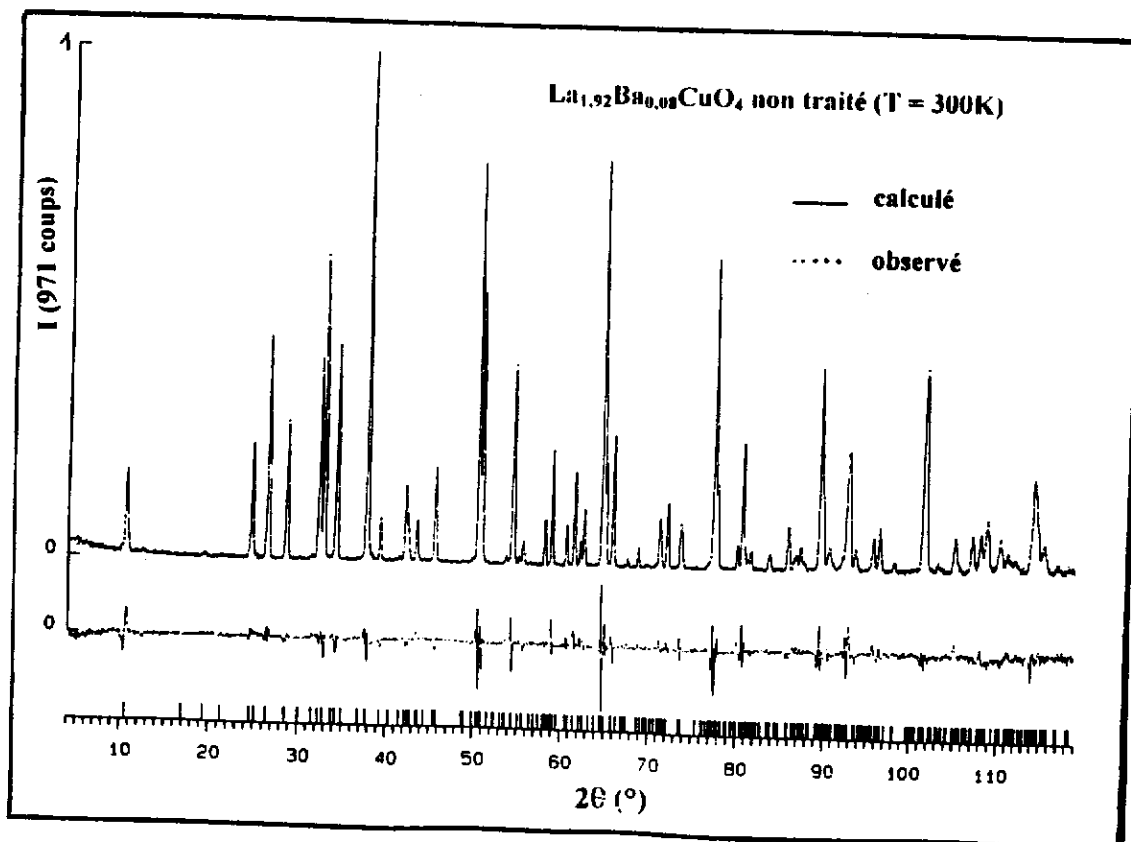


Fig.30 : Diagramme de diffraction neutronique à $T = 300\text{K}$ de l'oxyde $\text{La}_{1.92}\text{Ba}_{0.08}\text{CuO}_4$ non traité, indexé dans la maille de symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Bmab$).

Groupe d'espace	T = 300 K		T = 8 K	
	non traité	traité fluor	non traité	traité fluor
	Bmab	I4/mmm	Bmab	Bmab
a (Å)	5,3577(6)	3,7921(6)	5,3376(1)	5,3412(2)
b (Å)	5,3687(2)	3,7921(6)	5,3818(1)	5,3766(2)
c (Å)	13,2367(2)	13,2415(3)	13,1972(3)	13,2059(5)
V (Å ³)	380,74(6)	380,83(1)	379,10(2)	379,24(4)
La, Ba	(8f)	(4e)	(8f)	(8f)
x	0	0	0	0
y	0,0037(4)	0	0,0064(3)	0,0049(6)
z	0,3610(2)	0,3610(1)	0,3611(1)	0,3614(2)
B _{iso} (Å ²)	0,42(1)	0,43(2)	0,11(2)	0,11(3)
Cu	(4a)	(2a)	(4a)	(4a)
x = y = z	0	0	0	0
B _{iso} (Å ²)	0,36(1)	0,43(2)	0,09(3)	0,20(4)
O(1)	(8e)	(4c)	(8e)	(8e)
x	1/4	0	1/4	1/4
y	1/4	1/2	1/4	1/4
z	0,0034(3)	0	0,0067(2)	0,0055(4)
B _{iso} (Å ²)			0,36(3)	0,49(5)
β ₁₁ 10 ⁴	31(5)	117(9)		
β ₂₂ 10 ⁴	43(5)	75(6)		
β ₃₃ 10 ⁴	20,2(4)	16,8(5)		
β ₁₂ 10 ⁴	-16(3)			
O(2)	(8f)	(4e)	(8f)	(8f)
x	0	0	0	0
y	0,4827(6)	0	0,4691(3)	0,4689(7)
z	0,3172(1)	0,1818(1)	0,3173(1)	0,3176(3)
B _{iso} (Å ²)			0,61(3)	0,71(5)
β ₁₁ 10 ⁴	147(6)	385(6)		
β ₂₂ 10 ⁴	149(7)	385(6)		
β ₃₃ 10 ⁴	8,7(3)	5,1(4)		
β ₂₃ 10 ⁴	9(4)			
R _{Bragg} (%)	2,63	3,16	3,21	4,29
R _{wp} (%)	4,81	6,89	5,49	7,10
R _{exp} (%)	3,43	4,33	3,29	4,90
Nbre de reflexions	332	118	327	328

Tableau VIII : Données cristallographiques affinées par la méthode Rietveld à partir des diagrammes de diffraction neutronique à T = 300K et 8K de l'oxyde La_{1,92}Ba_{0,08}CuO₄ avant et après fluoration.

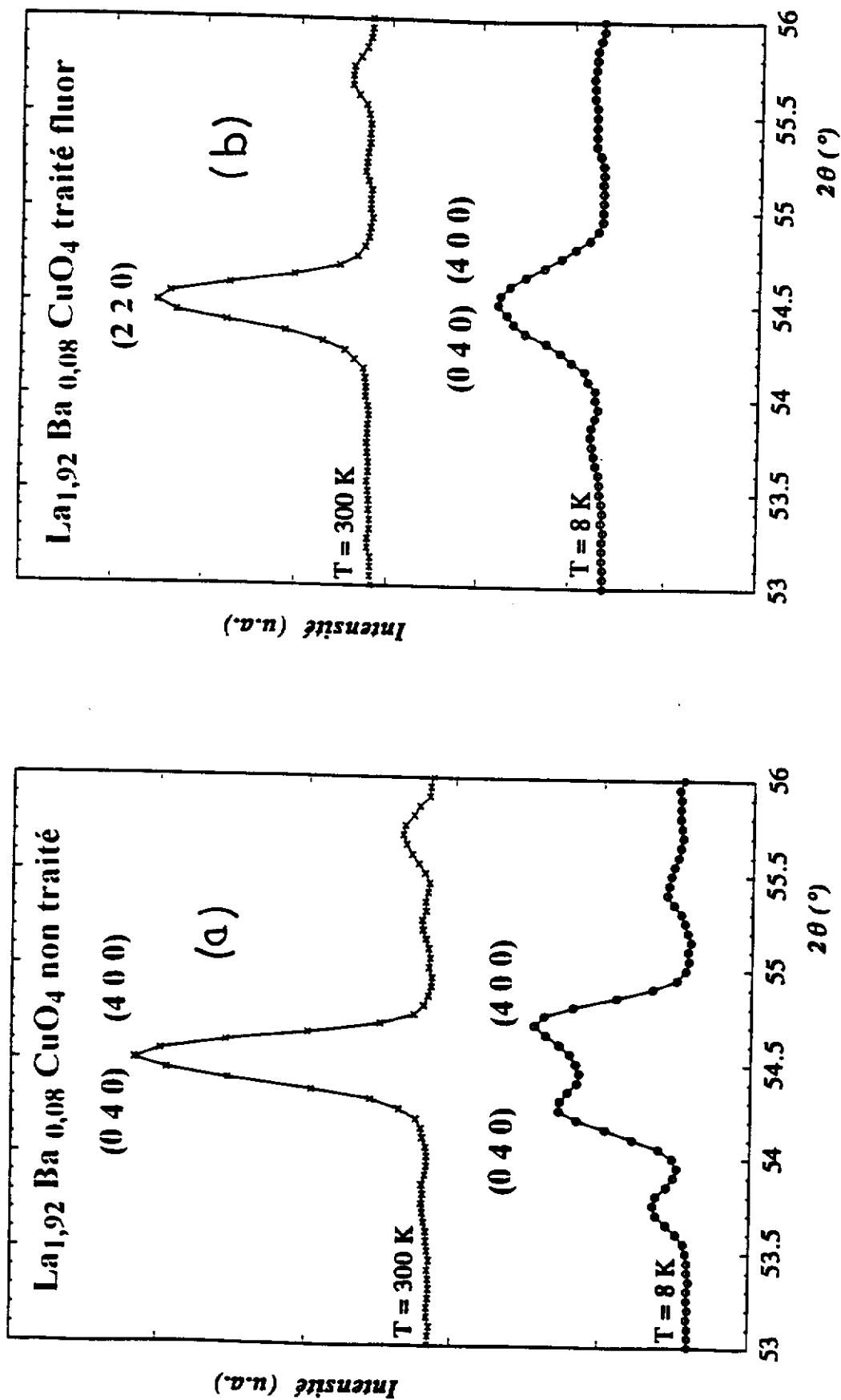


Fig.31 : Diagrammes de diffraction neutronique à $T = 300\text{K}$ et 8K de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$ non traité (a) et traité (b) fluor.

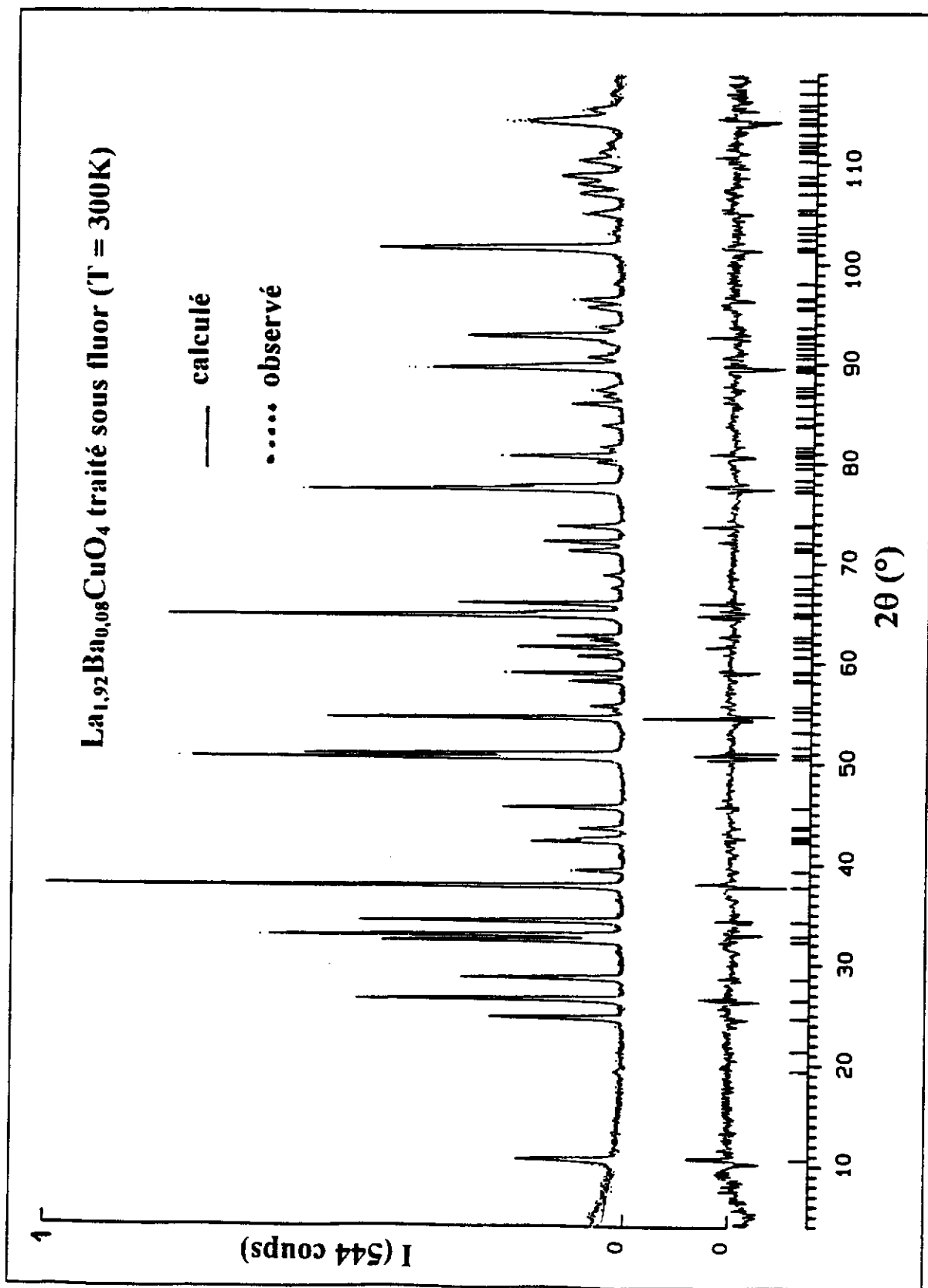


Fig.32 : Diagramme de diffraction neutronique à T = 300K de l'oxyde La_{1,92}Ba_{0,08}CuO₄ traité sous fluor.

d'occupation du site interstitiel [position (0 1/2 z)] par l'oxygène ou le fluor ne conduisent pas à une diminution des facteurs de reliabilité, la concentration anionique excédentaire semble trop faible pour être déterminée à partir de ces données de diffraction neutronique.

	T = 300K		T = 8K	
	non traité	traité fluor	non traité	traité fluor
groupe d'espace	Bmab	I4/mmm	Bmab	Bmab
d _{Cu-O(1)} (Å)	1,8967(1)	1,8960(1)	1,8970(1)	1,8961(1)
d _{Cu-O(2)} (Å)	2,4214(2)	2,4073(1)	2,4168(2)	2,4145(2)
angle Cu-O(1)-Cu (°)	177,3	180	174,6	175,6

Tableau IX : Distances Cu-O et angle Cu-O(1)-Cu à T = 300K et 8K de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$ traité ou non sous fluor.

A T = 8K, une importante réduction de la distorsion orthorhombique est observée après fluoration (Fig.31-b). A cette température, seul un élargissement du profil de la raie (2 2 0) est visible; l'éclatement angulaire entre les raies (0 4 0) et (4 0 0), bien résolu avant fluoration, est difficilement appréciable après ce traitement. L'angle Cu-O(1)-Cu prend une valeur de 175,6° pour le produit fluoré plus proche de 180° que celle existante dans l'oxyde de départ (Tableau IX).

Nous pouvons remarquer que les paramètres cristallins affinés à partir des données de diffraction neutronique (Tableau VIII) sont légèrement différents de ceux obtenus par diffraction X avec la méthode Guinier (Tableau III), où un étalon interne est utilisé ce qui leur confère une meilleure précision. Cette remarque peut être faite pour toutes les compositions étudiées.

B-5-b- Cas de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$

A $T = 300\text{K}$, celui-ci cristallise dans une maille de symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$). Ses paramètres structuraux, affinés à partir des données de diffraction neutronique par la méthode Rietveld, sont reportés au Tableau X.

L'étude par diffraction X de la variation thermique du profil de la réflexion $(1\ 1\ 0)$ met en évidence l'apparition, lorsque la température décroît, d'un dédoublement caractéristique de la transition structurale $(\text{HTT}) \rightarrow (\text{MTO})$ (Fig.33) [47]. En effet, à $T = 96\text{K}$, le diagramme de diffraction neutronique s'indexe parfaitement dans une maille de symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Bmab$) (Tableau X). Au-dessous de 80K , un mélange formé par la phase orthorhombique (MTO) et la phase quadratique de basse température (LTT) est observé. Ceci se traduit par exemple pour le profil de la réflexion donné à 49K par la présence de deux épaulements relatifs à la phase (MTO) et d'un maximum attribuable à la phase (LTT). En revanche à $T = 10\text{K}$, seule la phase (LTT) demeure stable (Fig.33). Les données de diffraction neutronique enregistrées à $T = 8\text{K}$ s'indexent sans ambiguïté dans une maille de symétrie quadratique (groupe d'espace $P4_2/nm$) (Fig.34 et Tableau X). L'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ présente donc, conformément aux travaux de Axe et al. [5], la séquence de transitions structurales $(\text{HTT}) \rightarrow (\text{MTO}) \rightarrow (\text{LTT})$.

Contrairement à la structure quadratique (HTT) ou orthorhombique (MTO), la structure quadratique (LTT) est caractérisée par l'existence de deux sites non équivalents occupés par les oxygènes dans les plans (CuO_2) $[\text{O}(1)$ et $\text{O}'(1)]$ (Tableau X). La présence de ces deux sites augmente le degré d'inclinaison des octaèdres (CuO_6) ; en effet l'angle $\text{Cu-O}(1)\text{-Cu}$ s'éloigne de 180° dans la séquence $(\text{HTT}) \rightarrow (\text{MTO}) \rightarrow (\text{LTT})$ (Tableau XI). L'existence d'un tel basculement des octaèdres dans la phase (LTT) par rapport à la phase (MTO) semble défavoriser le recouvrement orbitalaire dans les plans (CuO_2) et conduit par conséquent à une localisation des porteurs mobiles dans la phase (LTT), ce qui entraîne la disparition de la supraconductivité.

Groupe d'espace	T = 300 K		T = 96 K		T = 8 K	
	non traité	traité fluor	non traité	traité fluor	non traité	traité fluor
	I4/mmm	I4/mmm	Bmab	Bmab	P4 ₂ /ncm	P4 ₂ /ncm
a (Å)	3,7882(1)	3,7893(1)	5,3412(1)	5,3469(2)	5,3542(1)	5,3535(1)
b (Å)	3,7882(1)	3,7893(1)	5,3699(1)	5,3622(2)	5,3542(1)	5,3535(1)
c (Å)	13,2656(2)	13,2699(2)	13,2290(3)	13,2368(2)	13,2241(3)	13,2314(3)
V (Å ³)	190,42(3)	190,53(3)	379,43(1)	379,51(1)	379,15(4)	379,21(4)
La, Ba	(4e)	(4e)	(8f)	(8f)	(8i)	(8i)
x	0	0	0	0	0,0042(3)	0,0037(3)
y	0	0	0,0048(3)	0,0038(5)	0,0042(3)	0,0037(3)
z	0,3608(1)	0,3607(1)	0,3609(1)	0,3607(1)	0,3608(1)	0,3607(1)
B _{iso} (Å) ²	0,41(2)	0,44(2)	0,19(2)	0,19(2)	0,12(2)	0,11(2)
Cu	(2a)	(2a)	(4a)	(4a)	(4d)	(4d)
x = y = z	0	0	0	0	0	0
B _{iso} (Å) ²	0,35(2)	0,43(2)	0,16(2)	0,24(2)	0,11(2)	0,16(2)
O(1)	(4c)	(4c)	(8e)	(8e)	(4e)	(4e)
x	0	0	1/4	1/4	1/4	1/4
y	1/2	1/2	1/4	1/4	1/4	1/4
z	0	0	0,0048(3)	0,0037(4)	0,0094(4)	0,0076(4)
B _{iso} (Å) ²					0,2(1)	0,1(2)
β ₁₁ 10 ⁴	75(5)	96(4)	2,6(7)	14(6)		
β ₂₂ 10 ⁴	75(5)	96(4)	36(4)	45(6)		
β ₃₃ 10 ⁴	22,0(4)	19,4(5)	13,7(5)	11,6(3)		
β ₁₂ 10 ⁴			-9(3)	-0,5(3)		
O'(1)					(4a)	(4a)
x					3/4	3/4
y					1/4	1/4
z					0	0
B _{iso} (Å) ²					0,4(1)	0,6(2)
O(2)	(4e)	(4e)	(8f)	(8f)	(8i)	(8i)
x					-0,0199(3)	-0,0169(4)
y			0,4739(4)	0,4799(7)	-0,0199(3)	-0,0169(4)
z	0,1823(1)	0,1817(2)	0,3177(2)	0,3182(2)	0,1823(2)	0,1817(2)
B _{iso} (Å) ²					0,72(3)	0,94(3)
β ₁₁ 10 ⁴	320(5)	365(5)	80(4)	101(7)		
β ₂₂ 10 ⁴	320(5)	365(5)	85(6)	143(9)		
β ₃₃ 10 ⁴	11,4(3)	9,1(3)	8,7(3)	6,7(3)		
β ₂₃ 10 ⁴			-3,4(3)	2,2(4)		
R _{Bragg} (%)	2,88	3,42	2,95	3,46	2,99	4,01
R _{wp} (%)	6,49	6,15	5,76	5,60	6,68	6,90
R _{exp} (%)	4,70	4,38	4,03	3,93	4,65	4,62
Nbre de réflexions	116	116	325	325	324	317

Tableau X : Données cristallographiques affinées par la méthode Rietveld à partir des diagrammes de diffraction neutronique à T = 300K, 96K et 8K de l'oxyde La_{1,875}Ba_{0,125}CuO₄ avant et après traitement.

$\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ (Untreated)

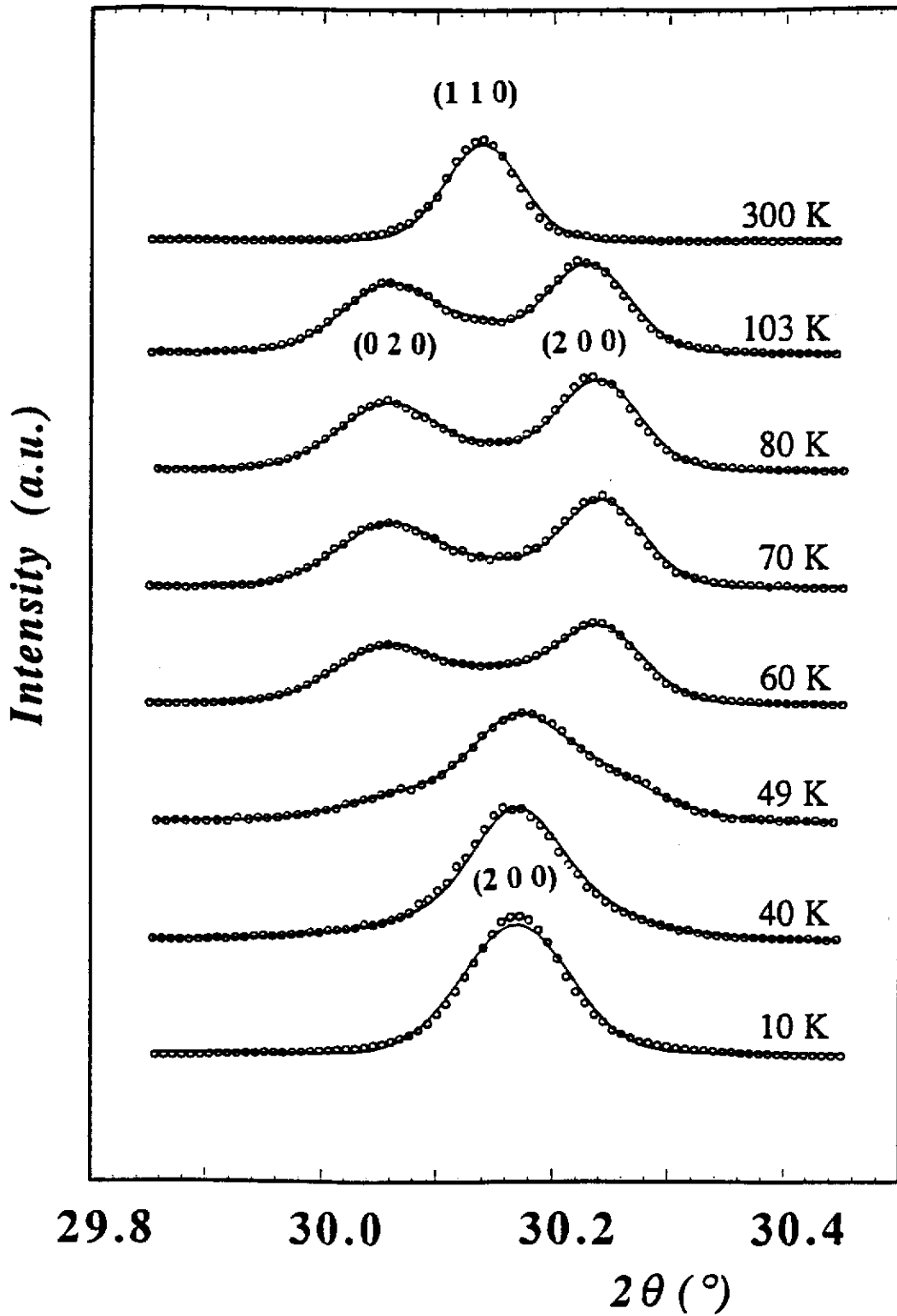


Fig.33 : Variation thermique du profil de la réflexion quadratique (1 1 0) de l'oxyde $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ non traité.

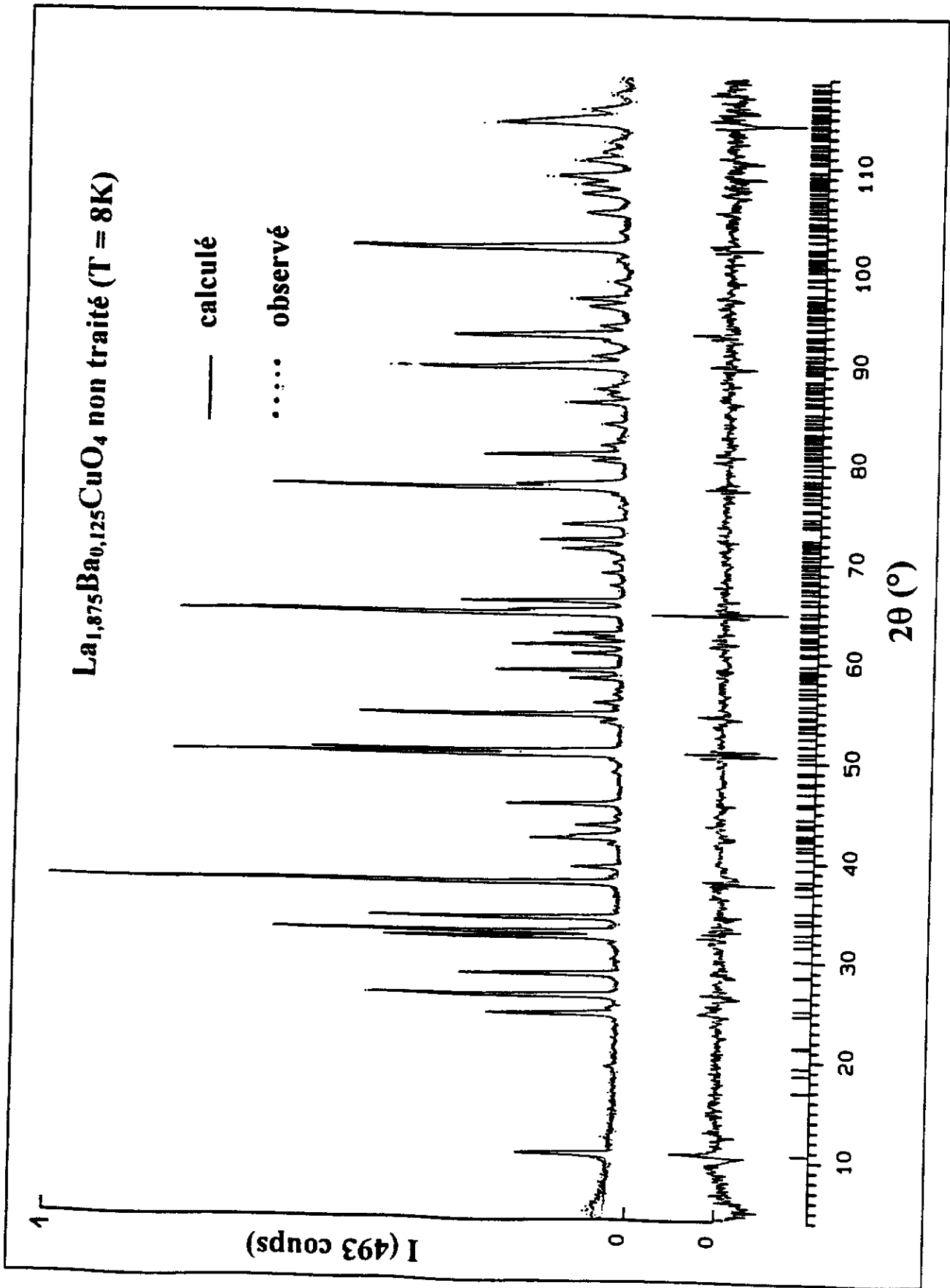


Fig.34 : Diagramme de diffraction neutronique à $T = 8\text{K}$ de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ non traité.

	T = 300K		T = 96K		T = 8K	
	non traité	traité	non traité	traité	non traité	traité
groupe d'espace	I4/mmm	I4/mmm	Bmab	Bmab	P4 ₂ /ncm	P4 ₂ /ncm
d _{Cu-O(1)} (Å)	1,8941(1)	1,8946(1)	1,8945(1)	1,8938(1)	1,8971(3)	1,8954(3)
d _{Cu-O'(1)} (Å)	-	-	-	-	1,8930(1)	1,8927(1)
d _{Cu-O(2)} (Å)	2,4183(2)	2,4111(1)	2,4157(2)	2,4088(2)	2,4107(1)	2,4041(1)
angle Cu-O(1)-Cu (°)	180	180	176,2	177,2	172,5	175,9

Tableau XI : Variation thermique des distances Cu-O et de l'angle Cu-O(1)-Cu de l'oxyde La_{1,875}Ba_{0,125}CuO₄ traité ou non sous fluor.

Après fluoration, une forte réduction de la distorsion orthorhombique, au-dessous de la température de la transition structurale (HTT) → (MTO), est observée. Le dédoublement de la réflexion (1 1 0) caractéristique de l'apparition de la phase (MTO) est fortement atténué; seul un élargissement du profil de la raie étudiée est décelé (Fig.35). La variation thermique de la largeur à mi-hauteur de la réflexion (1 1 0) du produit fluoré montre un accroissement au voisinage de 220K, température de la transition (HTT) → (MTO), puis une diminution vers 80K, température voisine de celle de la transition (MTO) → (LTT) (Fig.36). Ce résultat suggère l'existence dans l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ traité sous fluor de la même séquence de transitions structurales, mise en évidence pour le produit non traité.

Les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés à $T = 300\text{K}$, 96K et 8K pour $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ traité sous fluor s'indexent d'une manière identique à ceux de l'oxyde non traité, confirmant ainsi l'existence de deux transitions structurales (HTT) → (MTO) → (LTT). Les affinements montrent toutefois (Tableaux X et XI) :

- une légère augmentation du paramètre c ;
- un basculement moins important des octaèdres (CuO_6) autour de la direction $[1\ 1\ 0]$ dans la phase (MTO) et $[1\ 0\ 0]$ dans la phase (LTT); l'angle Cu-O(1)-Cu est plus proche dans les deux cas de 180° après fluoration;
- une diminution systématique de la distance Cu-O(2).

B-5-c- Cas de l'oxyde $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$

Cet oxyde cristallise à la température ambiante dans une maille de symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$). Une légère augmentation du paramètre c et une diminution de la distance Cu-O(2) sont observées après fluoration (Tableaux XII et XIII).

A $T = 8\text{K}$, le diagramme de diffraction neutronique de l'oxyde non traité s'indexe aussi bien dans une maille de symétrie quadratique (groupe d'espace $P4_2/nm$) que dans une maille de symétrie orthorhombique (groupe d'espace $Bmab$). Les facteurs

La_{1,875}Ba_{0,125}CuO₄ traité sous fluor

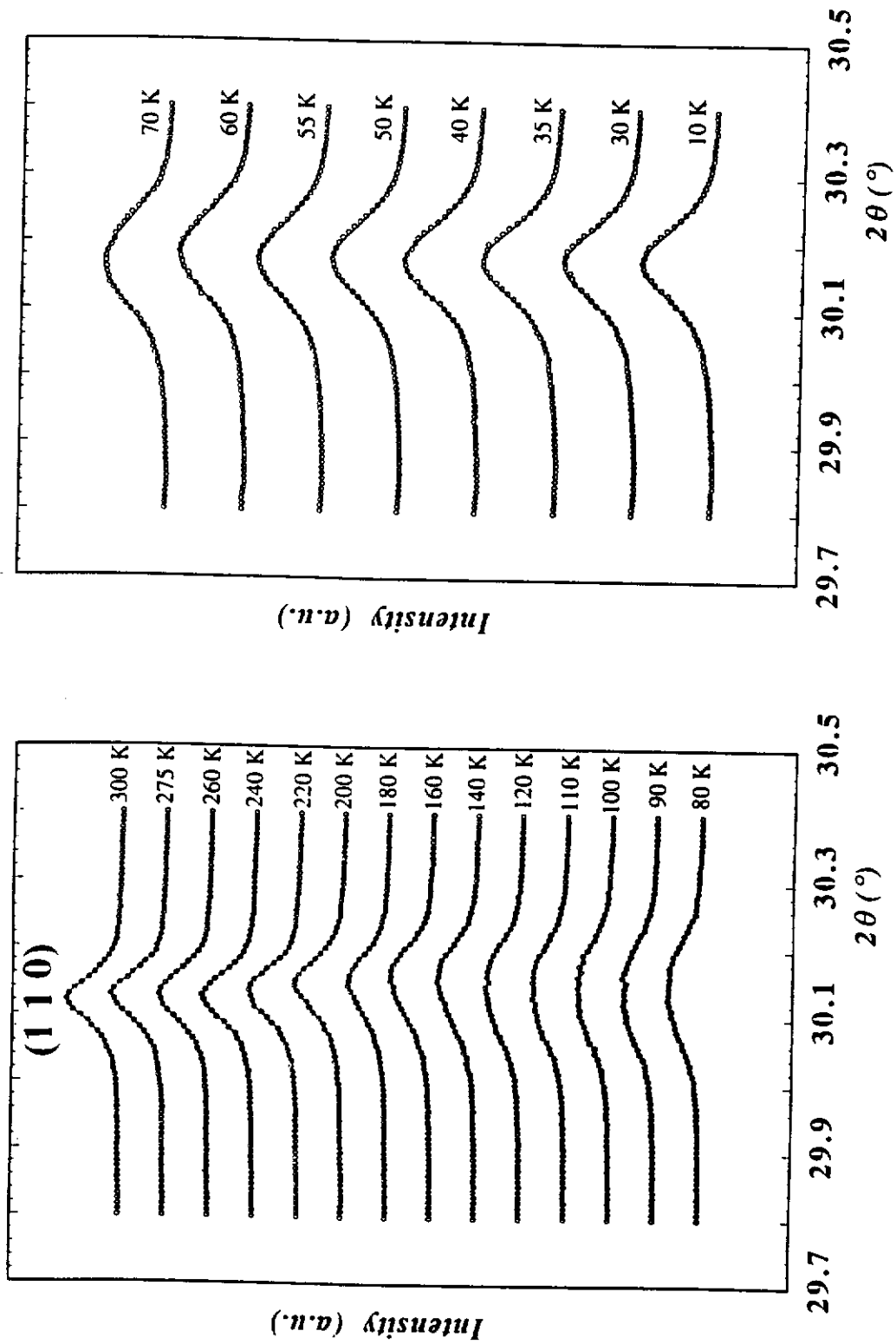


Fig.35 : Variation thermique du profil de la réflexion quadratique (1 1 0) de l'oxyde La_{1,875}Ba_{0,125}CuO₄ traité sous fluor.

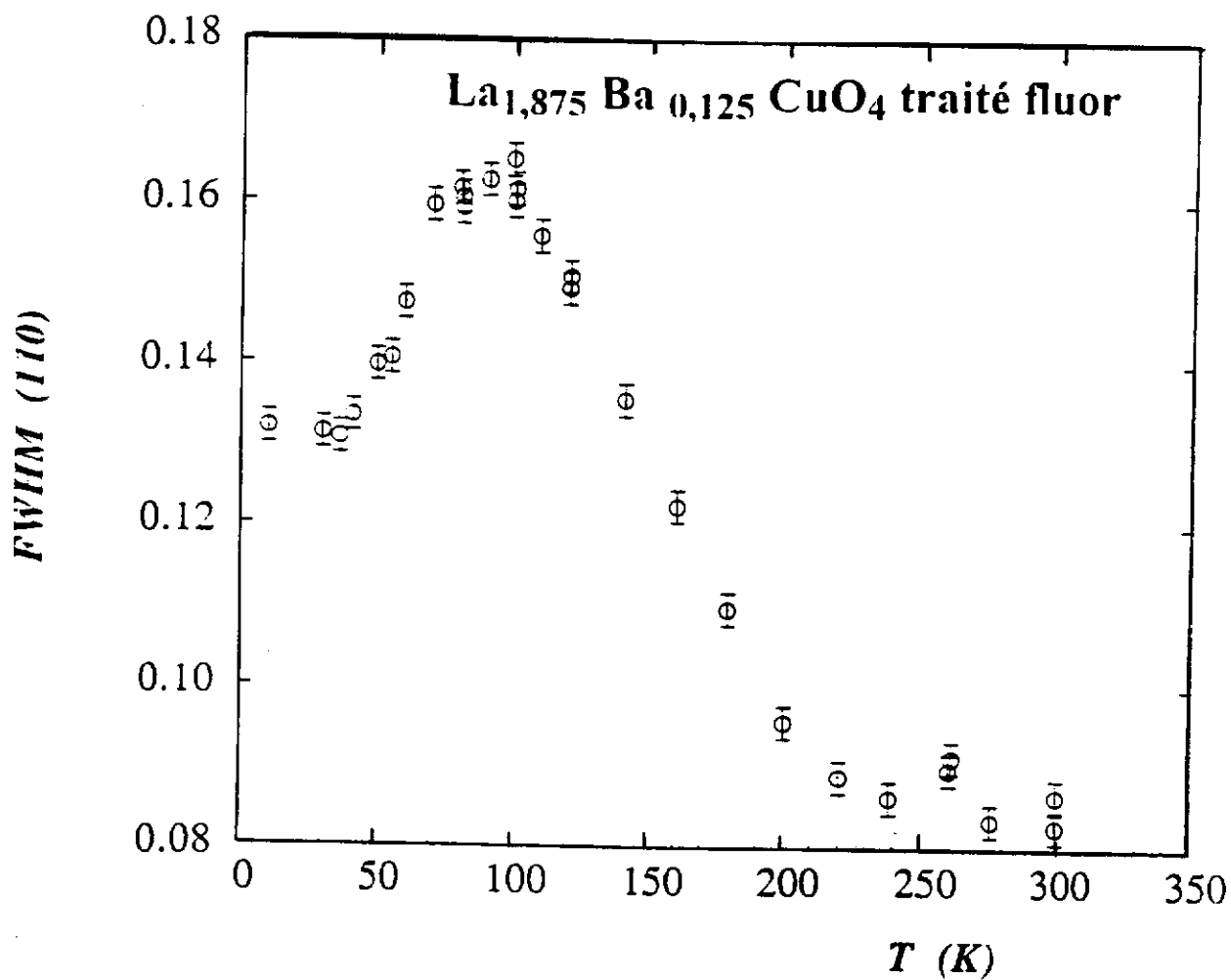


Fig.36 : Variation thermique de la largeur à mi-hauteur de la réflexion quadratique (1 1 0) de l'oxyde La_{1,875}Ba_{0,125}CuO₄ traité fluor.

de reliabilité obtenus pour chacun des affinements sont quasiment identiques et ne permettent pas de trancher entre ces deux hypothèses structurales (Tableau XII).

Récemment, Billing et al. ont mis en évidence par diffraction du rayonnement synchrotron l'existence de la séquence de transitions structurales (HTT) → (MTO) → (LTT) pour l'oxyde $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ comme dans le cas de l'oxyde non supraconducteur $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ [61]. La température T_2 de la transition (MTO) → (LTT) est alors voisine de 60K.

A $T = 8\text{K}$, le diagramme de diffraction neutronique du produit fluoré s'indexe de la même façon que l'oxyde non traité, aussi bien dans la symétrie quadratique (groupe d'espace $P4_2/\text{ncm}$) que dans la symétrie orthorhombique (groupe d'espace Bmab) (Tableau XII). Néanmoins un redressement des octaèdres (CuO_6) ainsi qu'une diminution de la distance Cu-O(2) sont observés dans les deux possibilités d'affinement (Tableau XIII).

	T = 300K		T = 8K			
	non traité	traité fluor	non traité	traité fluor	non traité	traité fluor
groupe d'espace	I4/mmm	I4/mmm	Bmab	Bmab	$P4_2/\text{ncm}$	$P4_2/\text{ncm}$
$d_{\text{Cu-O}(1)}$ (Å)	1,8935(1)	1,8942(1)	1,8926(1)	1,8917(1)	1,8942(3)	1,8926(3)
$d_{\text{Cu-O}'(1)}$ (Å)	-	-	-	-	1,8911(1)	1,8909(1)
$d_{\text{Cu-O}(2)}$ (Å)	2,4174(1)	2,4141(1)	2,4159(2)	2,4070(2)	2,4127(1)	2,4045(1)
angle Cu-O(1)-Cu (°)	180	180	175,5	176,7	173,4	175,2

Tableau XIII : Distances Cu-O et angle Cu-O(1)-Cu à $T = 300\text{K}$ et 8K de l'oxyde $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ traité ou non sous fluor.

Groupe d'espace	T = 300 K		T = 8 K			
	non traité	traité fluor	non traité	traité fluor	non traité	traité fluor
I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm	Bmab	Bmab	P4 ₂ /ncm	P4 ₂ /ncm
a (Å)	3,7870(9)	3,7883(1)	5,3462(2)	5,3439(2)	5,3488(1)	5,3484(1)
b (Å)	3,7870(9)	3,7883(1)	5,3516(2)	5,3528(2)	5,3488(1)	5,3484(1)
c (Å)	13,2897(2)	13,2934(3)	13,2494(2)	13,2553(2)	13,2496(1)	13,2556(2)
V (Å ³)	381,20(2)	381,56(1)	379,08(3)	379,17(2)	379,07(4)	379,17(4)
La, Ba	(4e)	(4e)	(8f)	(8f)	(8i)	(8i)
x	0	0	0	0	0,0033(3)	0,0019(3)
y	0	0	0,0047(3)	0,0029(4)	0,0033(3)	0,0019(3)
z	0,3606(2)	0,3603(2)	0,3607(1)	0,3605(1)	0,3607(5)	0,3605(1)
B _{iso} (Å ²)	0,39(1)	0,52(2)	0,08(1)	0,13(1)	0,08(1)	0,13(1)
Cu	(2a)	(2a)	(4a)	(4a)	(4d)	(4d)
x = y = z	0	0	0	0	0	0
B _{iso} (Å ²)	0,32(2)	0,51(2)	0,08(2)	0,16(2)	0,07(2)	0,16(2)
O(1)	(4c)	(4c)	(8e)	(8e)		
x	0	0	1/4	1/4		
y	1/2	1/2	1/4	1/4		
z	0	0	0,0055(2)	0,0041(3)		
B _{iso} (Å ²)	x	x	0,31(2)	0,44(3)		
β ₁₁ 10 ⁴	98(7)	114(6)				
β ₂₂ 10 ⁴	32(7)	114(6)				
β ₃₃ 10 ⁴	24,4(4)	22,3(5)				
O'(1)					(4a)	(4a)
x					3/4	3/4
y					1/4	1/4
z					0	0
B _{iso} (Å ²)					0,2(1)	0,4(3)
O(2)	(4e)	(4e)	(8f)	(8f)	(8i)	(8i)
x	0	0	0	0	-0,0164(3)	-0,0144(4)
y	0	0	0,4767(5)	0,4795(6)	-0,0164(3)	-0,0144(4)
z	0,1819(1)	0,1816(1)	0,3179(1)	0,3186(1)	0,1821(1)	0,1814(2)
B _{iso} (Å ²)		x	0,78(3)	0,93(3)	0,79(3)	0,93(7)
β ₁₁ 10 ⁴	306(5)	369(7)				
β ₂₂ 10 ⁴	306(5)	369(7)				
β ₃₃ 10 ⁴	13,8(3)	13,2(4)				
R _{D_{agg}} (%)	2,64	3,36	3,63	3,82	3,44	3,61
R _{wp} (%)	6,26	6,93	6,98	6,35	6,97	6,32
R _{exp} (%)	3,56	5,10	3,99	3,63	3,98	3,67
Nbre de réflexions	118	118	326	326	339	339

Tableau XII : Données cristallographiques affinées par la méthode Rietveld à partir des diagrammes de diffraction neutronique à T = 300K et 8K de l'oxyde La_{1,85}Ba_{0,15}CuO₄ (à T = 8K, les deux possibilités d'affinement sont reportées) avant et après fluoration.

B-6- Conclusions

L'étude de l'influence de la fluoration sur les propriétés structurales et supraconductrices des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ nous a permis :

- d'obtenir un comportement supraconducteur pour les phases caractérisées par $x \leq 0,06$. Ce comportement est lié dans ce cas à une insertion d'espèces anioniques au sein de la structure cristalline. Celle-ci s'accompagne d'une augmentation à la fois de la distorsion orthorhombique, du paramètre cristallin c et du taux de Cu^{3+} .
- de restaurer la supraconductivité pour l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ dont la faible valeur de la température critique peut être corrélée à l'existence à basse température de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT). L'apparition d'une supraconductivité de volume dans le cas de l'oxyde traité sous fluor s'accompagne à la fois d'une augmentation de la densité des porteurs mobiles et de la disparition, à la température de la transition structurale, de toutes les anomalies observées dans la variation thermique de la résistivité électrique, du pouvoir thermoélectrique et de la conductivité thermique.
- d'améliorer les propriétés supraconductrices des oxydes de composition $x = 0,08$ et $x = 0,15$.

L'étude par diffraction X et des neutrons de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ révèle l'existence de la même séquence de transitions structurales (HTT) \rightarrow (MTO) \rightarrow (LTT) pour l'oxyde traité ou non sous fluor. Néanmoins une forte réduction de la distorsion orthorhombique est observée après fluoration dans la phase (MTO). Cette diminution s'accompagne à la fois d'une légère augmentation du paramètre cristallin c et surtout d'un redressement des octaèdres (CuO_6) dans les phases de basse température. Un tel redressement qui a été observé dans l'oxyfluorure supraconducteur $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4,18}$ favorise un meilleur recouvrement des orbitales du cuivre et de l'oxygène dans les plans (CuO_2).

L'évolution des propriétés structurales et physiques des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,08; 0,125$ et $0,15$) après fluoration est probablement liée à une insertion d'espèces anioniques, dont la concentration est trop faible pour être affinée par diffraction des neutrons.

Chapitre III

**Etude du système $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,2$) :
influence de traitements d'halogénéation sur les
propriétés structurales et supraconductrices**

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés physico-chimiques des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,2$) avant et après traitement sous atmosphère de chlore ou de fluor. A travers cette étude, nous décrirons en particulier les mécanismes de la chloration et de la fluoration de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de structure type T* ainsi que celui de la fluoration des phases de type T ou T/O ($0 \leq x \leq 0,45$) obtenues dans ce système.

A- Le système $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$

A-1- Diagramme de phase

L'analyse par diffraction des rayons X des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,2$), révèle l'existence de trois types structuraux dérivant de celui de K_2NiF_4 (Figs.37 et 38 et Tableau XIV) :

- (i) pour $0 \leq x \leq 0,3$, les oxydes adoptent la structure quadratique de type T, une légère distorsion orthorhombique apparaît pour $x = 0,45$. La valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt ($t = 0,865$) associée à la transition quadratique (T) \rightarrow orthorhombique (T/O) est en bon accord avec celle généralement observée pour une telle transition [7].
- (ii) pour $0,45 < x < 0,8$, le produit obtenu est biphasé : T + T*
- (iii) pour $x = 0,8$ et uniquement pour cette composition, contrairement aux travaux de Sheong et al. [16], le diagramme de diffraction des rayons X s'indexe parfaitement sur la base d'une structure quadratique de type T*.
- (iv) pour $0,8 < x \leq 1,2$, on observe la coexistence de deux phases : l'une de type T* et l'autre de type T'

Dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 0,45$, le paramètre c de la structure de type T ou T/O décroît linéairement quand x augmente (Fig.38 et Tableau XIV). Un tel comportement est comparable à celui obtenu dans le système $\text{La}_{1,85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$

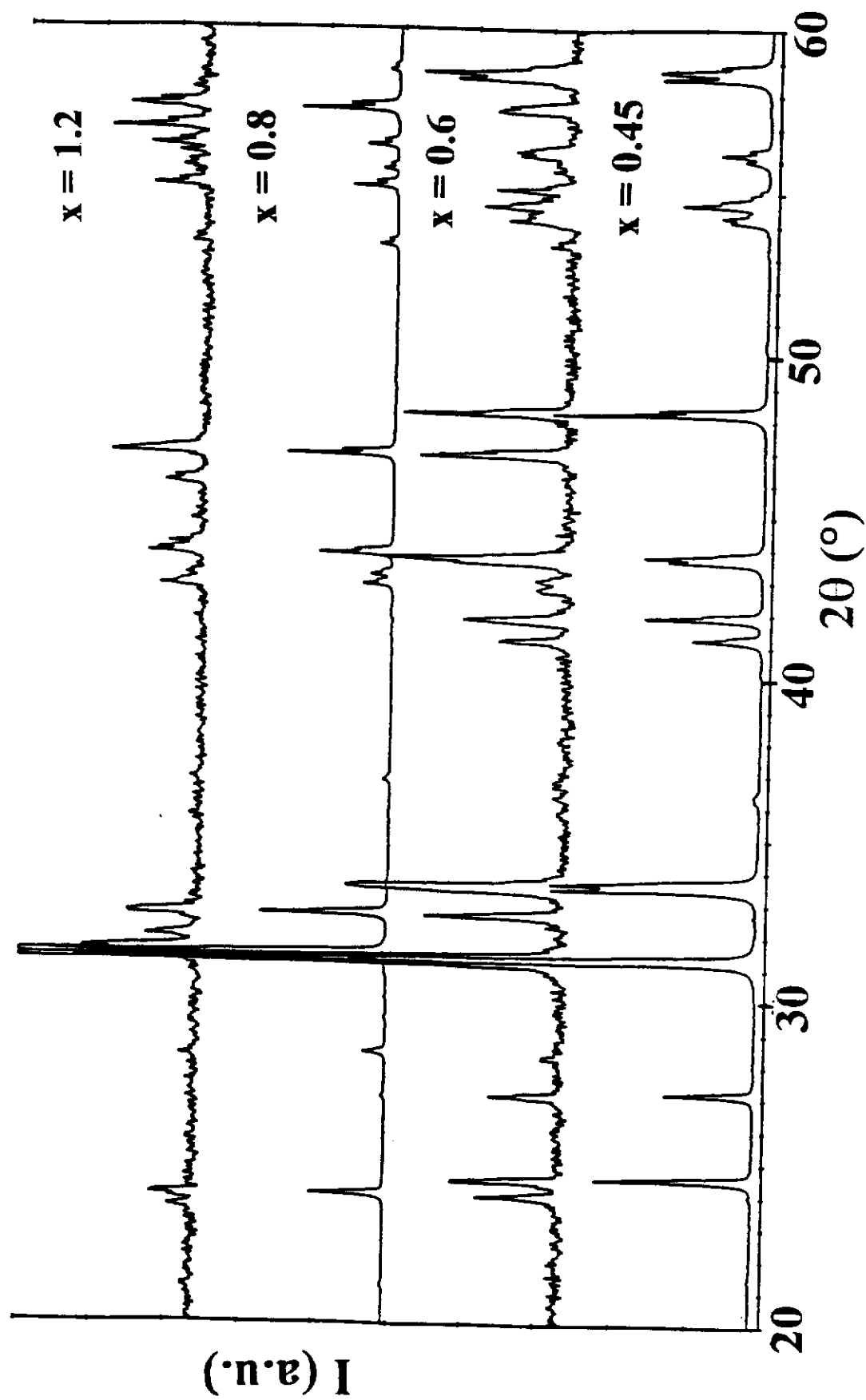
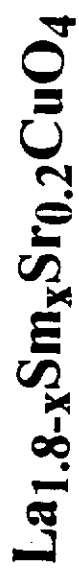


Fig.37 : Diagrammes de diffraction X de quelques oxydes $\text{La}_{1.8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$.

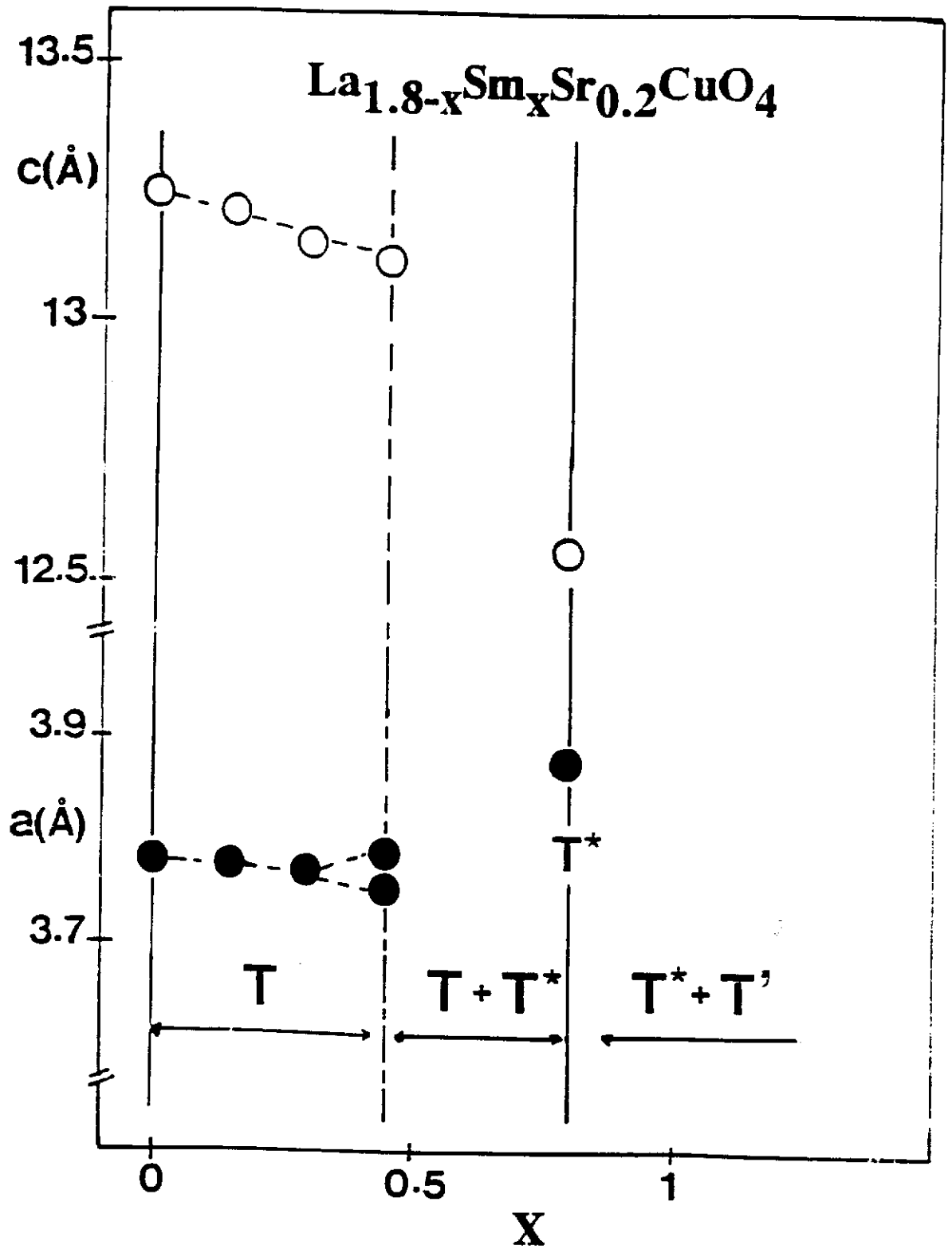


Fig.38 : Diagramme de phase et variation, en fonction de la composition, des paramètres cristallins des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

[42] et s'explique par le remplacement du lanthane ($r_{La^{3+}} = 1,15\text{\AA}$ [58]) par une terre rare de taille plus faible ($r_{Sm^{3+}} = 1,04\text{\AA}$; $r_{Nd^{3+}} = 1,08\text{\AA}$ [58]). En revanche, le paramètre a ou le rapport $1/2 (a_q + b_q)$ pour l'oxyde $La_{1,35}Sm_{0,45}Sr_{0,2}CuO_4$ est pratiquement constant dans tout le domaine de composition $0 \leq x \leq 0,45$ (Fig.38 et Tableau XIV). Ce résultat suggère que la valence formelle du cuivre demeure inchangée et ne semble pas être affectée par la substitution du samarium au lanthane.

x	type structural	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\frac{c}{\frac{3}{2}(a+b)}$
0	T	3,776(2)	3,776(2)	13,247(5)	1,17
0,15	T	3,775(1)	3,775(1)	13,217(4)	1,17
0,3	T	3,770(2)	3,770(2)	13,153(3)	1,16
0,45 ^a	T/O	3,760(1)	3,780(1)	13,129(4)	1,16
0,8	T*	3,878(3)	3,878(3)	12,583(5)	1,08

Tableau XIV : Variation, en fonction de la composition, des paramètres cristallins

et du rapport $\frac{c}{\frac{3}{2}(a+b)}$ des oxydes $La_{1,8-x}Sm_xSr_{0,2}CuO_4$.

^a Par souci d'homogénéité, les paramètres cristallins correspondant à $x = 0,45$ sont donnés dans une maille pseudo-quadratique ($a_q = \frac{1}{\sqrt{2}} a_{0\text{th}}$, $b_q = \frac{1}{\sqrt{2}} b_{0\text{th}}$ et $c_q = c_{0\text{th}}$).

Le rapport $\frac{c}{\frac{3}{2}(a+b)}$ de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$ de structure de type T*, égal à

1,08, est inférieur à celui observé pour les phases de structure de type T (1,16 pour $x = 0,3$). Cette décroissance est corrélée à l'augmentation des distances Cu-O dans le plan (CuO_2) et la diminution de celles hors du plan, quand l'environnement oxygéné du cuivre passe d'octaédrique dans la structure de type T ou T/O à pyramidal dans la structure de type T*.

A-2- Structure cristalline de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T/O

A-2-a- Etude par diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction X sur poudre enregistré à la température ambiante s'indexe sur la base d'une maille de symétrie orthorhombique T/O, avec les paramètres cristallins suivants : $a_{\text{orth}} = 5,317(1)\text{Å}$, $b_{\text{orth}} = 5,346(1)\text{Å}$ et $c = 13,129(4)\text{Å}$ (Fig.39). Les données cristallographiques affinées par la méthode Rietveld sont reportées au Tableau XV. A partir de ces résultats, deux remarques peuvent être faites :

- l'angle Cu-O(1)-Cu, mesurant le degré d'inclinaison des octaèdres (CuO_6), est de $178,8^\circ$, une valeur en bon accord avec l'apparition d'une distorsion orthorhombique pour $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.
- les distances $d_{\text{Cu-O}(1)} = 1,885(1)\text{Å}$ dans le plan (CuO_2) sont bien inférieures aux distances $d_{\text{Cu-O}(2)} = 2,397(7)\text{Å}$. Ceci est lié à l'existence de l'effet Jahn-Teller autour du cuivre.

A-2-b- Etude par diffraction électronique

Cette étude a été réalisée à la température ambiante. La méthode d'indexation des clichés de diffraction, conduisant à la détermination de la maille cristalline, est précisée en Annexe.

Nous rappelons que la détermination des distances réticulaires par diffraction électronique est beaucoup moins précise comparée à celle effectuée par diffraction des rayons X. Ceci explique l'impossibilité de distinguer les directions a^* et b^* lors de l'étude des structures à faible distorsion orthorhombique, comme ceci a été signalé pour La_2CuO_4 [62].

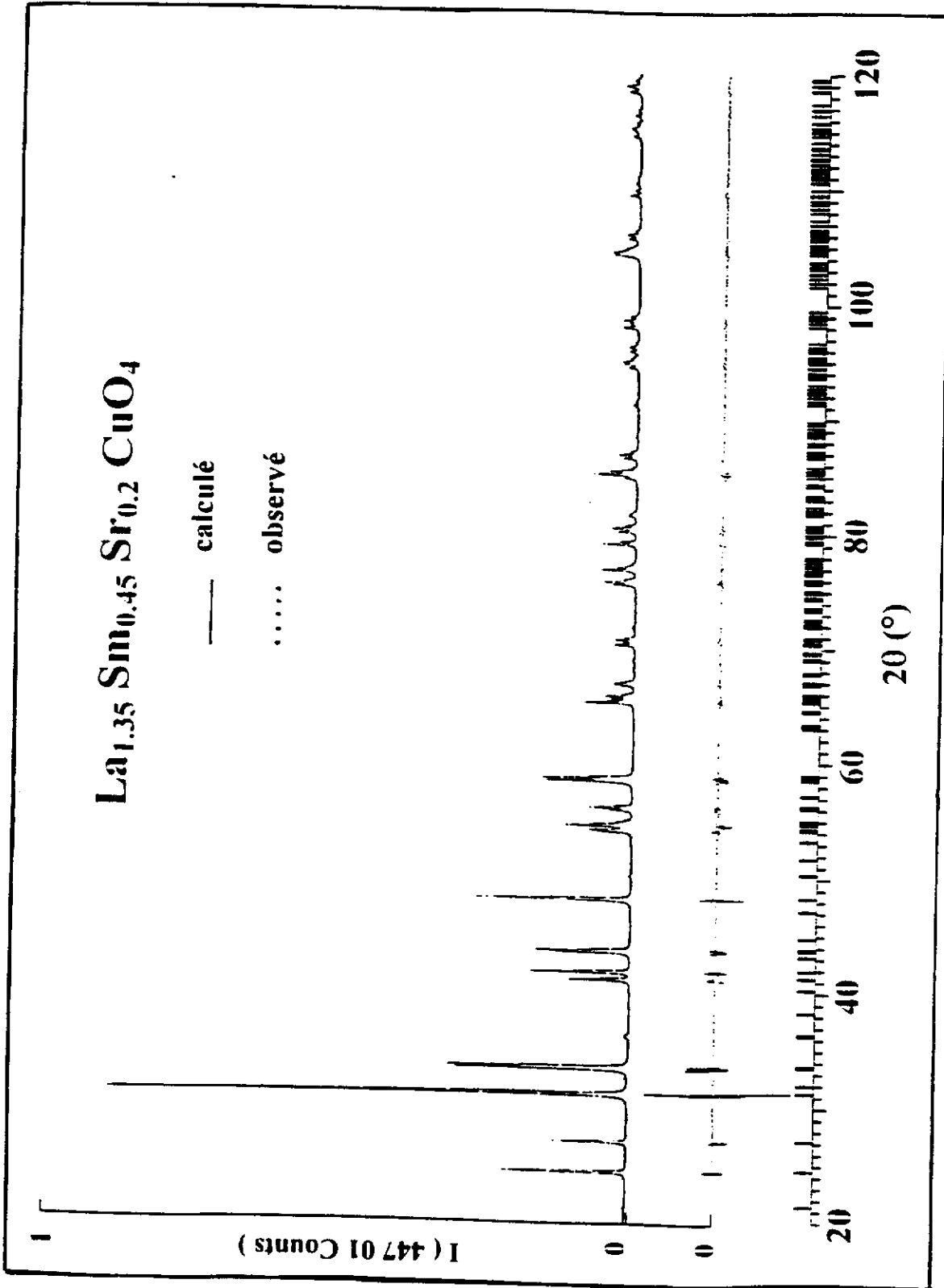


Fig.39 : Diagramme de diffraction X de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (structure de type T/O, groupe d'espace Bmab).

Groupe d'espace	Bmab
(0,675 La + 0,225 Sm + 0,1 Sr) en site (8f) x y z B (Å) ²	0 0,0042(6) 0,36009(5) 0,38(2)
Cu en site (4a) x y z B (Å) ²	0 0 0 0,39(4)
O(1) en site (8e) x y z B (Å) ²	1/4 1/4 0,001(2) 0,5(1)
O(2) en site (8f) x y z B (Å) ²	0 0,464(3) 0,3179(5) 0,5(2)
η R _{wp} (%) R _p (%) R _f (%) nombre de réflexions	0,57(2) 7,23 3,82 2,96 307

Tableau XV : Données cristallographiques de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ affinées par la méthode Rietveld, à partir du diagramme de diffraction X.

Tous les clichés de diffraction électronique obtenus pour l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ s'indexent parfaitement dans la maille cristalline de paramètres : $a_{\text{orth}} \cong b_{\text{orth}} = 5,33\text{\AA}$ et $c_{\text{orth}} = 13,12\text{\AA}$.

Les diagrammes donnés à la figure 40 mettent en évidence l'existence d'extinctions systématiques. Les taches présentes obéissent à la règle générale $h + 1 = 2n$. L'ensemble des extinctions, mises en évidence lors de ces observations, sont compatibles avec un réseau de Bravais B (condition d'extinction $h + 1 \neq 2n$). Ces résultats, comparables à ceux obtenus pour La_2CuO_4 [62], montrent que l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ adopte une maille de symétrie orthorhombique.

A-2-c- Etude par absorption X

Dans le but de déterminer les paramètres structuraux des couches Ln-O, Ln-Cu et Ln-Ln (Ln = La, Sm) de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$, nous avons analysé les signaux EXAFS et XANES aux seuils L_{III} du lanthane ($E_0 = 5483 \text{ eV}$) et du samarium ($E_0 = 6716 \text{ eV}$). Les données expérimentales d'acquisition ainsi que la procédure d'affinement des spectres EXAFS sont précisées en annexe.

A l'intérieur d'un domaine d'énergie qui s'étend de 10 eV à 30-40 eV autour de la discontinuité de l'absorption, les structures du spectre sont riches en informations chimiques et structurales [63]. Cette région dite XANES est traditionnellement divisée en trois parties qui sont le préseuil, le seuil et le postseuil, domaine de l'EXAFS. Les structures du seuil et du préseuil résultent des transitions électroniques du photoélectron vers des états liés (vides). Au-delà, dans la région du postseuil, les différentes structures peuvent avoir plusieurs origines [63]. Signalons que dans cette région le libre parcours moyen du photoélectron est important, et les effets de la diffusion multiple ne sont pas négligeables. Plusieurs études expérimentales et systématiques utilisant des composés modèles ont montré ces effets sur les différentes régions du spectre XANES et renseignent sur l'état d'oxydation de l'atome absorbeur, la symétrie et la géométrie du site de coordination, les distances métal-ligands et enfin

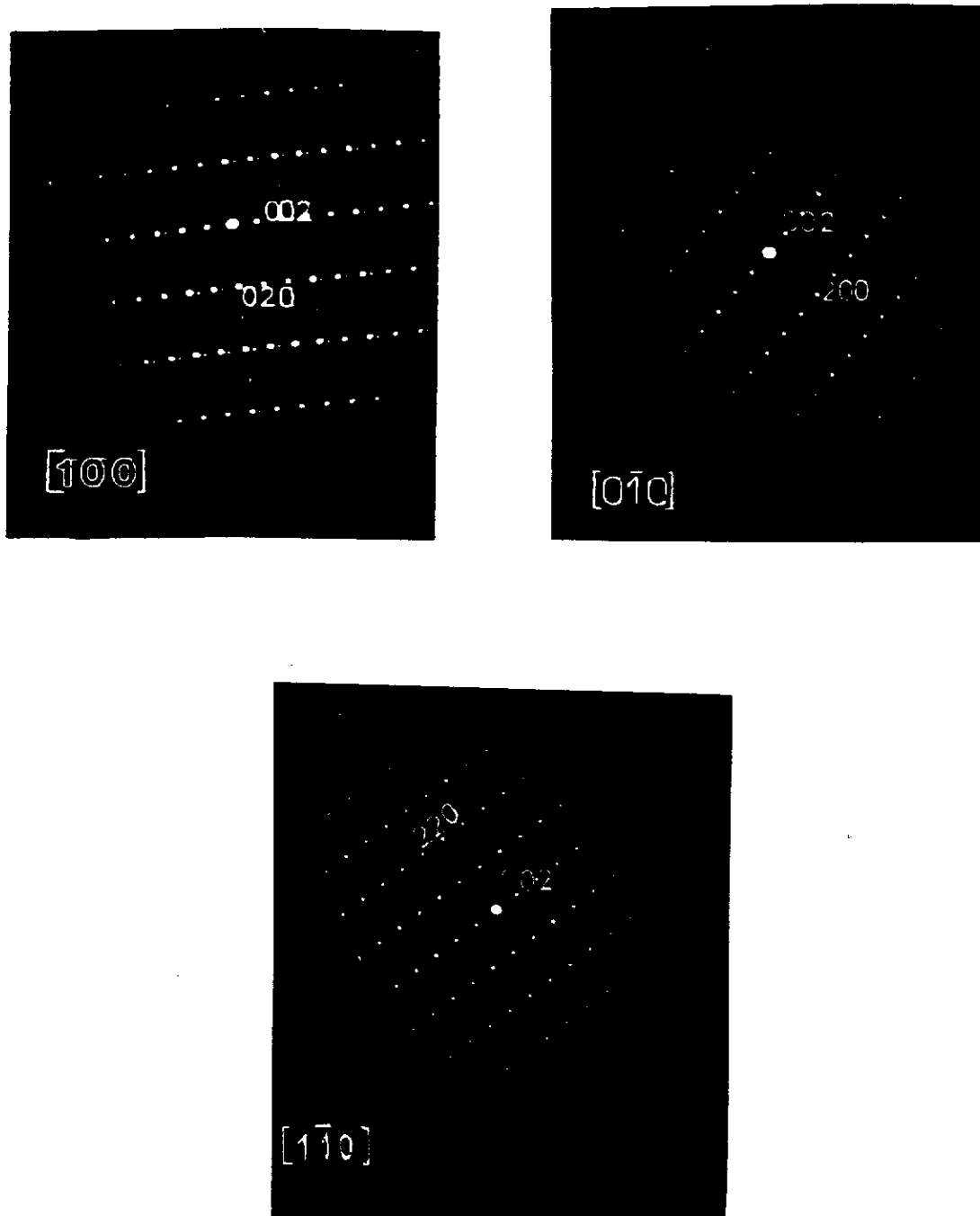


Fig.40 : Clichés de diffraction électronique de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$
 (correspondant aux axes de zones respectivement $[1\ 0\ 0]$, $[0\ \bar{1}\ 0]$ et $[1\ \bar{1}\ 0]$).

la nature des ligands. La comparaison des spectres inconnus avec ceux des composés modèles permet d'obtenir des informations qualitatives sur l'état électronique de l'absorbeur ainsi que de son environnement immédiat. L'analyse XANES est complémentaire de celle de l'EXAFS.

Le spectre XANES au seuil L_{III} du lanthane de l'oxyde $La_{1,35}Sm_{0,45}Sr_{0,2}CuO_4$ montre une forte similitude avec celui de La_2CuO_4 de type T/O (Fig 41-a). En revanche le spectre XANES au seuil L_{III} du samarium est différent de celui de Sm_2CuO_4 de type T' (Fig 41-b). On remarquera tout particulièrement l'absence, sur le spectre XANES de l'oxyde $La_{1,35}Sm_{0,45}Sr_{0,2}CuO_4$, de l'oscillation au voisinage de 6735 eV, correspondant à $E - E_0 = 20$ eV. Celle-ci est liée vraisemblablement à la géométrie plus régulière du site du samarium comme l'ont montré des calculs récents de diffusion multiple permettant de simuler des spectres XANES similaires [64]. Une oscillation semblable en énergie et en intensité est aussi observée au seuil L_{III} de la terre-rare dans tous les oxydes Ln_2CuO_4 ($Ln = Nd, Eu, Gd$) de structure de type T', où Ln adopte un environnement similaire à celui du samarium dans Sm_2CuO_4 [64].

Rappelons que dans le cas de La_2CuO_4 le lanthane est localisé dans un site très distordu formé par 9 atomes d'oxygène à des distances comprises entre 2,35Å et 2,98Å [39]. La diversité de ces distances rend délicat le choix du nombre des voisins relatif aux deux couches d'oxygène. Dans ces conditions, se basant sur une étude par diffraction des neutrons réalisée sur La_2CuO_4 [39], un modèle mettant en jeu deux groupes de distances La-O a été utilisé (Tableau XVI) :

- le premier est formé par les 4 distances La-O moyennées à 2,524Å;
- le deuxième inclue les 5 autres distances dont la moyenne est 2,763Å.

Les résultats des simulations EXAFS au seuil L_{III} du lanthane de La_2CuO_4 sont reportés à la figure 42 (a et b) et au Tableau XVII. Nous pouvons constater que le modèle proposé rend compte correctement de la transformée de Fourier et de la transformée de Fourier inverse. Les distances La-O obtenues sont voisines de celles déterminées par diffraction neutronique.

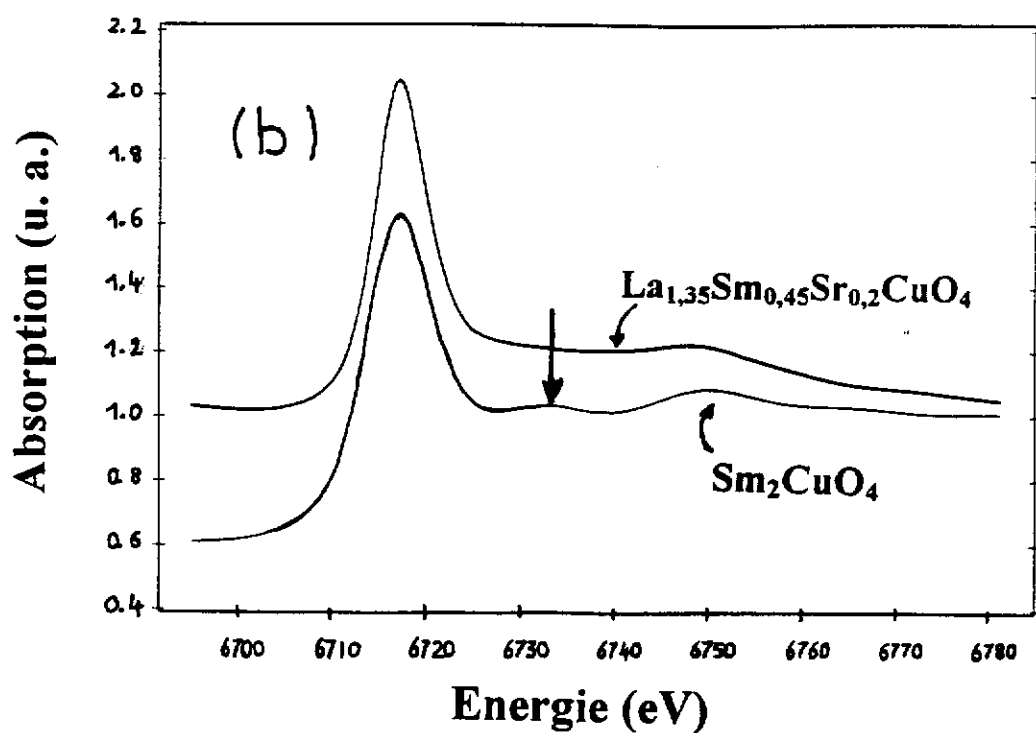
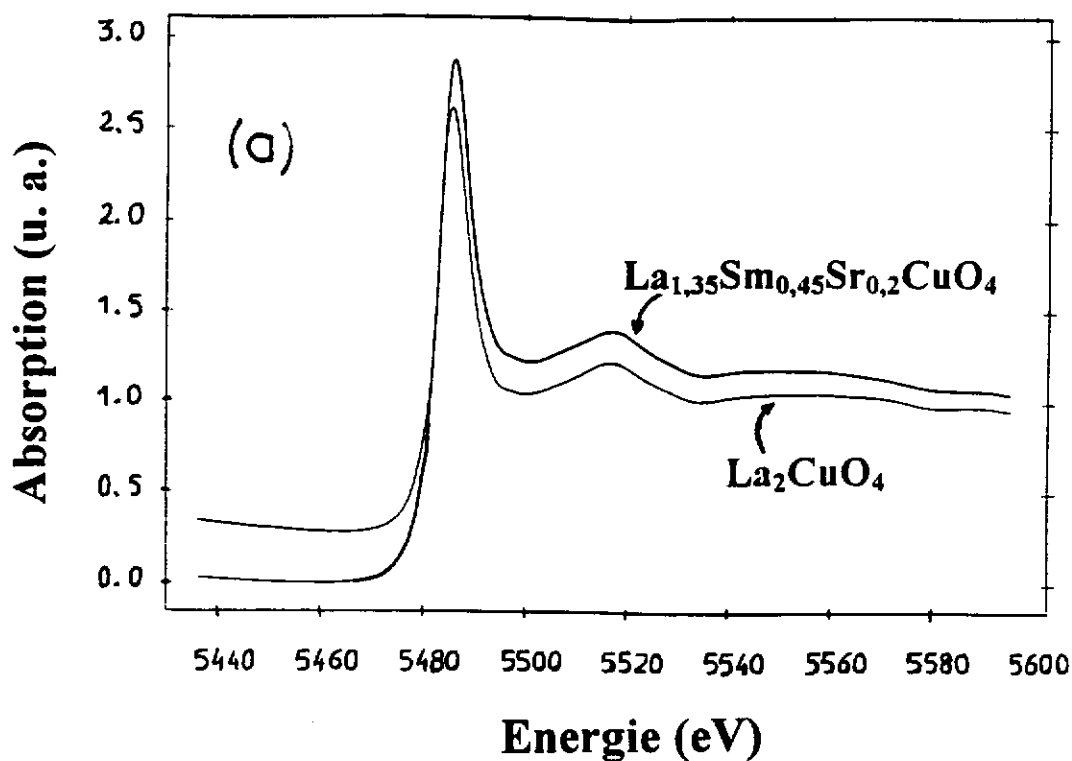


Fig.41 : Diagrammes d'absorption X au seuil L_{III} du lanthane des oxydes $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et La_2CuO_4 (a) et au seuil L_{III} du samarium des oxydes $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et Sm_2CuO_4 (b).

	Distances La-O	
	La-O(1) (Å)	La-O(2) (Å)
Distances déterminées par diffraction neutronique [39]	$2,356 \times 1$	$2,593 \times 2$
	$2,556 \times 1$	$2,676 \times 2$
	$2,745 \times 2$	
	$2,973 \times 1$	
Distances considérées pour le calcul EXAFS	première couche	deuxième couche
	$2,356 \times 1$	$2,745 \times 2$
	$2,556 \times 1$	$2,676 \times 2$
	$2,593 \times 2$	$2,973 \times 1$
	moyenne :	moyenne :
$2,524 \times 4$	$2,763 \times 5$	

Tableau XVI : Distances interatomiques La-O dans l'oxyde La_2CuO_4 déterminées par diffraction des neutrons et modèle d'organisation de deux couches d'oxygène pour le calcul EXAFS.

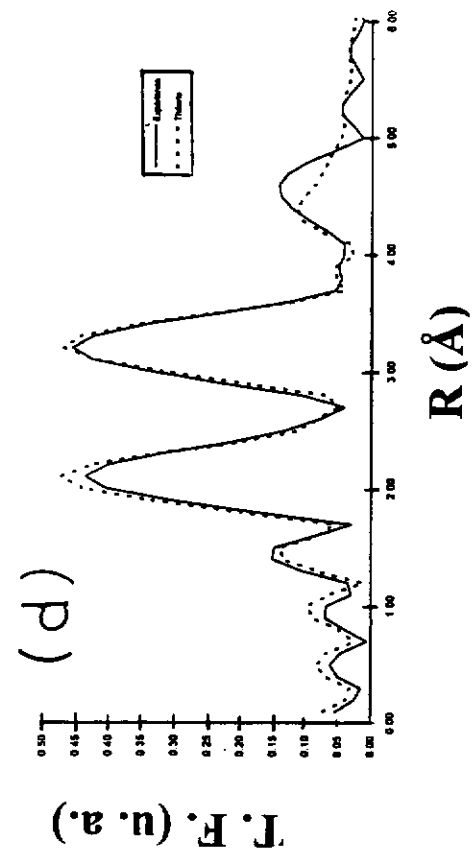
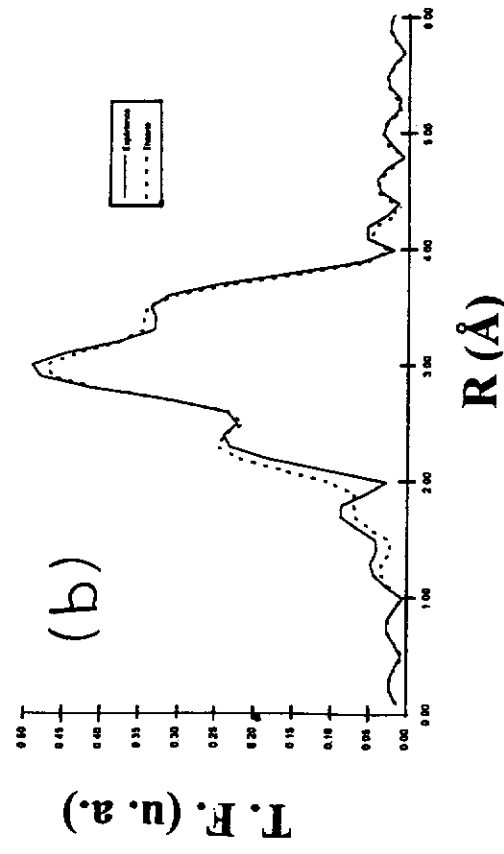
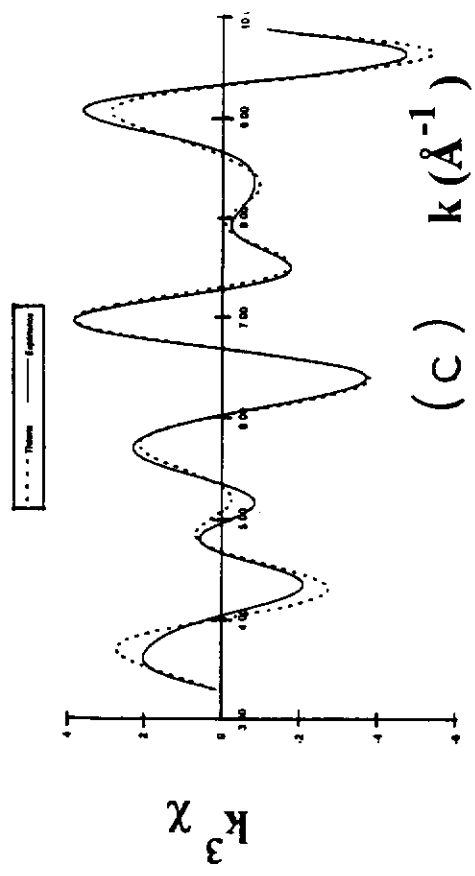
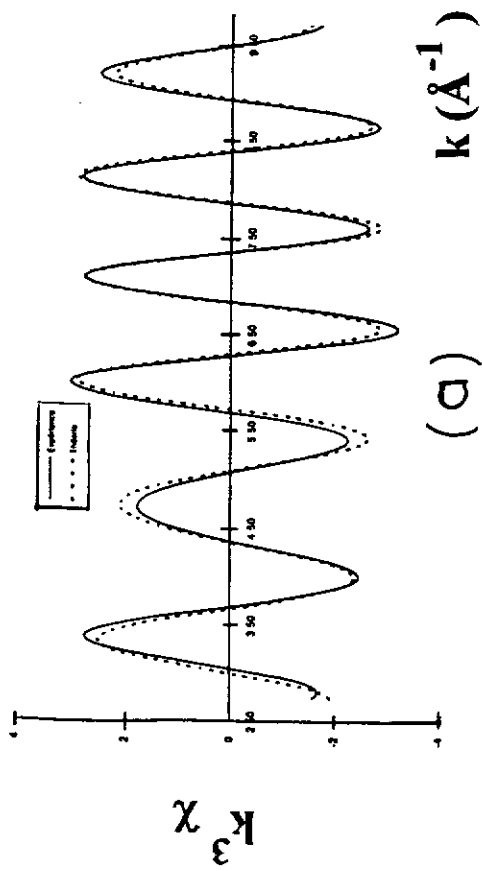


Fig.42 : Spectres EXAFS et transformées de Fourier associées de l'oxyde La_2CuO_4 au seuil L_{III} du lanthane (a et b) et Sm_2CuO_4 au seuil L_{III} du samarium (c et d).

Nombre de voisins du lanthane	Distance (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
4 O	2,555	0,020
5 O	2,777	0,016
4 Cu	3,263	0,019

Tableau XVII : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde La_2CuO_4 au seuil L_{III} du lanthane : distances interatomiques et facteurs de Debye-Waller.

Nombre de voisins du samarium	Distance (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
4 O	2,52	0,014
4 O	2,777	0,026
4 Cu	3,294	0,016

Tableau XVIII : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde Sm_2CuO_4 au seuil L_{III} du samarium : distances interatomiques et facteurs de Debye-Waller.

Dans le cas de Sm_2CuO_4 , le samarium occupe un site formé par 4 atomes d'oxygène situés à 2,30Å et 4 autres à 2,60Å [65]. Compte tenu de la régularité de cet environnement, les oscillations EXAFS ont été simulées sans ambiguïté en considérant deux couches d'oxygène (la première est formée par les 4 distances Sm-O les plus courtes alors que la seconde contient les 4 distances les plus longues). Les résultats des affinements sont reportés à la figure 42 (c et d) et au Tableau XVIII. En raison du faible domaine énergétique exploitable, il est très difficile dans le cas Sm_2CuO_4 de discerner les deux couches d'atomes d'oxygène et les distributions Sm-Cu et Sm-Sm.

Pour affiner les paramètres structuraux aux seuils L_{III} du lanthane et du samarium de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T/O, nous avons utilisé un modèle identique à l'environnement local de La_2CuO_4 en raison des analogies structurales entre les deux composés. Les résultats des simulations EXAFS sont donnés à la figure 43 et aux tableaux XIX et XX. Les distances moyennes Ln-O (Ln = La, Sm) déterminées par EXAFS (2,667Å) sont très voisines de celles obtenues par diffraction X (2,648Å). Nous remarquerons aussi que les distances moyennes La-O et La-Cu sont quasiment identiques à celles de Sm-O et Sm-Cu (Tableaux XIX et XX), confirmant ainsi que le samarium occupe un environnement identique à celui du lanthane.

A-2-d- Mise en évidence des transitions structurales en fonction de la température

Une étude structurale par diffraction X en fonction de la température a été réalisée entre 300 et 80K sur l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$. Pour ce faire, nous avons déterminé l'évolution thermique du profil de deux réflexions (1 3 3) et (3 1 3) (Fig.44)

Au dessous de 140K, l'éclatement angulaire entre ces deux réflexions n'est plus visible, ce qui traduit l'existence d'une transition structurale orthorhombique (MTO) → quadratique (LTT). Ce résultat est comparable à celui obtenu pour l'oxyde non supraconducteur $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ (chapitre II).

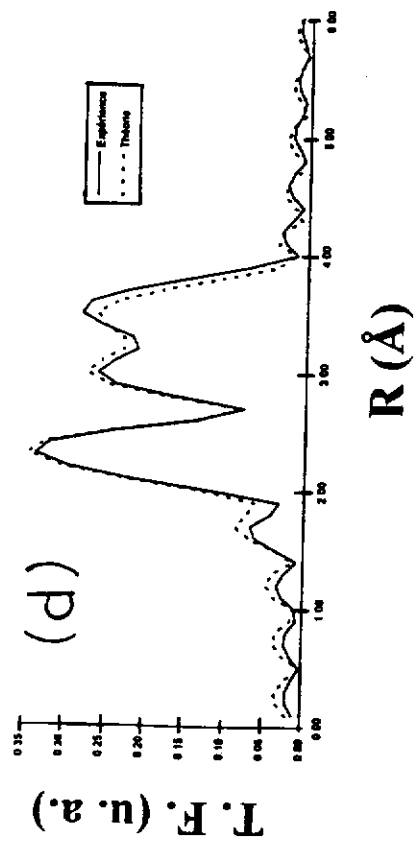
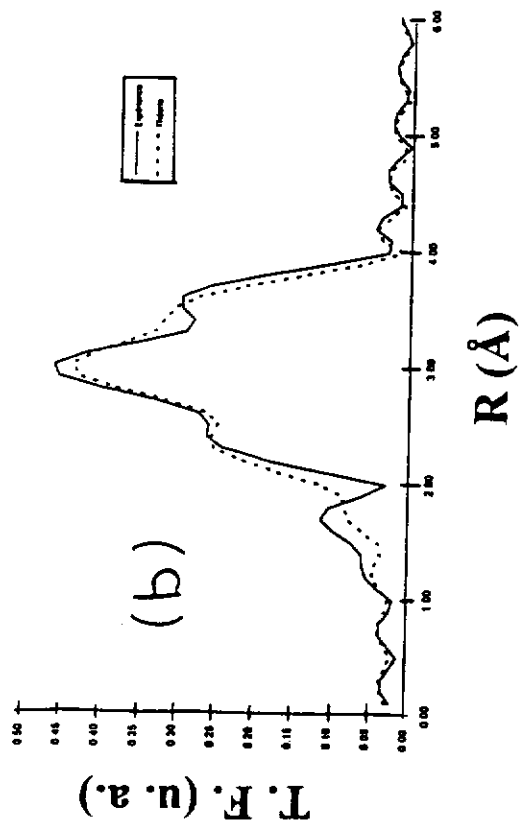
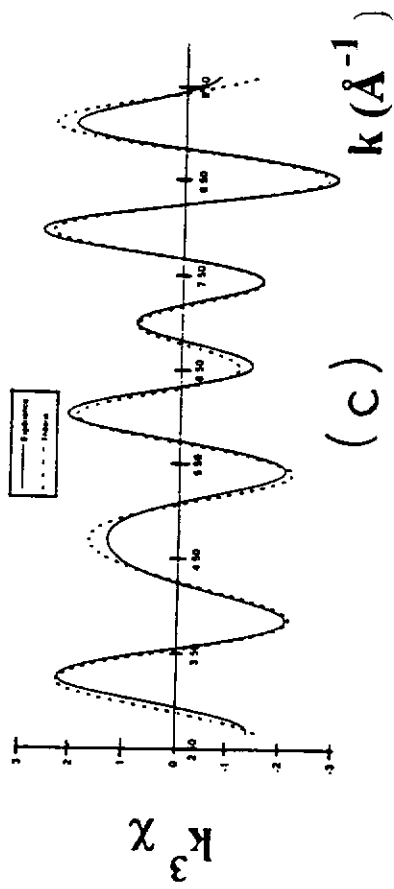
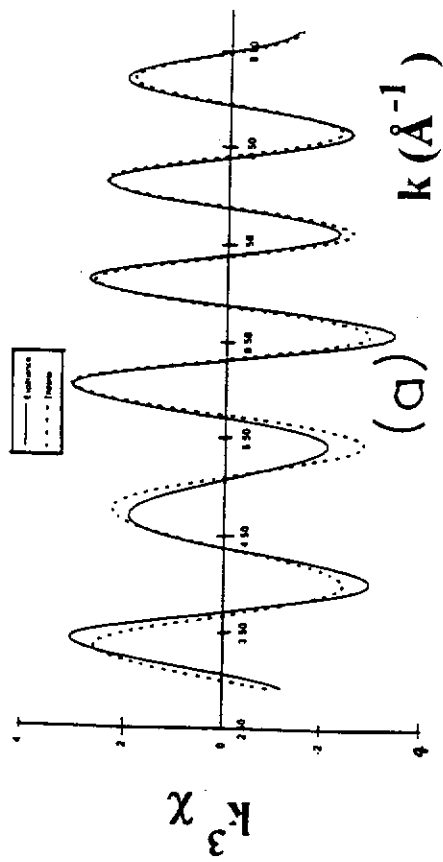


Fig.43 : Spectres EXAFS et transformées de Fourier associées de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ au seuil L_{III} du lanthane (a et b) et L_{III} du samarium (c et d).

Nombre de voisins du lanthane	Distance (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
4 O	2,557	0,022
5 O	2,756	0,019
4 Cu	3,256	0,020

Tableau XIX : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ au seuil L_{III} du lanthane : distances interatomiques ($\bar{d}_{\text{La-O}} = 2,668\text{Å}$) et facteurs de Debye-Waller.

Nombre de voisins du samarium	Distance (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
4 O	2,520	0,014
5 O	2,777	0,026
4 Cu	3,255	0,026

Tableau XX : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ au seuil L_{III} du samarium : distances interatomiques ($\bar{d}_{\text{Sm-O}} = 2,663\text{Å}$) et facteurs de Debye-Waller.

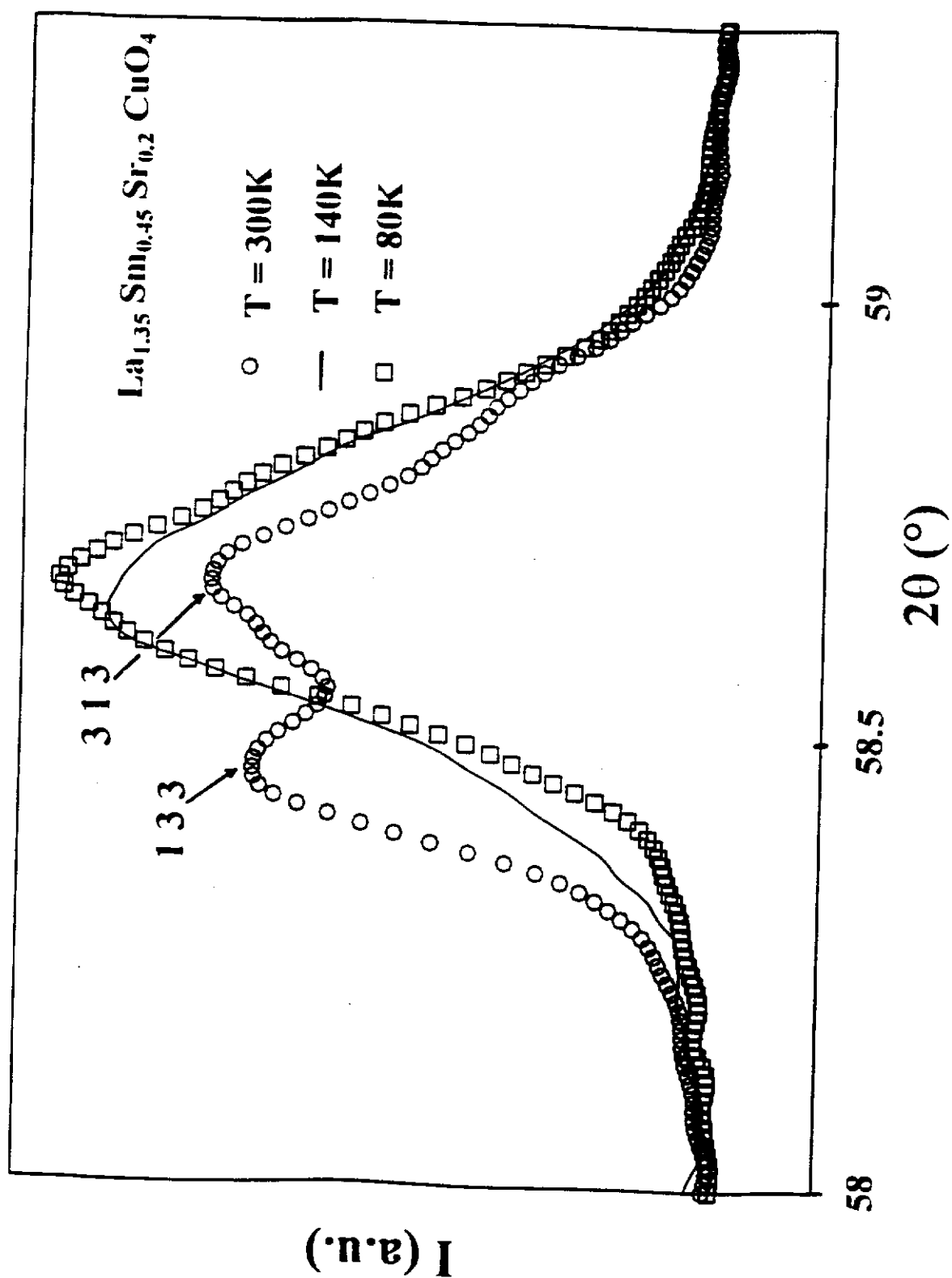


Fig.44 : Variation thermique du profil des réflexions (1 3 3) et (3 1 3) de l'oxyde $\text{La}_{1.35}\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$.

A-3- Structure cristalline de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T*

A-3-a- Etude par diffraction X

A la température ambiante, le diagramme de diffraction X s'indexe parfaitement dans une maille de symétrie quadratique (groupe d'espace P4/nmm), avec les paramètres cristallins suivants : $a = 3,878(3)\text{\AA}$ et $c = 12,583(5)\text{\AA}$ (Fig.45). Le rapport $c/3a = 1,08$, est en bon accord avec la valeur généralement observée pour les phases de structure de type T* comme par exemple $(\text{Nd,Ce,Sr})_2\text{CuO}_4$ [12]. Les données cristallographiques affinées par la méthode Rietveld sont reportées au Tableau XXI. Le lanthane occupe préférentiellement le site de coordinence 9 tandis que le samarium est uniquement localisé dans le site ayant 8 atomes d'oxygène comme voisins. Les atomes de strontium ont été placés préférentiellement dans le site de coordinence 9 (0,8 La + 0,2 Sr). En effet, l'affinement en plaçant Sr dans le site de coordinence 8 (0,8 Sm + 0,2 Sr) conduit à un facteur d'agitation thermique négatif pour ce site. En revanche, en plaçant 0,2 atome de lanthane dans ce même site (0,8 Sm + 0,2 La), le facteur d'agitation thermique obtenu est alors satisfaisant (Tableau XXI).

D'une façon analogue à l'affinement de la structure de type T* des oxydes $\text{LaTb}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ [66] et $\text{Nd}_{1,32}\text{Ce}_{0,27}\text{Sr}_{0,41}\text{CuO}_4$ [17], l'oxygène apical O(2) a été placé préférentiellement dans la position (x x z). En revanche, l'affinement effectué en plaçant O(2) dans la position (1/4 1/4 z), position proposée par Takura et al. [67], conduit à un facteur d'agitation thermique fortement élevé. Ce résultat rend compte d'un certain déplacement atomique dans le plan xy de l'oxygène O(2) autour de la position d'équilibre (1/4 1/4 z).

En comparant les distances Ln-O (Ln étant les atomes de lanthane et de strontium occupant le site de coordinence 9) et Cu-O dans les structures de type T/O ($x = 0,45$) et T* ($x = 0,8$), deux remarques peuvent être effectuées :

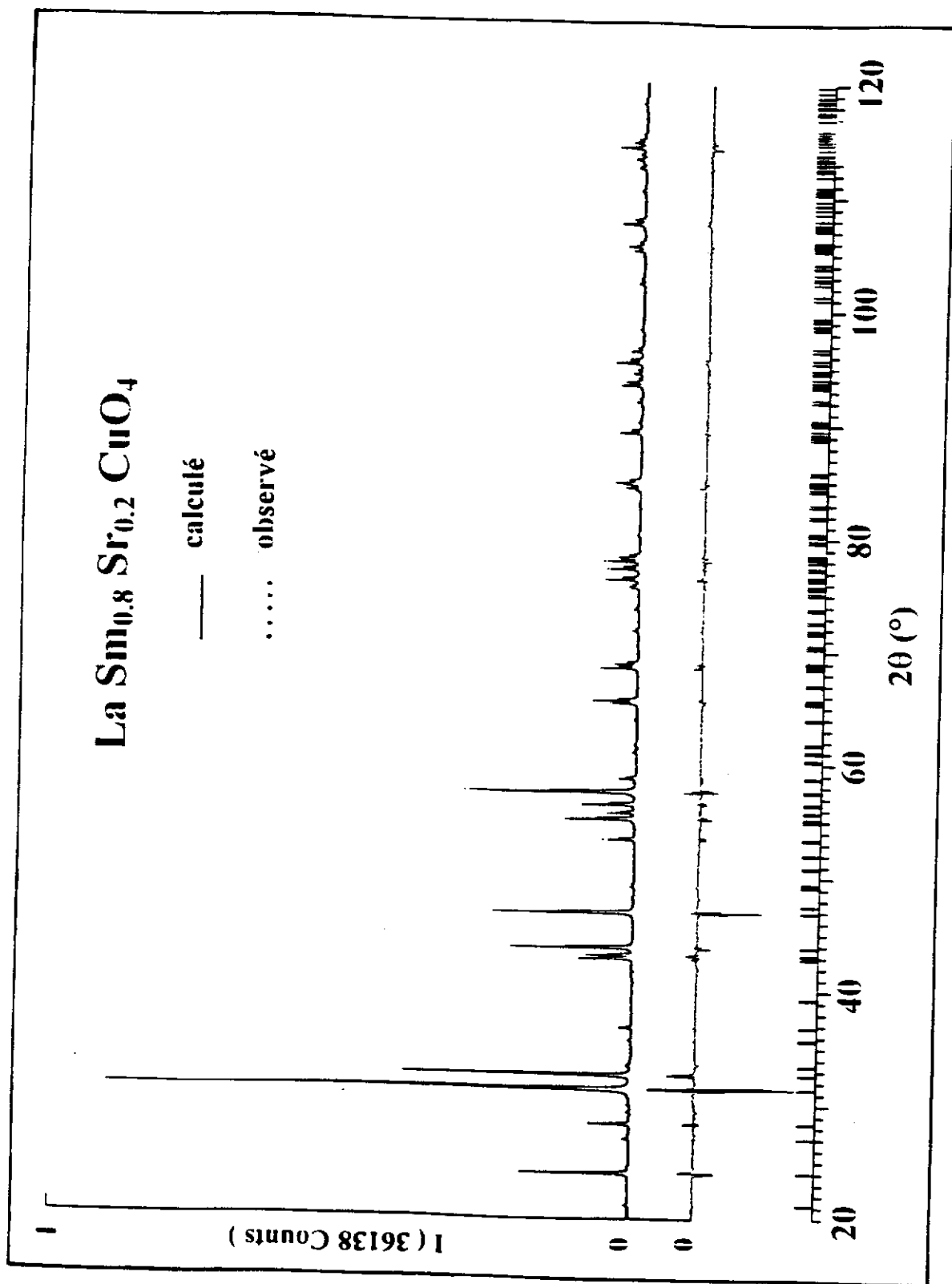


Fig.45 : Diagramme de diffraction X de l'oxyde LaSm_{0.8}Sr_{0.2}CuO₄ (structure de type T*, groupe d'espace P4/nmm).

Groupe d'espace	P4/nmm
(0,8 La + 0,2 Sr) en site (2c) x y z B (Å) ²	1/4 1/4 0,3874(2) 0,10(5)
(0,2 La + 0,8 Sm) en site (2c) x y z B (Å) ²	1/4 1/4 0,1023(2) 0,37(6)
Cu en site (2c) x y z B (Å) ²	1/4 1/4 0,7505(5) 0,18(6)
O(1) en site (4f) x y z nombre d'atomes par site B (Å) ²	3/4 1/4 0,227(1) 4 1,27(6)
O(2) en site (8j) x y z nombre d'atomes par site B (Å) ²	0,28(2) 0,28(2) 0,569(2) 2 2,7(3)
O(3) en site (2a) x y z nombre d'atomes par site B (Å) ²	3/4 1/4 0 2 2,5(3)
η R _{wp} (%) R _p (%) R _t (%) nombre de réflexions	0,75(6) 8,8 8,2 7,5 232

Tableau XXI: Données cristallographiques de l'oxyde LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO₄ de type T* affinées par la méthode Rietveld, à partir du diagramme de diffraction X.

- la distance moyenne Ln-O (2,736(5)Å) (Tableau XXII) dans la structure de type T* est largement supérieure à celle existant dans la structure de type T/O (2,646(3)Å).
- la distance Cu-O(1) (dans les plans (CuO₂)) est plus courte dans le cas de la structure de type T/O (1,885(1)Å) comparée à celle du type T* (1,957(2)Å). L'augmentation de cette distance en passant de la structure de type T/O à T* s'accompagne d'une diminution de la covalence des liaisons Cu-O(1) et entraîne un changement des propriétés physiques (électriques et magnétiques). En revanche la distance Cu-O(2) (hors du plan (CuO₂)) est plus courte dans le cas de la structure de type T* [2,283(2)Å pour le type T* et 2,397(7)Å pour T/O]. La décroissance de la distance Cu-O(2) modifie probablement le transfert électronique entre les plans Ln-O (dits "réservoirs de charge" ou plans passifs) et les plans (CuO₂) (dits plans actifs).

Site de coordination 9		Site de coordination 8			
Ln = (0,8 La + 0,2 Sr)		Ln' = (0,2 La + 0,8 Sm)			
Ln - O(1) (Å)	Ln - O(2) (Å)	Ln' - O(1) (Å)	Ln' - O(2) (Å)	Cu - O(1) (Å)	Cu - O(2) (Å)
4 x 2,792(9)	4 x 2,795(4) 1 x 2,283(2)	4 x 2,495(8)	4 x 2,325(4)	4 x 1,957(2)	1 x 2,283(2)
$\bar{d}_{Ln-O} = 2,736(5)$		$\bar{d}_{Ln'-O} = 2,410(4)$			

Tableau XXII : Distances interatomiques Ln-O, Ln'-O et Cu-O dans l'oxyde LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO₄ de type T* déterminées par diffraction X.

A-3-b- Etude par diffraction électronique

L'analyse des clichés de diffraction électronique obtenus à la température ambiante sur l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ met en évidence l'existence de taches de faible intensité qui ne peuvent pas être interprétées par la maille quadratique déterminée par diffraction des rayons X.

Le cliché 1, reporté à la figure 46 et correspondant à l'axe de zone $[\bar{1} 1 0]$, montre clairement l'existence parallèlement à l'axe \vec{c}^* de taches de faible intensité situées à $1/2 \vec{g}_{[110]^*}$. De plus, en tournant autour de l'axe \vec{c}^* , des taches similaires ont été observées selon diverses directions du réseau réciproque (clichés 2 et 3) correspondant aux axes de zone $[1 0 0]$ et $[\bar{3} 1 0]$ respectivement.

La construction de l'ensemble du réseau réciproque à partir de ces observations, en tenant compte des taches de surstructure nécessite l'emploi d'une nouvelle maille obtenue à partir de la maille déterminée par diffraction X par la relation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}^* \\ \vec{b}^* \\ \vec{c}^* \end{pmatrix}$$

et donc $a' = b' = a \sqrt{2}$, $c' = c$ et $V' = 2V$

Le plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*) relatif à la nouvelle maille (cliché 4) présente néanmoins des nombreuses extinctions ne pouvant pas toutes être attribuées à des éléments de symétrie avec translation. L'intensité des taches de surstructure étant extrêmement faible et nécessitant des temps de pose très longs, il est possible d'imaginer que certaines taches du plan (\vec{a}^*, \vec{b}^*) aient échappé à l'observation.

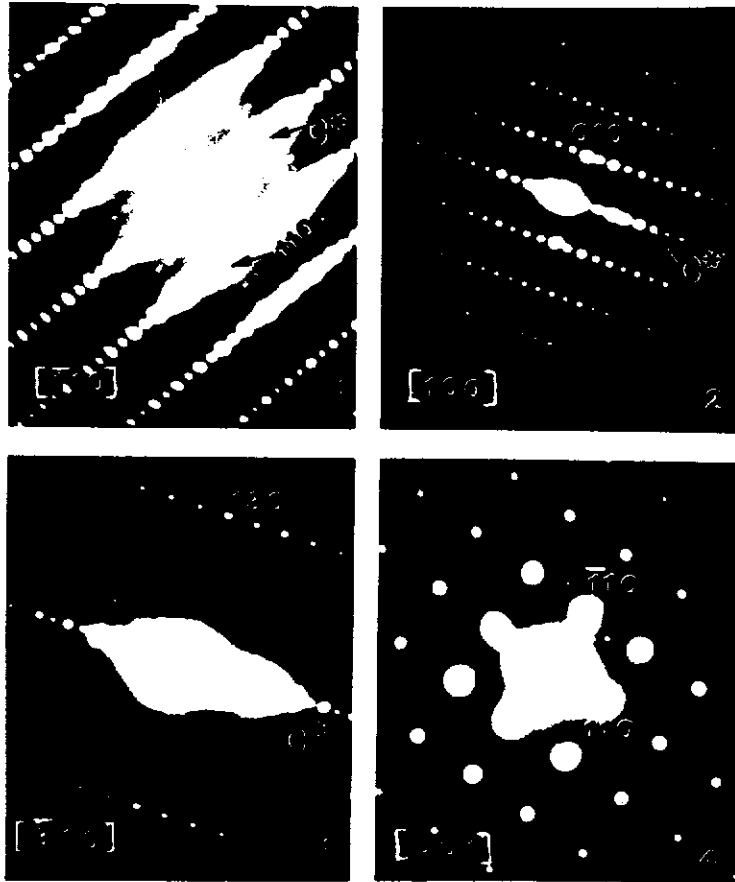


Fig.46 : Clichés de diffraction électronique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (correspondant aux axes de zones respectivement $[\bar{1} \ 1 \ 0]$, $[1 \ 0 \ 0]$, $[\bar{3} \ 1 \ 0]$ et $[0 \ 0 \ 1]$).

Nous pouvons remarquer que la nouvelle maille, déterminée par diffraction électronique, est comparable à celle obtenue après la transition (HTT) \rightarrow (MTO) dans le cas des phases de type T.

Une telle transition structurale s'accompagne comme nous l'avons rappelé au chapitre I, d'une rotation des octaèdres (CuO_6) autour de l'axe quadratique $[1\ 1\ 0]$. L'existence de la surstructure dans le cas de la structure de type T* laisse penser que les pyramides (CuO_5) sont légèrement inclinées à l'échelle microscopique. Leurs rotation autour de la direction $[1\ 1\ 0]^*$ expliquerait l'apparition de la surstructure observée par microscopie électronique. Les facteurs d'agitation thermique anormalement élevés des atomes d'oxygène, et en particulier celui de l'oxygène apical O(2) (Tableau XXI), renforcent l'hypothèse d'une rotation coopérative des pyramides (CuO_5) autour de l'axe $[1\ 1\ 0]$.

A-3-c- Etude par absorption X

Dans le but de confirmer l'occupation préférentielle des sites de coordinence 9 et 8 respectivement par le lanthane et le samarium, une étude par absorption des rayons X a été entreprise aux seuils L_{III} du lanthane et du samarium sur l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

Les spectres XANES au seuil L_{III} du lanthane et du samarium de cet oxyde sont très similaires à ceux obtenus respectivement pour La_2CuO_4 de type T/O et Sm_2CuO_4 de type T' (Fig.47) . On remarquera tout particulièrement la présence au seuil L_{III} du samarium de l'oscillation au voisinage de 6730 eV ($E - E_0 = 20$ eV), caractéristique d'un environnement régulier formé par huit atomes d'oxygène (Fig.47-b).

A la figure 48, nous avons superposé les transformées de Fourier des signaux EXAFS aux seuils L_{III} du lanthane des oxydes $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et La_2CuO_4 . On peut constater que la première et la deuxième distribution radiale sont difficilement discernables dans le cas $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$. Cette observation est en bon accord avec

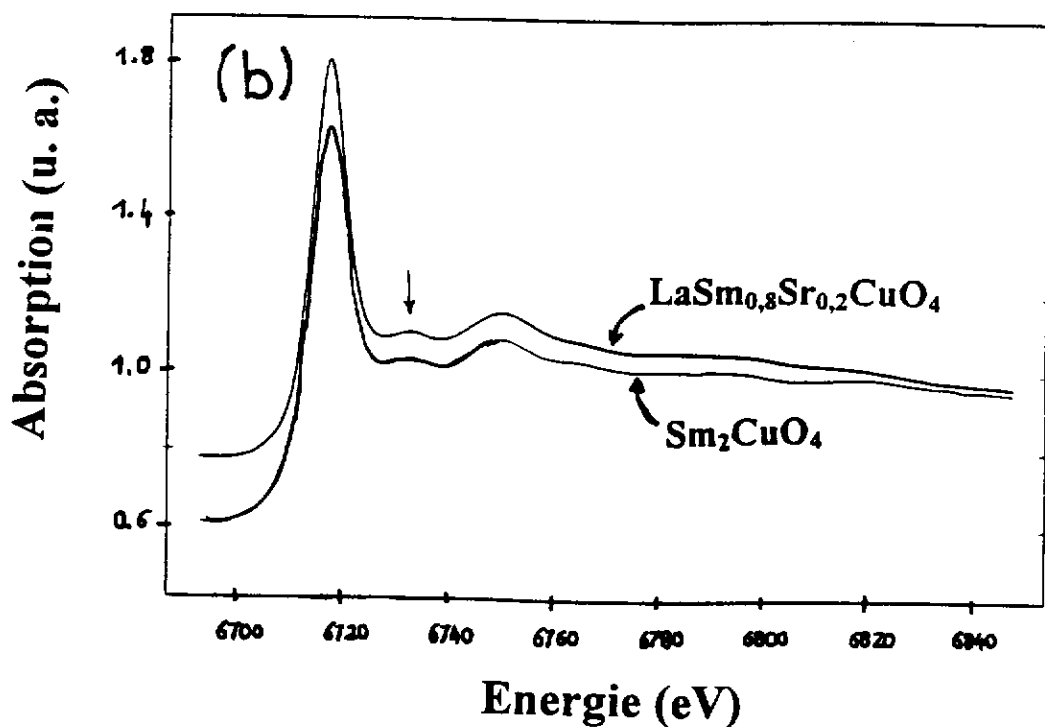
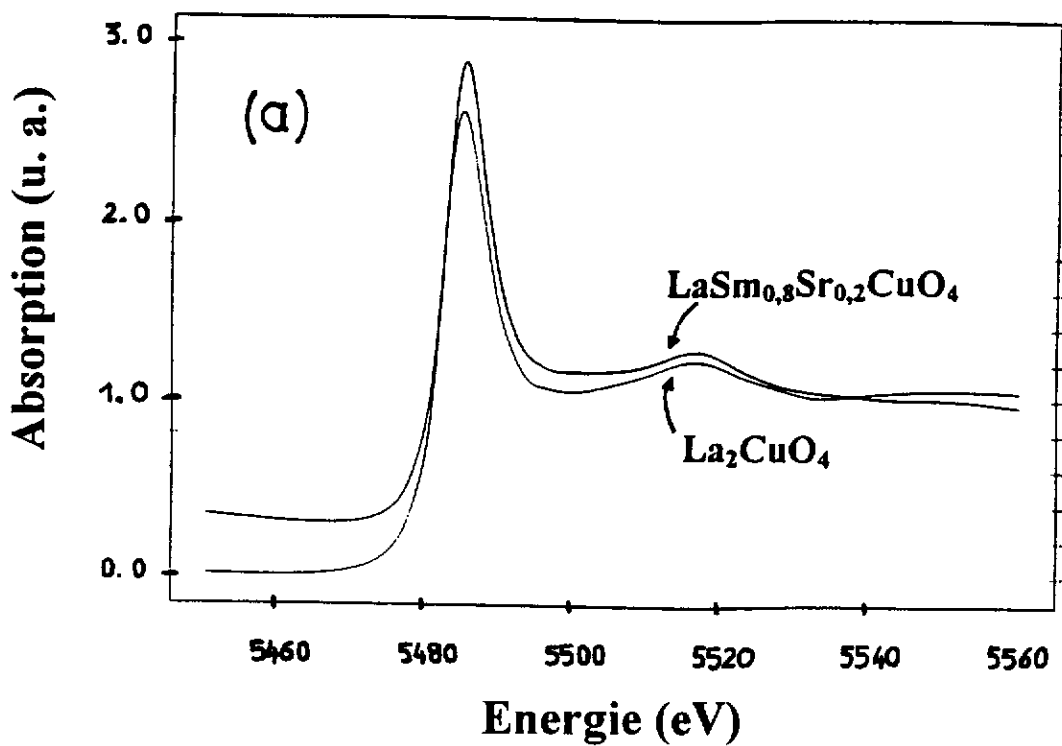


Fig.47 : Diagrammes d'absorption X au seuil L_{III} du lanthane des oxydes $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et La_2CuO_4 (a) et au seuil L_{III} du samarium des oxydes $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et Sm_2CuO_4 (b).

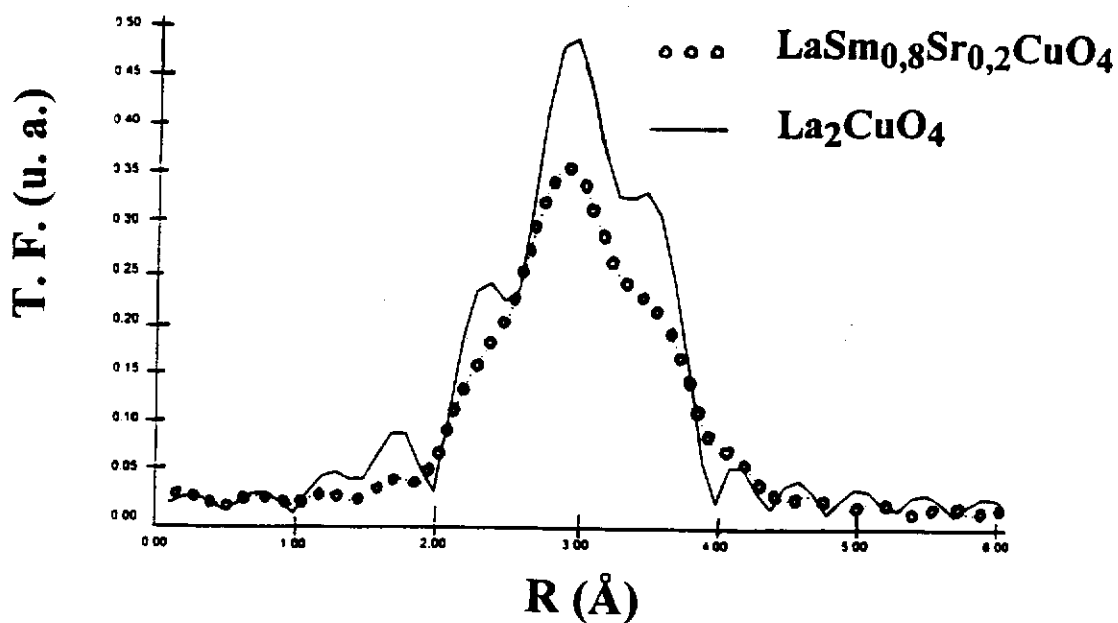


Fig.48 : Transformées de Fourier associées aux spectres EXAFS au seuil L_{III} du lanthane des oxydes LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO₄ et La₂CuO₄.

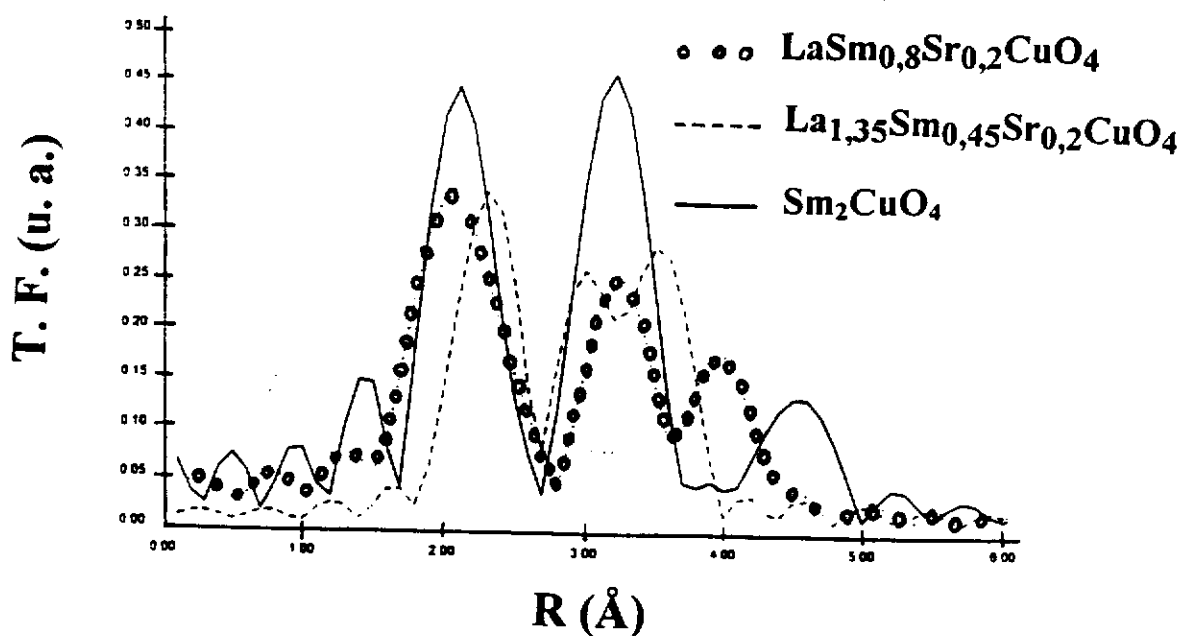


Fig.49 : Transformées de Fourier associées aux spectres EXAFS au seuil L_{III} du samarium des oxydes LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO₄, La_{1,35}Sm_{0,45}Sr_{0,2}CuO₄ et Sm₂CuO₄.

les résultats de diffraction X où le lanthane occupe à 80% le site de coordinence 9 avec 8 distances La-O pratiquement égales $\cong 2,79\text{\AA}$, et à 20% le site de coordinence 8 (Tableaux XXI et XXII). Ainsi, sur la base des données de diffraction X, nous avons fixé le nombre de proches voisins des deux premières couches d'oxygène en tenant compte de leurs proportions dans les sites de coordinence 9 et 8 et des distances La-O obtenues par diffraction X. Pour la première couche, observée autour de $2,5\text{\AA}$, on a considéré les 8 distances La-O correspondant au site de coordinence 8 occupé par 20% d'atomes de lanthane ainsi qu'une distance unique La-O correspondant au site de coordinence 9 occupé par 80% d'atomes de lanthane. Le nombre global de distances La-O est donc : $0,2 \times 8 + 0,8 \times 1 = 2,4$. Pour la deuxième couche, observée aux environs de $2,8\text{\AA}$, seules les 8 distances La-O du site de coordinence 9 occupé à 80% ont été retenues : $0,8 \times 8 = 6,4$. Dans ces conditions les distances radiales ainsi que les facteurs de Debye-Waller ont été affinés. Les valeurs obtenues pour la deuxième couche sont en bon accord avec celles obtenues par diffraction X (Tableau XXIII). Néanmoins, un désaccord assez net demeure concernant la distance obtenue pour la première couche d'oxygène. Le facteur de Debye-Waller ($0,02\text{\AA}^2$) associé à cette distance est de grandeur comparable à ceux obtenus pour les composés La_2CuO_4 et $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$. Compte tenu du faible nombre d'atomes retrodiffuseurs pour cette première couche et du peu d'informations qui en découle, il est difficile de garantir ce résultat par la technique EXAFS.

Par ailleurs, la transformée de Fourier du signal EXAFS au seuil L_{III} du samarium de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ est comparable à celle de Sm_2CuO_4 de type T', en revanche, elle est très différente de celle de $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T/O (Fig.49). Ces observations sont en bon accord avec les données de diffraction X montrant que le samarium occupe le site de coordinence 8 de la structure de type T*. Les distances obtenues sont comparables à celles obtenue par l'affinement Rietveld (Tableau XXIV).

Nombre de voisins du lanthane	Distance (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
2,4 O	2,588	0,020
6,4 O	2,800	0,024
4 Cu	3,302	0,026

Tableau XXIII : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T* au seuil L_{III} du lanthane : distances interatomiques ($\bar{d}_{\text{La-O}} = 2,739\text{Å}$) et facteurs de Debye-Waller.

Nombre de voisins du samarium	Distance (Å)	$2\sigma^2$ (Å ²)
4 O	2,286	0,016
4 O	2,507	0,023
4 Cu	3,294	0,025

Tableau XXIV : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T* au seuil L_{III} du samarium : distances interatomiques ($\bar{d}_{\text{Sm-O}} = 2,401\text{Å}$) et facteurs de Debye-Waller.

A-3-d- Mise en évidence de transitions structurales en fonction de la température

La variation thermique du profil de la réflexion quadratique (213) de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ met en évidence l'existence de deux transitions structurales (Fig.50) :

quadratique \Leftrightarrow orthorhombique \Leftrightarrow quadratique

$T \cong 140\text{K}$

$T \cong 80\text{K}$

En effet, un dédoublement de la réflexion quadratique (213) caractéristique du passage de la symétrie quadratique à la symétrie orthorhombique est observé au dessous de 140K. Ce dédoublement n'est plus observé à $T = 80\text{K}$.

Cette même séquence de transitions structurales existe pour de nombreux cuprates de structure de type T ou T/O et se manifeste par une rotation des octaèdres (CuO_6) autour des axes quadratiques $[1\ 1\ 0]$ et $[1\ 0\ 0]$. Pour l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de structure de type T^* , l'existence de telles transitions structurales suggère une rotation des pyramides (CuO_5). Une étude par diffraction neutronique est en cours pour affiner les structures orthorhombique et quadratique de basse température.

A-4- Propriétés électriques et magnétiques des phases de type T ou T/O ($\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$: $0 \leq x \leq 0,45$) et T^* ($\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$)

La variation thermique de la résistivité électrique des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) montre une décroissance de la température critique de supraconductivité quand x augmente (Fig.51). En effet, T_c ($\rho = 0$) chute de 33K pour $x = 0$ à $< 4,2\text{K}$ pour $x = 0,45$ (Tableau XXV). Les oxydes $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{1,65}\text{Sm}_{0,15}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$, présentent un comportement métallique au dessus de la

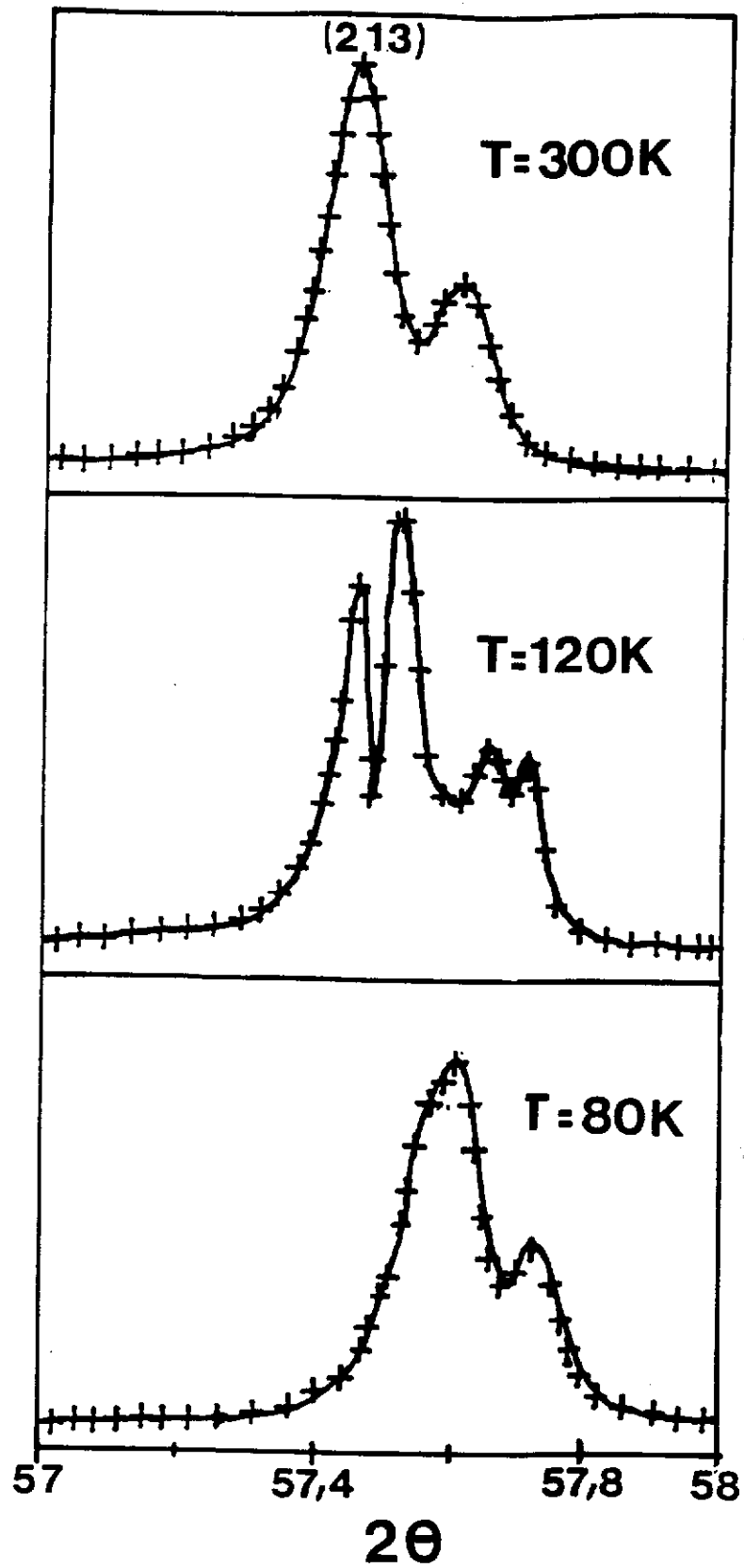


Fig.50: Variation thermique du profil de la réflexion (2 1 3) de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

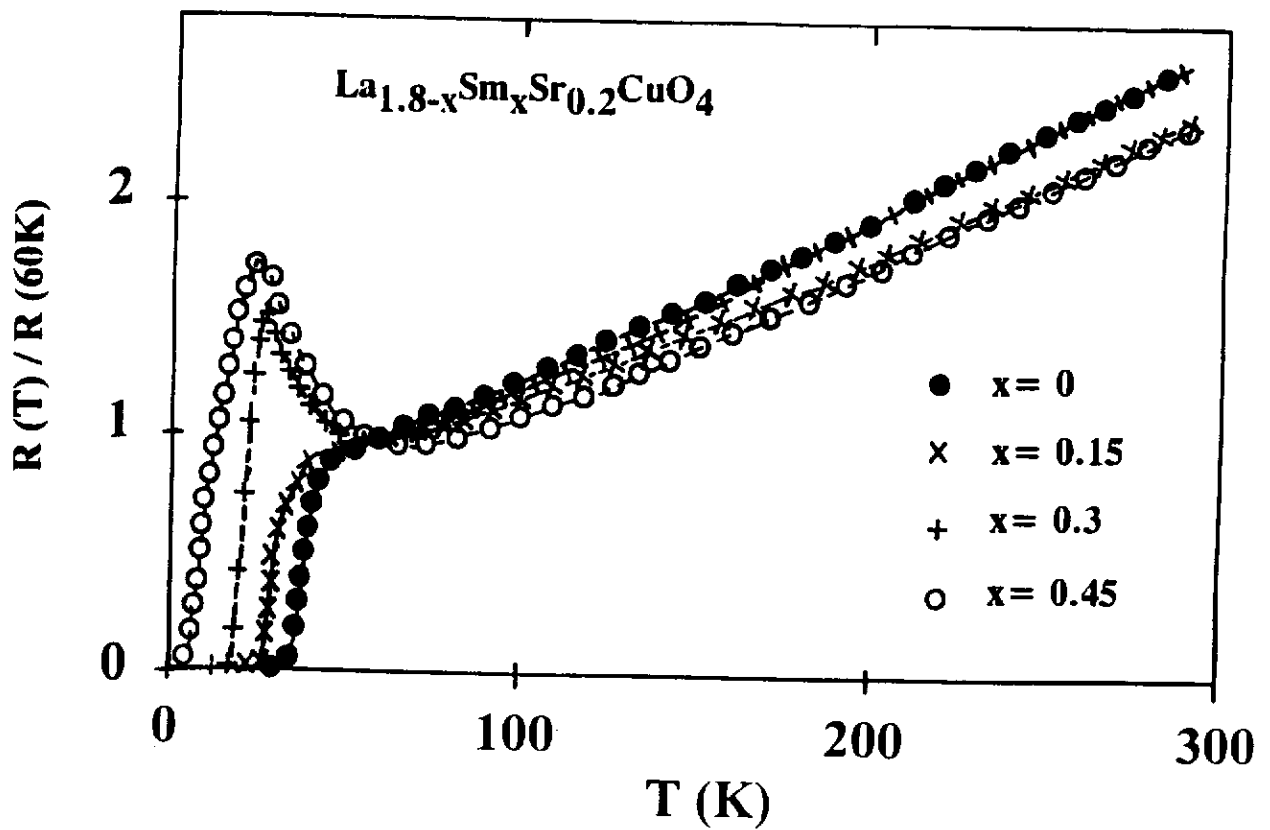


Fig.51 : Variation thermique de la résistivité électrique des oxydes $\text{La}_{1.8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$).

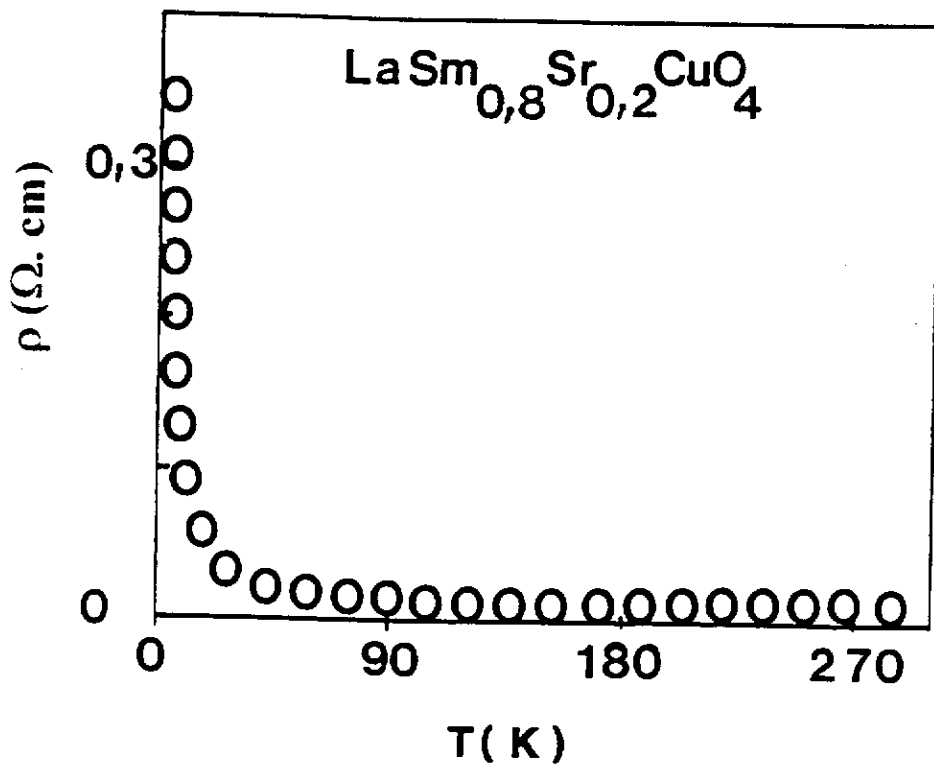


Fig.52 : Variation thermique de la résistivité électrique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

température de la transition supraconductrice. En revanche, pour $x \geq 0,3$, la résistivité électrique augmente au dessous d'une température voisine de 70K puis décroît.

L'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de structure T^* présente un comportement semi-conducteur, avec une augmentation brutale de la résistivité au dessous de 80K (Fig.52).

L'augmentation de la résistivité électrique à basse température pour $x = 0,45$ et $x = 0,8$ est comparable à celle observée au dessous de 70K pour l'oxyde non supraconducteur $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ (chapitre II), et caractérise une localisation des porteurs mobiles à basse température. Un tel comportement est corrélé à l'existence de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT), comme le montre notre étude par diffraction des rayons X sur les oxydes $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) confirme la perte progressive de la supraconductivité quand x augmente (Fig.53 et Tableau XXV). Les faibles valeurs de χ_g à 6K pour $x = 0,3$ et $0,45$ sont liées à la présence d'inhomogénéités cationiques dans ces matériaux. Cependant, aucune trace de supraconductivité n'est décelée pour l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (Tableau XXV).

L'étude des propriétés électriques et magnétiques des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) de type T ou T/O et de $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T^* montre une perte de la supraconductivité de volume pour $x \geq 0,45$.

x	$T_c (\rho = 0)$ (K)	$T_c (\chi_{dia})$ (K)	χ_g à 6K (u.e.m/g)
0	33	28	$- 1,6 \cdot 10^{-3}$
0,15	25	24	$- 1,7 \cdot 10^{-3}$
0,3	17	17	$- 0,3 \cdot 10^{-3}$
0,45	< 4,2	12	$- 0,8 \cdot 10^{-4}$
0,8	–	–	$+ 0,7 \cdot 10^{-5}$

Tableau XXV : Variation, en fonction de la composition, de la température critique de supraconductivité T_c et de la susceptibilité diamagnétique des oxydes $La_{1,8-x}Sm_xSr_{0,2}CuO_4$.

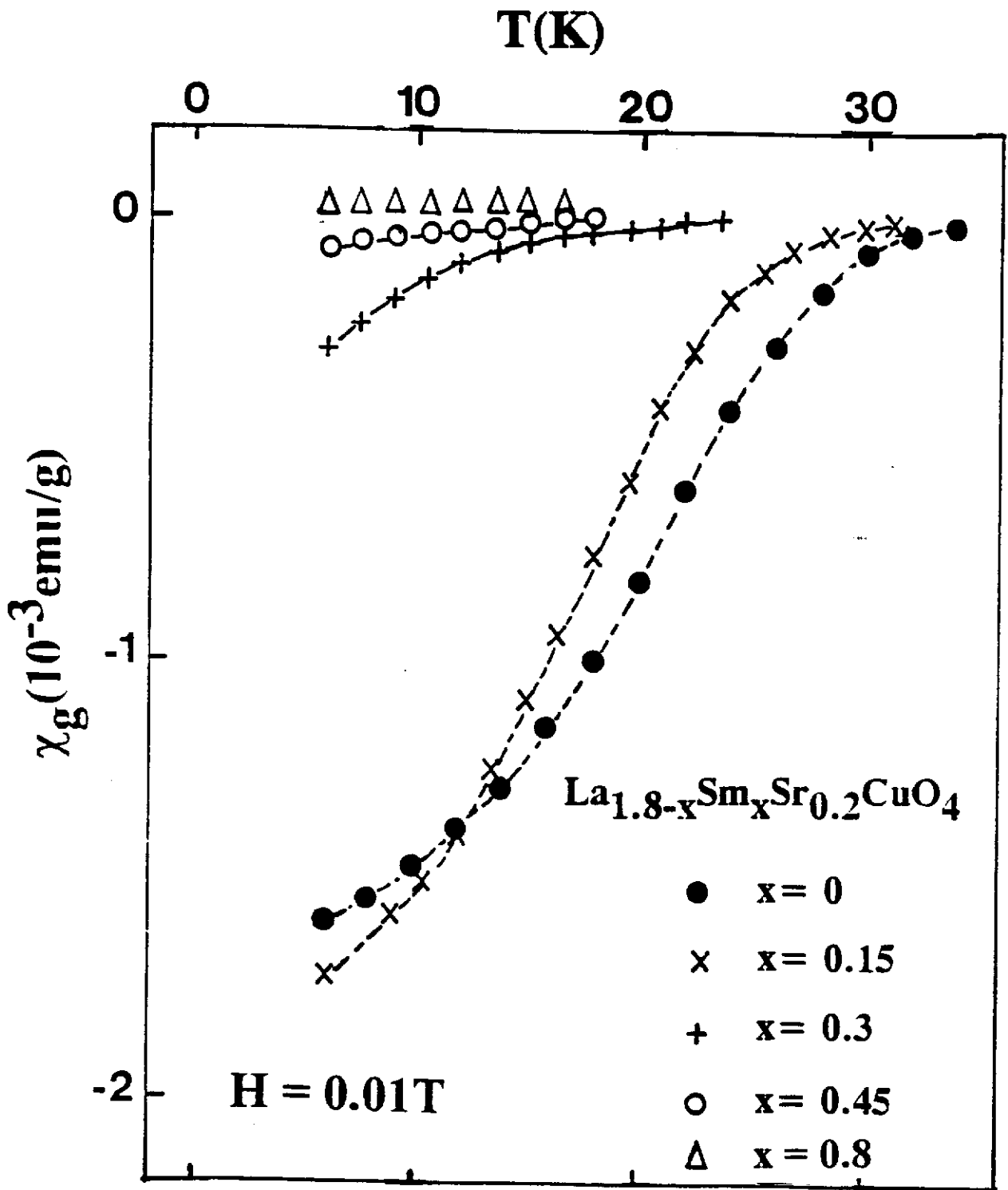


Fig.53 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des oxydes $\text{La}_{1.8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$ et $x = 0,8$).

A-5- Conclusions

L'étude du système $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,2$) a permis de mettre en évidence l'existence d'un domaine de compositions ($0 \leq x \leq 0,3$) où les oxydes sont de structure de type T. En revanche, le composé correspondant à $x = 0,45$ est de structure orthorhombique de type T/O. Celle-ci a été confirmée par une étude par diffraction X, absorption X et par diffraction électronique. La température critique de supraconductivité diminue quand x augmente. Une supraconductivité de type filamentaire a été observée pour $x = 0,45$. La perte du comportement supraconducteur pourrait être attribuée à l'existence de la transition de basse température (MTO) \rightarrow (LTT), comme l'a montré notre étude par diffraction X en fonction de la température de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

Pour $x = 0,8$ et uniquement pour cette composition, une phase de structure de type T* a été isolée. Les propriétés structurales de celle-ci ont été déterminées par diffraction X et absorption X. Cependant, l'étude par diffraction électronique de cet oxyde a montré l'existence d'une surstructure liée probablement à un basculement des pyramides (CuO_5). L'absence de supraconductivité pour l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ est aussi corrélée à la présence de la séquence de transitions structurales (HTT) \rightarrow (MTO) \rightarrow (LTT), comme dans le cas de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$.

Nous allons maintenant montrer que les propriétés structurales et physiques de ces oxydes peuvent être modifiées par des traitements d'halogénéation.

B- Influence de la chloration sur les propriétés structurales et électriques de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T*

B-1- Mécanisme de la chloration

Le mécanisme de la chloration de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T* est comparable à celui de La_2CuO_4 décrit au chapitre I. Il consiste en une décomposition partielle à la surface des grains de la phase de départ en oxychlorures (LaOCl , SmOCl) et en chlorures (CuCl_2 , SrCl_2). L'oxygène libéré lors de la décomposition oxyde le coeur du matériau traité. Les phases de décomposition formées au cours de la chloration ont été mises en évidence par diffraction X, leur proportion augmentant avec la prise de poids $\Delta m/m$ observée lors de la chloration.

B-2- Propriétés structurales

Le diagramme de diffraction X de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore (prise de poids $\Delta m/m \cong 1\%$) s'indexe comme pour l'oxyde de départ dans la symétrie quadratique de type T*, avec des paramètres cristallins $a = 3,873(1)\text{\AA}$ et $c = 12,605(4)\text{\AA}$. Nous pouvons remarquer une légère augmentation du paramètre c après traitement sous chlore ($c = 12,583(5)\text{\AA}$ avant traitement)

Afin d'étudier l'influence de l'oxydation par traitement sous chlore sur les transitions structurales de basse température, une étude par diffraction des rayons X entre 300K et 80K a été réalisée. La variation thermique du profil de la réflexion quadratique (2 1 3) de l'oxyde traité sous chlore montre une large réduction de la distorsion orthorhombique à $T = 120\text{K}$ (Figs 54 et 55). Le dédoublement caractéristique de la symétrie orthorhombique (MTO), est fortement réduit. A $T = 80\text{K}$, la largeur à mi-hauteur de cette réflexion décroît par rapport à celle observée à $T = 120\text{K}$. Ce résultat suggère que la transition de basse température

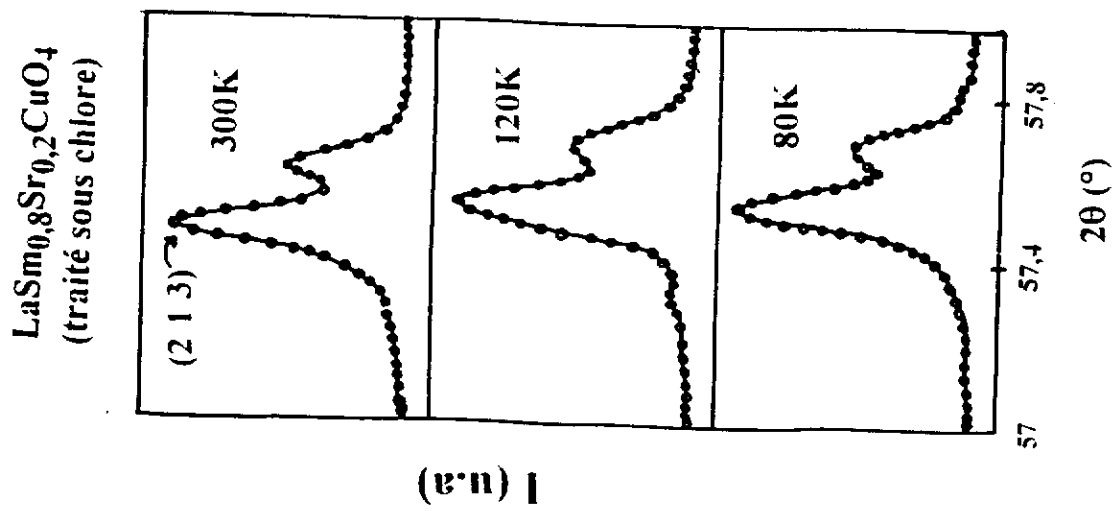


Fig.54 : Variation thermique du profil de la réflexion (2 1 3) de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore.

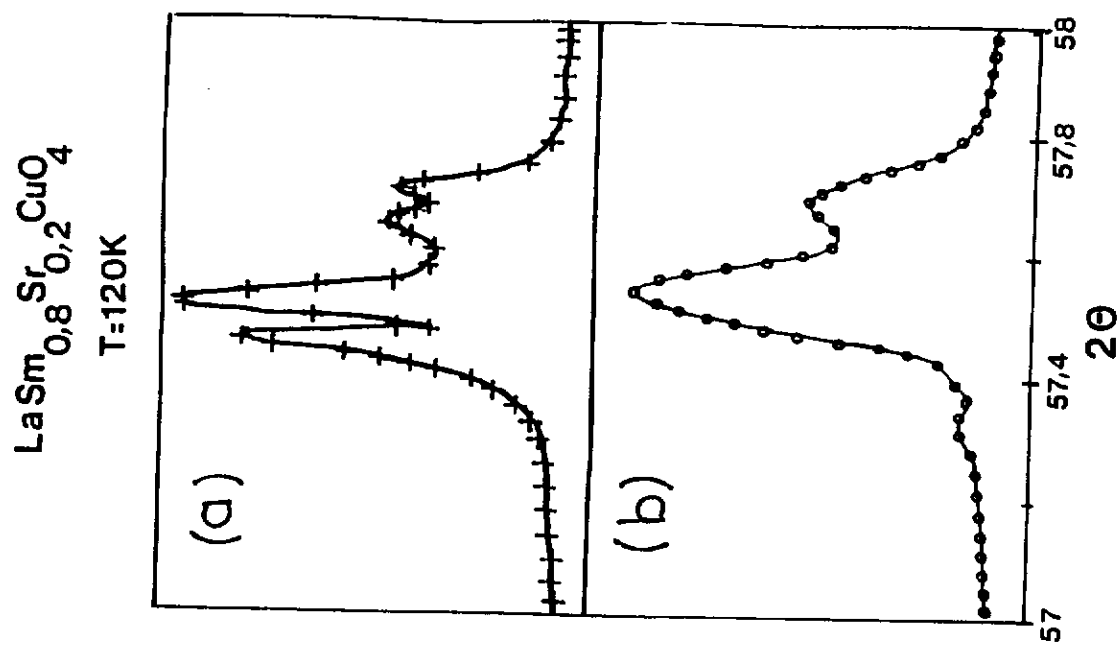


Fig.55 : Profil de la réflexion (2 1 3) à $T = 120\text{K}$ de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité (a) et traité sous chlore (b).

orthorhombique (MTO) → quadratique (LTT) existe, mais n'entraîne qu'un faible basculement des pyramides (CuO_5) par rapport à celui observé dans l'oxyde de départ.

Le spectre XANES de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore au seuil L_{III} du lanthane est comparable à celui de l'oxyde non traité. En revanche, au seuil L_{III} du samarium, l'amplitude de l'oscillation au voisinage de 6735 eV ($k \cong 2,85\text{\AA}^{-1}$), caractéristique du site régulier formé par 8 atomes d'oxygène, est atténuée (Fig. 56).

Les signaux EXAFS au seuil L_{III} du lanthane et du samarium ont été analysés avec le même modèle que celui de l'oxyde de départ (paragraphe I-c-3). Nous pouvons remarquer que :

- les distances La-O, La-Cu, Sm-O et Sm-Cu sont quasiment identiques à celles existant dans l'oxyde non traité (Tableaux XXVI et XXVII).
- l'amplitude des transformées de Fourier a en revanche évolué après traitement sous chlore (Figs 57 et 58) :
 - (i) au seuil L_{III} du lanthane, une augmentation de l'amplitude de la première distribution anionique est observée. Celle-ci est vraisemblablement liée à un accroissement du nombre de proches voisins autour de 2,58 Å.
 - (ii) une diminution de l'amplitude du signal EXAFS et de sa transformée de Fourier au seuil L_{III} du samarium est observée. La deuxième sphère de coordinence est par ailleurs plus facilement discernable de la première couche d'oxygène.

Les résultats EXAFS et XANES de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore montrent que ce traitement conduit à une modification du polyèdre de coordinence du samarium liée à l'incorporation d'espèces anioniques autour du lanthane. Une étude par diffraction neutronique est en cours pour confirmer cette hypothèse.

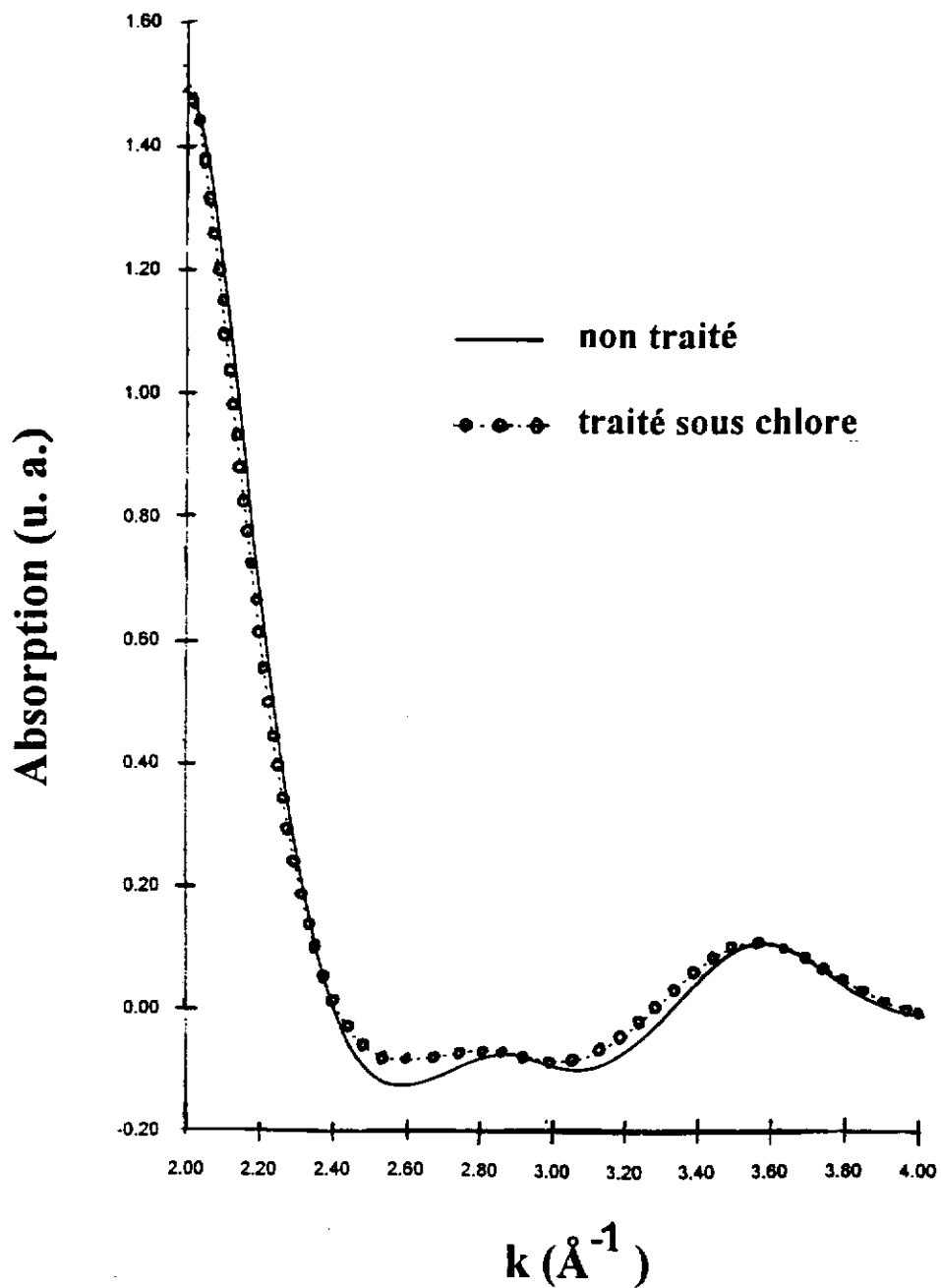


Fig.56 : Partie du diagramme d'absorption X normalisé au seuil L_{III} du samarium de l'oxyde LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO₄ non traité et traité sous chlore .

Nombre de voisins du lanthane	Distances (Å)	$2 \sigma^2$ (Å ²)
2,4 O	2,586	0,013
6,4 O	2,799	0,024
4 Cu	3,304	0,027

Tableau XXVI : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore au seuil L_{III} du lanthane : distances interatomiques ($\bar{d}_{\text{La-O}} = 2,741\text{Å}$) et facteurs de Debye-Waller.

Nombre de voisins du samarium	Distances (Å)	$2 \sigma^2$ (Å ²)
4 O	2,269	0,021
4 O	2,496	0,022
4 Cu	3,319	0,029

Tableau XXVII : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore au seuil L_{III} du samarium : distances interatomiques ($\bar{d}_{\text{Sm-O}} = 2,382\text{Å}$) et facteurs de Debye-Waller.

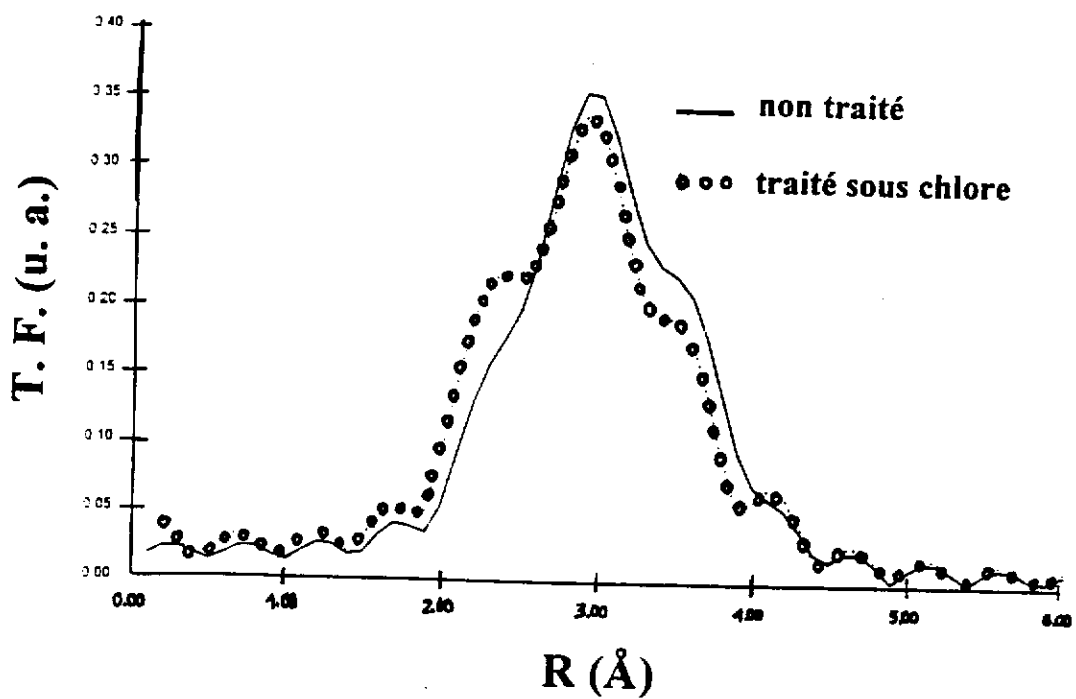


Fig.57 : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS au seuil L_{III} du lanthane de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$ non traité et traité sous chlore.

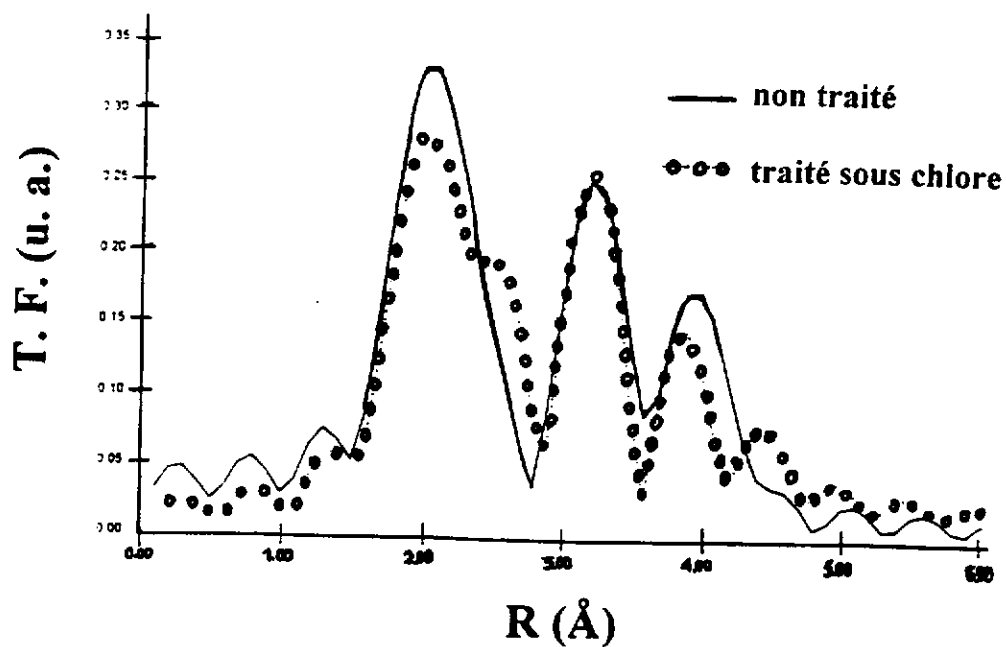


Fig.58 : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS au seuil L_{III} du samarium de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$ non traité et traité sous chlore.

B-3- Propriétés supraconductrices

La variation thermique de la résistivité électrique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous pression de chlore montre l'apparition d'un comportement supraconducteur au dessous de 35K (Fig.59). Le comportement électrique au dessus de la transition supraconductrice est de type métallique. L'apparition de la supraconductivité après oxydation par traitement sous chlore s'accompagne d'une diminution de la valeur du pouvoir thermoélectrique et de la résistivité électrique à 300K (Figs 59 et 60). Cette décroissance est caractéristique d'une augmentation du nombre de porteurs mobiles. La remontée du pouvoir thermoélectrique observée au voisinage de la température de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) disparaît après traitement sous chlore (Fig.60). Ce résultat est en bon accord avec la forte réduction de la transition structurale après oxydation par traitement sous chlore, comme le montre l'étude par diffraction X à basse température.

La variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore confirme l'apparition d'une supraconductivité de volume (χ_g à 6K = $-2,4 \cdot 10^{-3}$ uem/g) au dessous de 36K (Fig.61).

L'oxydation de $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de structure de type T* par traitement sous chlore permet donc l'obtention d'un composé supraconducteur.

B-4- Comparaison des propriétés de $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore avec celles des phases isotypes traitées sous pression d'oxygène

Les travaux de S-W. Cheong et al. ont été les premiers à mettre en évidence la stabilisation d'un comportement supraconducteur dans la série d'oxydes de structure de type T* $\text{La}_{1,8-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (Ln = Sm, Eu, Gd et Tb) après traitement à 550°C sous une pression d'oxygène de 150 bar [16]. La température critique de

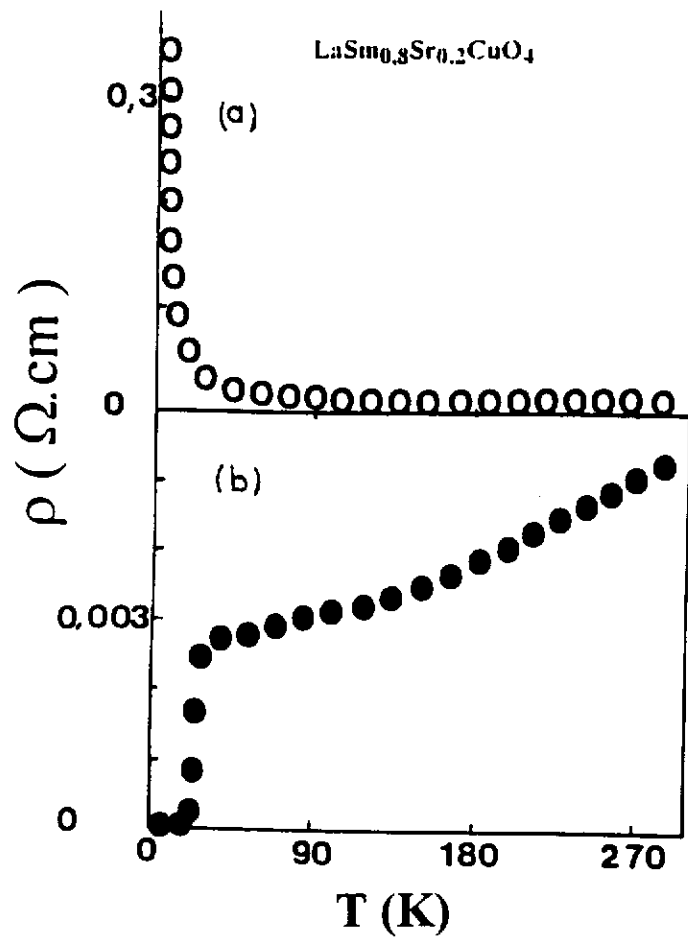


Fig.59 : Variation thermique de la résistivité électrique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité (a) et traité sous chlore (b).

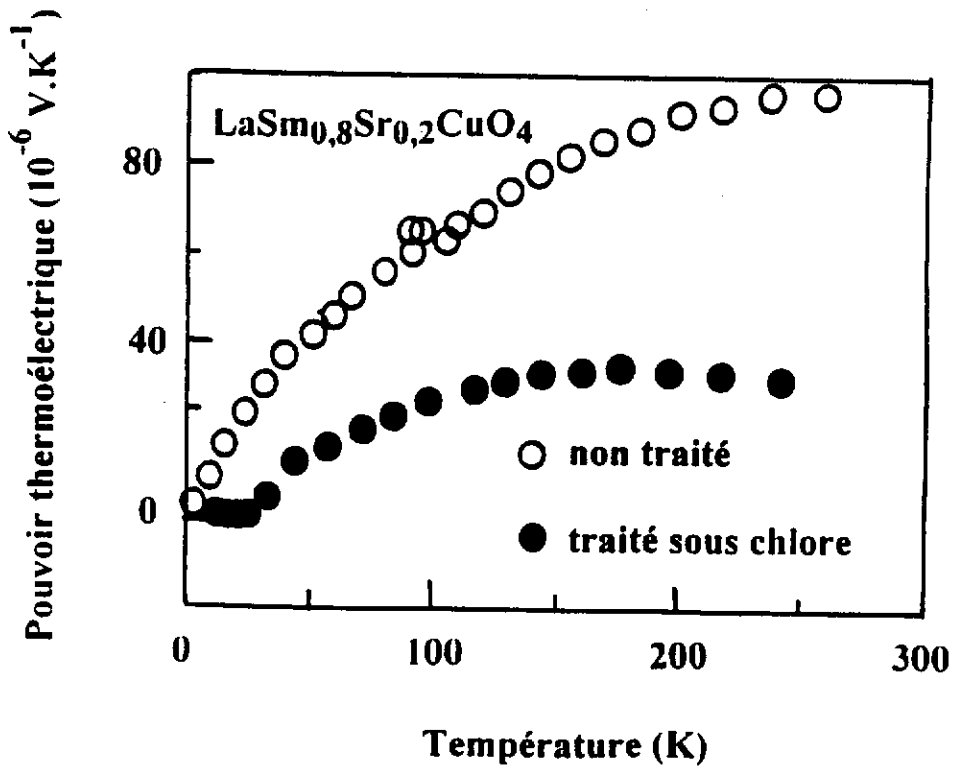


Fig.60 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité et traité sous chlore.

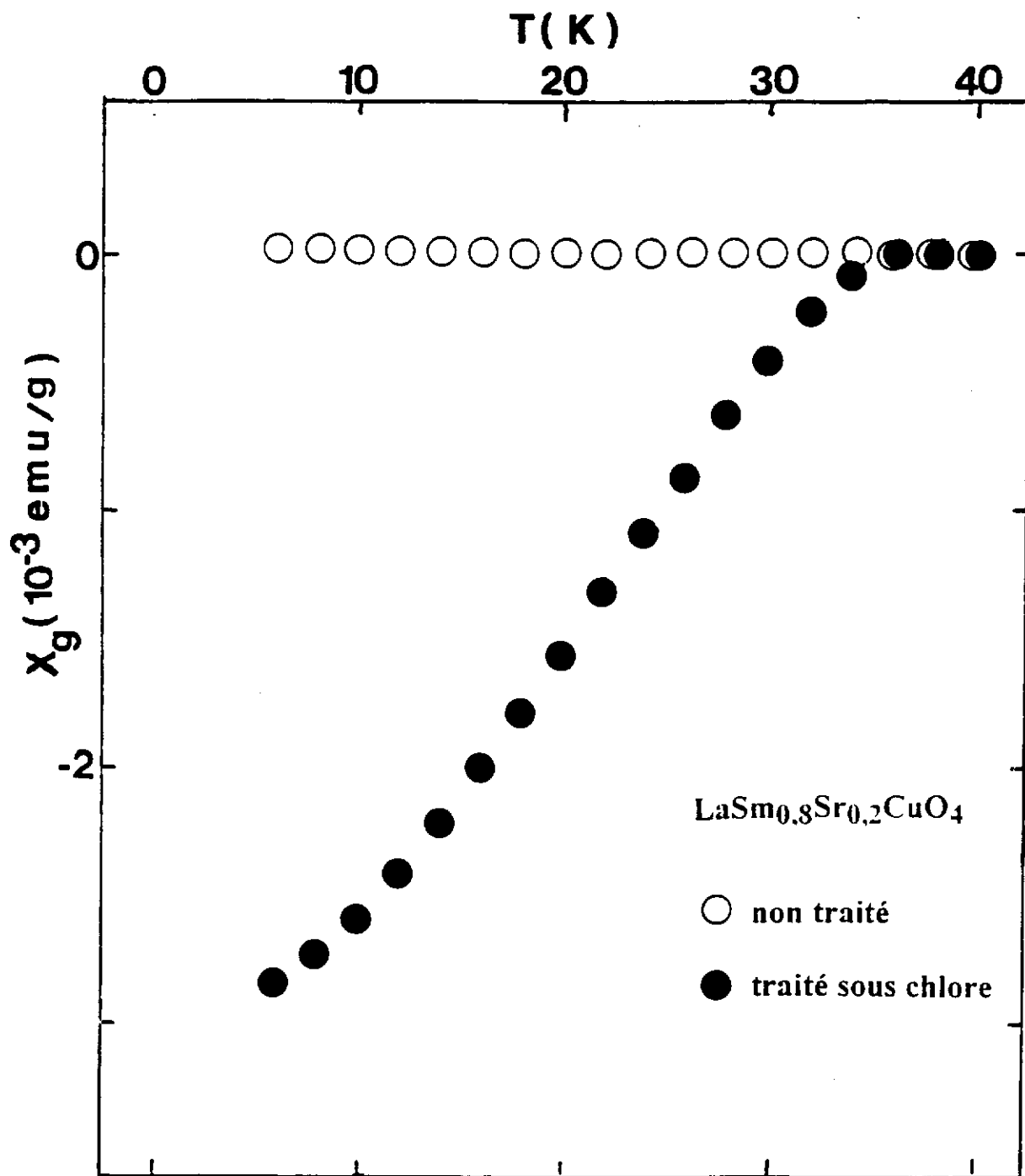


Fig.61 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ non traité et traité sous chlore.

supraconductivité obtenue est étroitement liée à la nature de la terre rare : elle décroît de 21K pour Ln = Sm à 13K pour Ln = Gd et elle est inférieure à 5K pour Ln = Tb. Ces travaux ont été ensuite repris par M.F. Hundley et al. [22] qui en traitant l'oxyde $\text{La}_{0,82}\text{Sm}_{1,0}\text{Sr}_{0,18}\text{CuO}_4$ sous diverses pressions d'oxygène, ont montré que la température critique de supraconductivité dépend de la pression appliquée (Fig.62). Celle-ci peut atteindre une valeur voisine de 30K après oxydation sous 3 kbar. L'apparition du comportement supraconducteur après traitement sous une pression d'oxygène supérieure à 150 bar, s'accompagne d'une diminution de la valeur du pouvoir thermoélectrique à 300K, caractéristique d'une augmentation de la densité de porteurs mobiles (Fig.63).

L'obtention de la supraconductivité au dessous de 30K pour l'oxyde $\text{La}_{0,82}\text{Sm}_{1,0}\text{Sr}_{0,18}\text{CuO}_4$ de type T* après traitement sous une pression d'oxygène de 3 kbar est en bon accord avec le mécanisme proposé lors du traitement sous pression de chlore de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$. Ce résultat confirme que le chlore, de par son pouvoir oxydant, peut décomposer cet oxyde en induisant ainsi une forte pression d'oxygène qui conduit à l'oxydation du coeur du matériau.

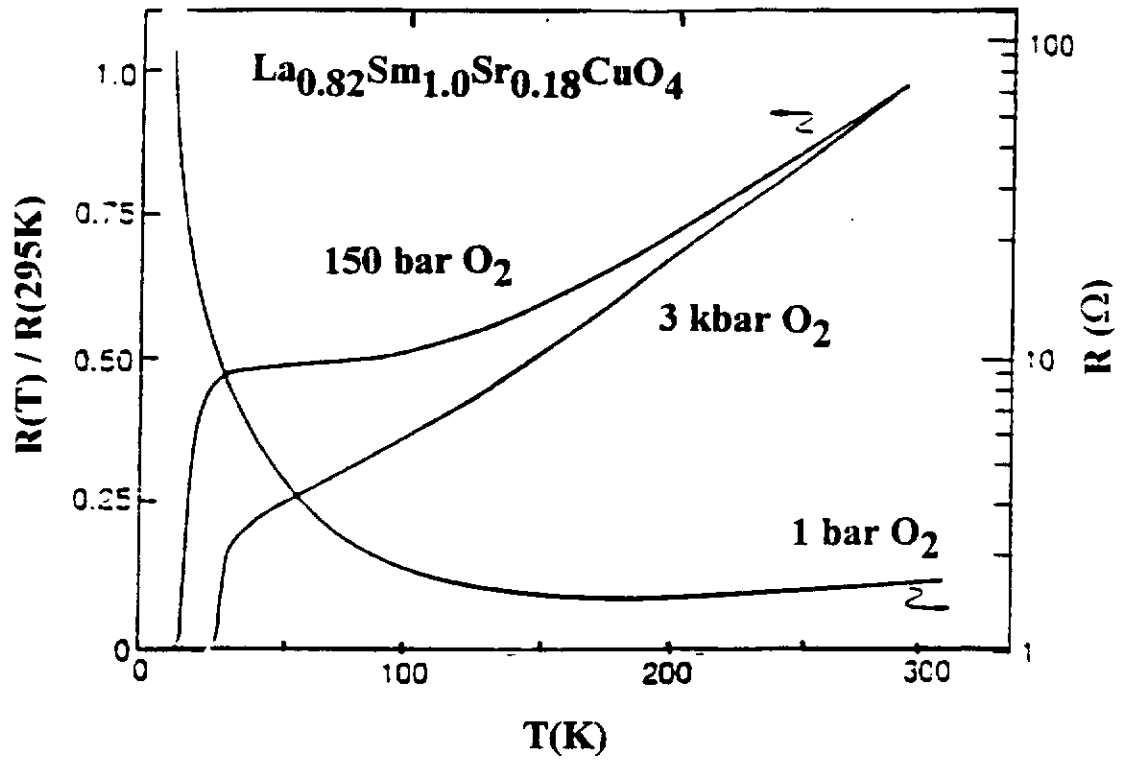


Fig.62 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de l'oxyde $La_{0.82}Sm_{1.0}Sr_{0.18}CuO_4$ sous diverses pressions appliquées.

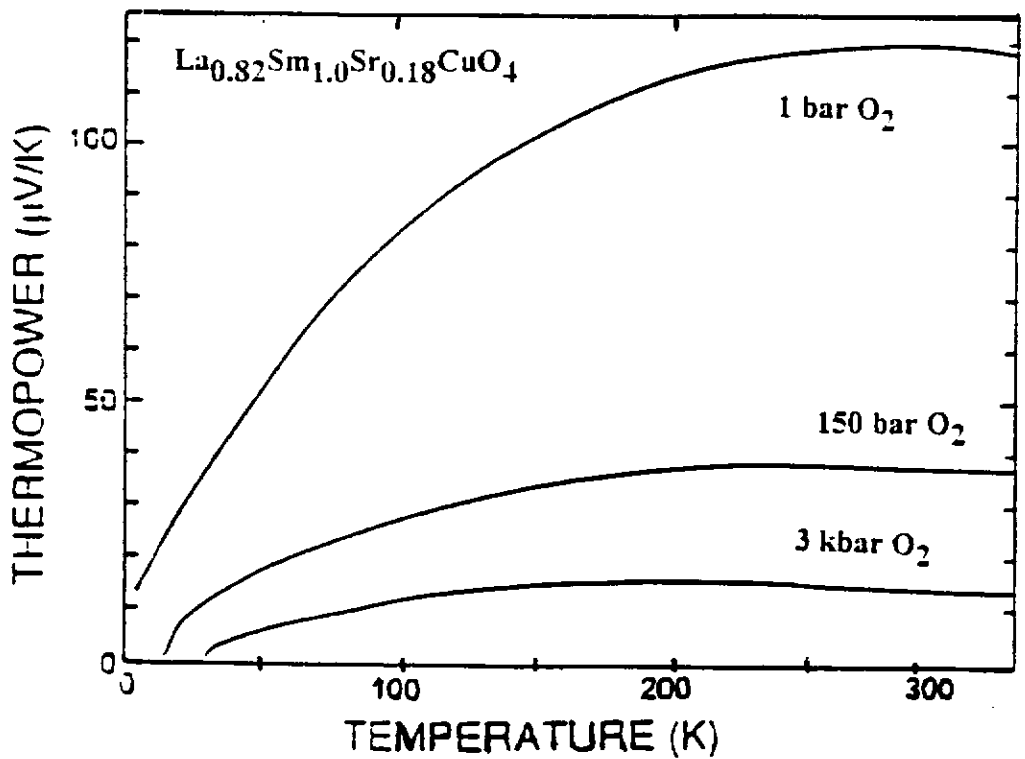


Fig.63 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de l'oxyde $La_{0.82}Sm_{1.0}Sr_{0.18}CuO_4$ sous diverses pressions appliquées.

C- Fluoration des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$

C-1- Mécanisme de la fluoration

C-1-a- Fluoration des oxydes de type T ou T/O

Les oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) ont été traités sous fluor pendant 20h sous 1,3 bar à différentes températures T_{F_2} . Les produits obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X :

- (i) pour $150^\circ\text{C} \leq T_{\text{F}_2} \leq 180^\circ\text{C}$, une prise de poids $\Delta m/m$ inférieure à 2% est observée. Les diagrammes de diffraction X montrent que les produits obtenus cristallisent pour $0 \leq x \leq 0,3$ dans la même structure que celle des produits de départ : symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$). En revanche pour l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$, une disparition de la distorsion orthorhombique est observée pour $\Delta m/m \geq 0,6\%$ (Fig.64). Pour toutes les compositions étudiées, une légère augmentation du paramètre c est décelée (Tableau XXVIII).

L'augmentation de la prise de poids s'accompagne de l'apparition dans les diagrammes de diffraction X de réflexions pouvant être attribuées à une phase oxyfluorée "X" (Fig.64). Cette phase, dont la composition et la structure demeurent inconnues, avait également été observée lors de la fluoration de La_2CuO_4 [39].

- (ii) pour $200^\circ\text{C} \leq T_{\text{F}_2} \leq 230^\circ\text{C}$, la prise de poids augmente plus rapidement. L'analyse par diffraction X met en évidence une augmentation du taux de la phase "X". Celle-ci est majoritaire pour $\Delta m/m = 11\%$ (Fig.64). Sa structure est de symétrie quadratique avec des paramètres cristallins $a = 4,009\text{\AA}$ et $c = 13,118\text{\AA}$.
- (iii) pour $T_{\text{F}_2} \geq 240^\circ\text{C}$, la prise de poids est voisine de 20% et correspond à la décomposition de l'oxyfluorure "X" en un mélange formé par LaF_3 , SmF_3 , SrF_2 et CuF_2 .

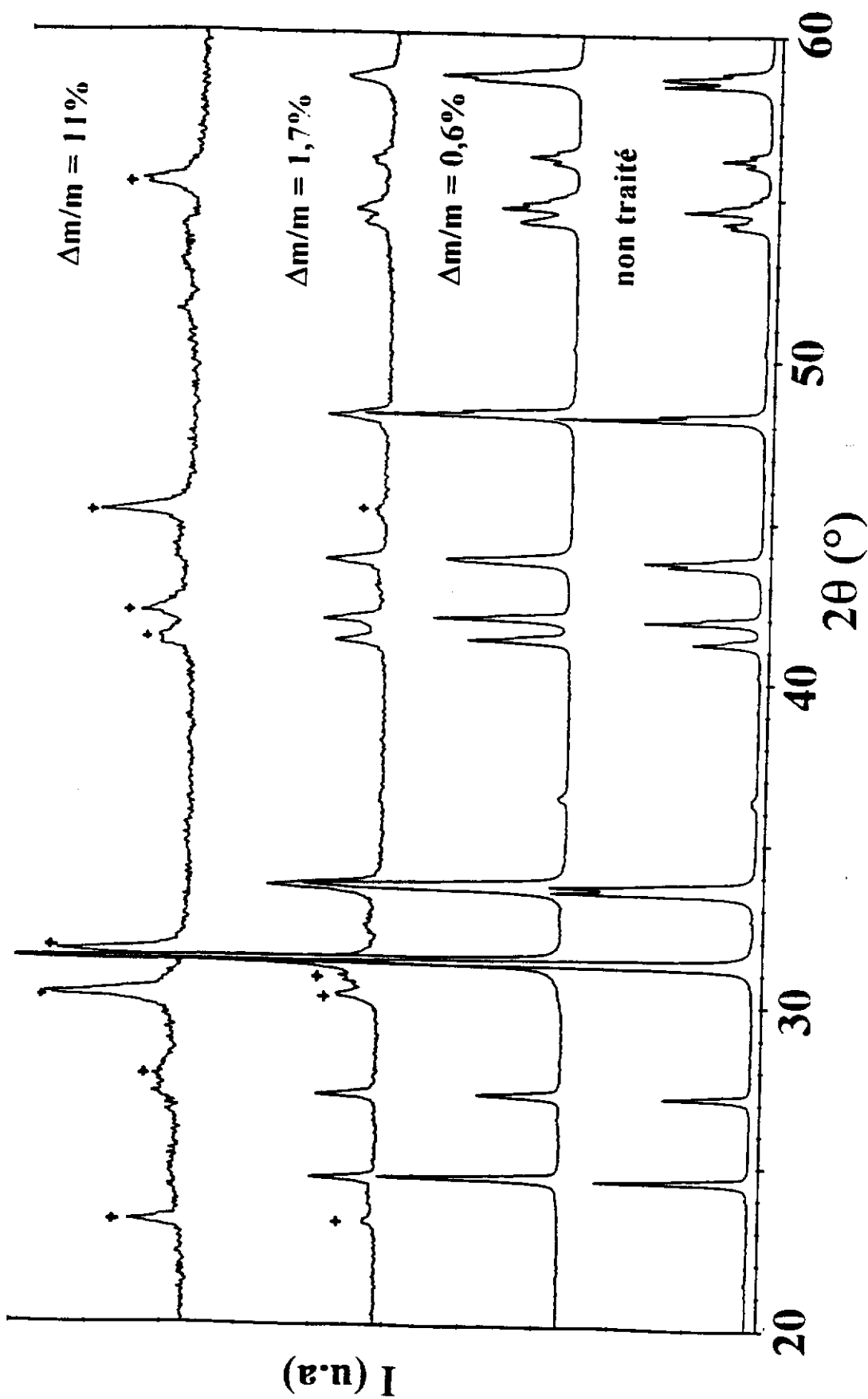
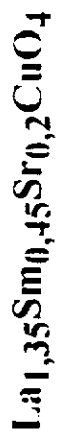


Fig.64 : Diagrammes de diffraction X de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor pour diverses prises de poids $\Delta m/m$ (+ indique les réflexions de la phase "X").

x		$\Delta m/m$ (%)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0	(a)	-	3,776(2)	3,776(2)	13,247(5)
	(b)	0,7	3,779(1)	3,779(1)	13,252(6)
0,15	(a)	-	3,775(1)	3,775(1)	13,217(4)
	(b)	0,6	3,780(2)	3,780(2)	13,228(5)
0,30	(a)	-	3,770(2)	3,770(2)	13,153(3)
	(b)	1	3,774(2)	3,774(2)	13,167(4)
0,45 ^a	(a)	-	3,760(1)	3,780(1)	13,129(4)
	(b)	0,6	3,774(1)	3,774(1)	13,138(5)

Tableau XXVIII : Paramètres cristallins des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) avant (a) et après (b) fluoration.

^a Les paramètres cristallins de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T/O sont donnés dans une maille pseudo-quadratique afin d'être comparés à ceux des autres compositions.

C-1-b- Fluoration de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$

Le comportement de cet oxyde vis à vis du fluor peut être décomposé en 4 stades:

- (i) pour $T_{F_2} < 120^\circ\text{C}$, le poids de l'échantillon demeure inchangé au cours de ce traitement.
- (ii) pour $120^\circ\text{C} \leq T_{F_2} \leq 210^\circ\text{C}$, la prise de poids $\Delta m/m$ croit progressivement jusqu'à 1,7% (Fig.65). L'analyse par diffraction X montre que le produit

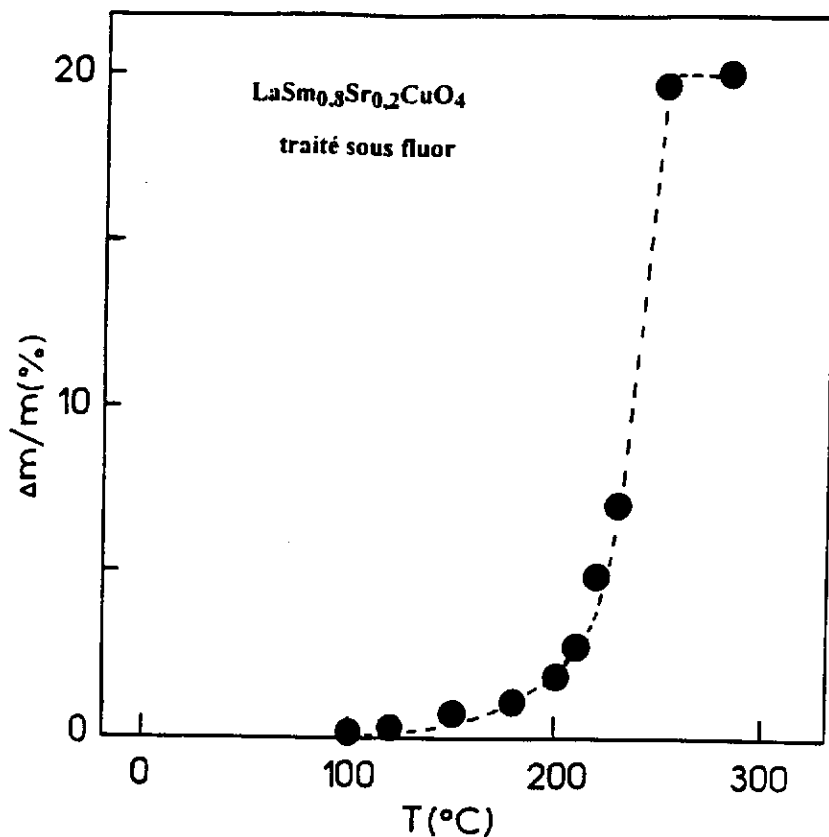


Fig.65 : Variation, en fonction de la température de fluoration, de la prise de poids de l'oxyde LaSm_{0.8}Sr_{0.2}CuO₄ traité sous fluor.

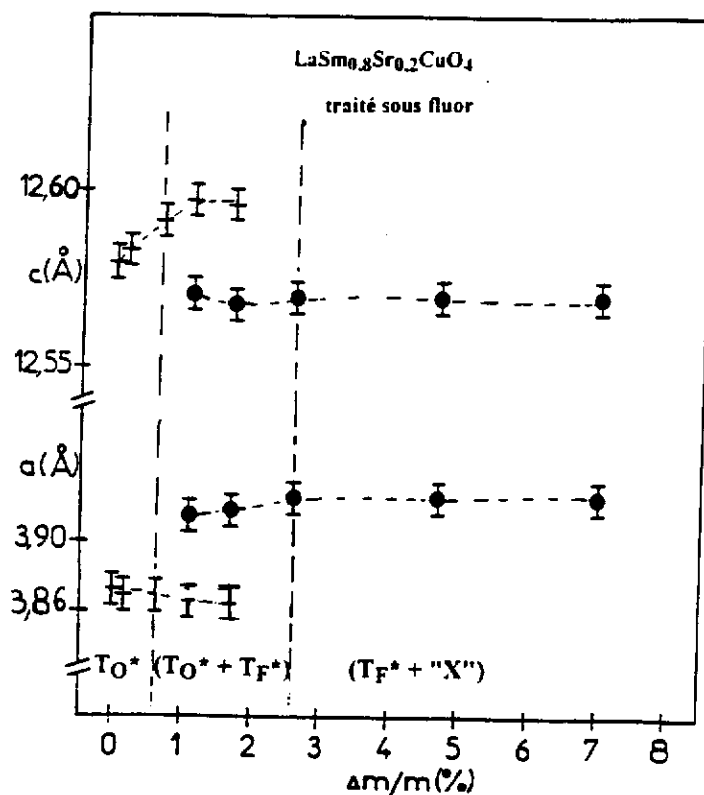


Fig.67 : Variation, en fonction de la prise de poids, des paramètres cristallins des phases T_O* et T_F* obtenues après fluoration de l'oxyde LaSm_{0.8}Sr_{0.2}CuO₄.

obtenu est un mélange constitué de deux phases isotypes T* (Fig.66) :

- une phase qu'on appellera T_O^* , dont le paramètre c croit quand $\Delta m/m$ augmente (Fig.67). En revanche, son paramètre a décroît quand la prise de poids croît. Une telle évolution des paramètres cristallins a été observée après traitement de cet oxyde sous chlore.
- une phase dite " T_F^* " dont le paramètre a est largement supérieur à celui de la phase de départ (Fig.67) alors que son paramètre c est inférieur. La proportion de la phase T_F^* dans le mélange ($T_F^* + T_O^*$) augmente quand $\Delta m/m$ croît. Pour $\Delta m/m = 2,6\%$, le diagramme de diffraction X montre que cette phase est majoritaire (Fig.66).

(iii) pour $220^\circ\text{C} \leq T_{F_2} \leq 230^\circ\text{C}$, la prise de poids augmente plus rapidement pour atteindre une valeur voisine de 7% (Fig.65). L'analyse par diffraction X du produit obtenu met en évidence la coexistence de la phase T_F^* et de l'oxyfluorure "X", régulièrement obtenu lors de la fluoration des phases de structures T ou T/O.

(iv) pour $T_{F_2} \geq 240^\circ\text{C}$, la prise de poids est voisine de 20%. Le produit obtenu est un mélange constitué par LaF_3 , SmF_3 , SrF_2 et CuF_2 .

L'ensemble de ces résultats montre que le mécanisme de la fluoration de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ est différent de celui des oxydes de type T ou T/O. En effet, le traitement sous fluor de la phase de type T* conduit, contrairement à La_2CuO_4 , à une décomposition partielle de la phase de départ en un nouveau oxyfluorure de type T* qu'on a appelé T_F^* . L'oxygène libéré lors de la décomposition réagit avec le reste de la phase pour donner une phase suroxygénée T_O^* , dont les paramètres cristallins sont semblables à ceux obtenus après oxydation par traitement sous chlore. Le taux de la phase T_F^* dans le mélange ($T_F^* + T_O^*$) augmente quand $\Delta m/m$ croît. L'évolution des paramètres a et c de la phase T_F^* par rapport à ceux de la phase de départ laisse penser que celle-ci contient du fluor. Il est intéressant de rappeler que Lightfoot et al. ont montré que la réaction de l'oxyde $\text{La}_{1,25}\text{Dy}_{0,75}\text{CuO}_4$ de type T* avec ZnF_2 conduit à

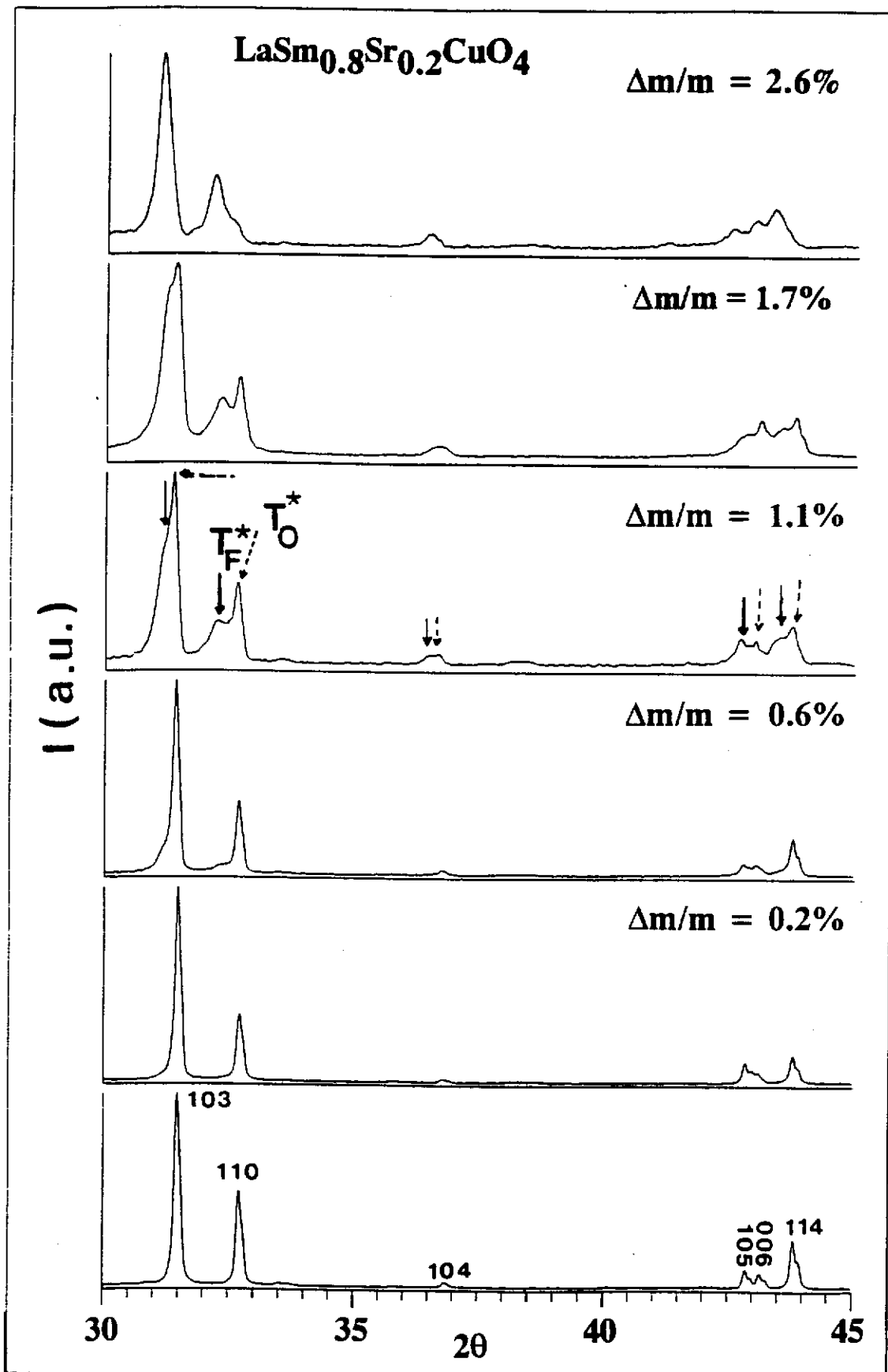


Fig.66 : Variation, en fonction de la prise de poids, des diagrammes diffraction X ($30^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) de l'oxyde $\text{LaSm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor.

l'obtention d'un oxyfluorure orthorhombique de type T*. L'étude par diffraction des neutrons de ses propriétés structurales montre que les espèces anioniques excédentaires sont localisées dans le site interstitiel O4 entre les plans (La-O) comme dans le cas de $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4,18}$ [68].

C-2- Propriétés physiques des produits fluorés

C-2-a- Etude par mesures magnétiques

C-2-a-1- Cas des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) :

La variation thermique de la susceptibilité magnétique des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) traités sous fluor montre une très légère évolution, après fluoration, de la température critique de supraconductivité et de la valeur de la susceptibilité magnétique à 6K. On notera en particulier l'absence, comme dans le cas du produit de départ, d'une supraconductivité de volume pour l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor quelle que soit la prise de poids obtenue (Fig.68). Ces résultats comparables à ceux obtenus après fluoration des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ pour $x \geq 0,15$ [38,41] peuvent s'expliquer par les considérations stériques et électroniques suivantes:

- réduction de la taille du site interstitiel susceptible d'être occupé par les espèces anioniques intercalées lorsque la concentration en strontium augmente.
- présence dans le matériau de départ d'un taux de Cu^{3+} voisin d'un taux optimum.

C-2-a-2- Cas de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$

La variation thermique, en fonction de la prise de poids, de la susceptibilité magnétique du produit obtenu après fluoration montre l'apparition d'un comportement supraconducteur pour $\Delta m/m \geq 0,2\%$ (Fig.69). La valeur absolue de la susceptibilité magnétique à 6K augmente pour $0,2\% \leq \Delta m/m \leq 1,1\%$ puis diminue

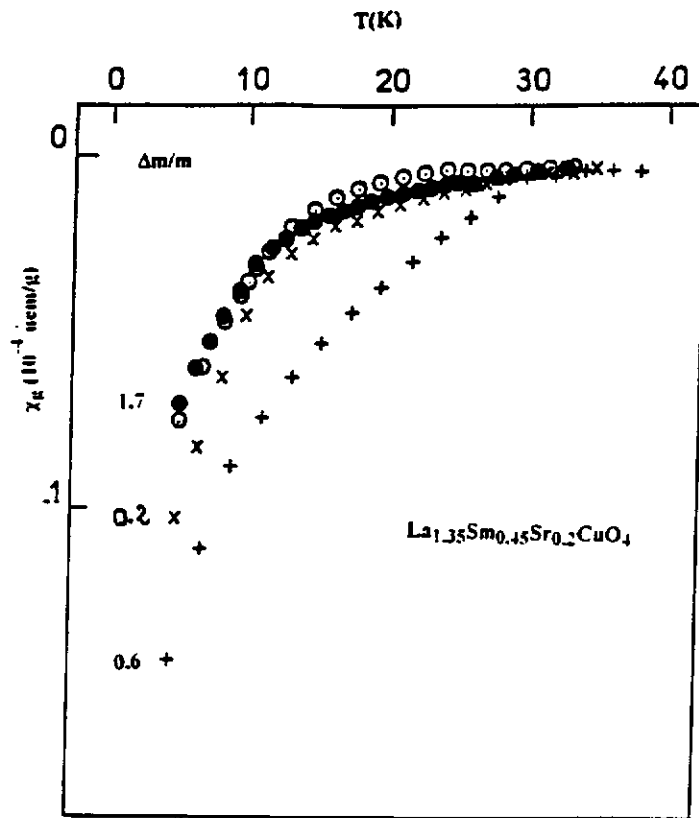


Fig.68 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{La}_{1.35}\text{Sm}_{0.45}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor pour diverses prises de poids.

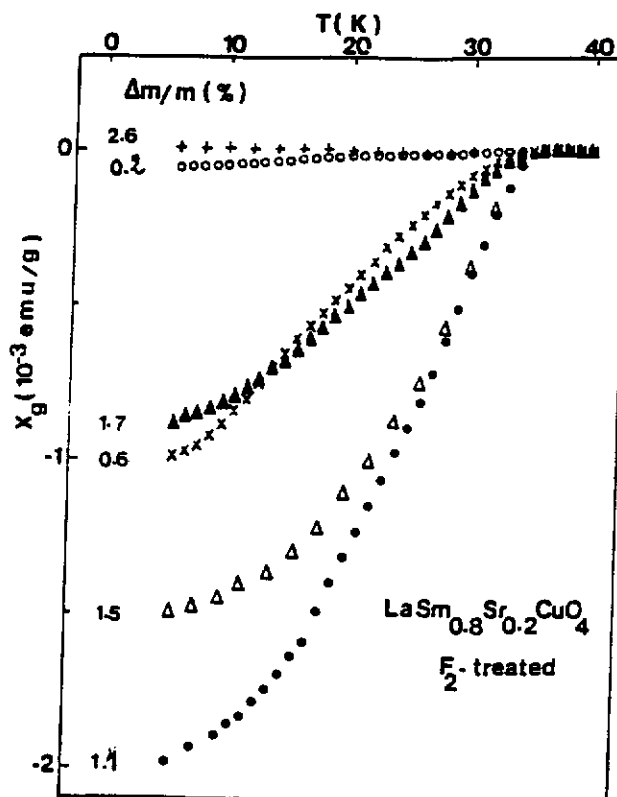


Fig.69 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor pour diverses prises de poids.

pour $\Delta m/m \geq 1,5\%$ (Fig.69 et Tableau XXIX). Pour $\Delta m/m \geq 2,6\%$, aucune trace de supraconductivité n'est décelée.

$\Delta m/m$ (%)	T_c (K)	χ_g à 6K (u.e.m/g)
-	-	$+0,7 \cdot 10^{-5}$
0,2	29	$-0,6 \cdot 10^{-4}$
0,6	34	$-0,99 \cdot 10^{-3}$
1,1	36	$-1,98 \cdot 10^{-3}$
1,5	36	$-1,5 \cdot 10^{-3}$
1,7	35	$-0,89 \cdot 10^{-3}$
2,6	-	$+1,2 \cdot 10^{-5}$

Tableau XXIX : Variation, en fonction de la prise de poids, de la température de supraconductivité et de la susceptibilité diamagnétique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor.

La perte progressive du comportement supraconducteur s'accompagne, conformément à l'étude par diffraction X, d'une augmentation de la proportion de la phase T_F^* lorsque $\Delta m/m$ croît (Fig.69). La disparition de la supraconductivité pour $\Delta m/m = 2,6\%$ correspond à l'obtention de la phase T_F^* majoritaire. L'apparition du comportement supraconducteur dans le cas de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor semble donc être étroitement liée à la présence dans le mélange ($T_F^* + T_O^*$) de la phase T_O^* . En revanche la phase contenant du fluor T_F^* ne semble pas être supraconductrice.

Les propriétés structurales et supraconductrices des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) de type T ou T/O étant très peu affectées par le traitement sous fluor, contrairement à celles de l'oxyde de type T^* $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$,

les études complémentaires par R.P.E., diffraction X et microscopie électronique ont été essentiellement réalisées sur ce dernier.

C-2-b- Etude par R.P.E.

La figure 70 représente l'évolution des spectres R.P.E. à $T = 4,2\text{K}$ de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité et traité sous fluor.

Pour l'oxyde non traité, le spectre R.P.E. met en évidence l'existence d'un signal, correspondant à une faible quantité de Cu^{2+} localisé. Les paramètres R.P.E. de la structure anisotrope hyperfine correspondante sont : $g_{\perp} = 2,05$ et $g_{\parallel} = 2,23$

L'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor et correspondant à une prise de poids de 0,9% présente un signal R.P.E. semblable à celui de l'oxyde non traité. En revanche une absorption à champ nul apparaît, celle-ci est caractéristique de l'état supraconducteur. Pour le produit correspondant à $\Delta m/m = 2,6\%$, le spectre R.P.E. montre une disparition de l'absorption à champ nul, qui confirme la perte de la supraconductivité quand la phase T_F^* est fortement majoritaire. L'intensité du signal R.P.E. correspondant au Cu^{2+} localisé est supérieure à celle de la phase de départ. Enfin le produit obtenu après fluoration et caractérisé par $\Delta m/m = 4,7\%$ présente un signal intense pouvant être attribué à Cu^{3+} en configuration spin élevé ($g = 2,13$). Un signal comparable est en effet observé dans le cas des fluorures de cuivre trivalent de type elpasolite ou cryolite (Na_3CuF_6 et K_2NaCuF_6) où Cu^{3+} possède un environnement fluoré [69]. Un comportement similaire a été également signalé pour La_2CuO_4 traité sous fluor à $T_{F_2} = 230^\circ\text{C}$ et a été relié à l'apparition de l'oxyfluorure "X" lorsque la prise de poids atteint une valeur voisine de 5%. L'existence d'un tel signal dans le cas de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor pour $\Delta m/m = 4,7\%$ est donc également due à la formation de la phase "X", comme le montre l'analyse par diffraction des rayons X. Le spectre R.P.E. du produit fluoré ($\Delta m/m = 7\%$) présente de nouveau un signal anisotrope dont les paramètres R.P.E. sont $g_{\perp} = 2,08$ et $g_{\parallel} = 2,4$ (Fig.70). Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues pour Cu^{2+} dans CuF_2 . Le signal

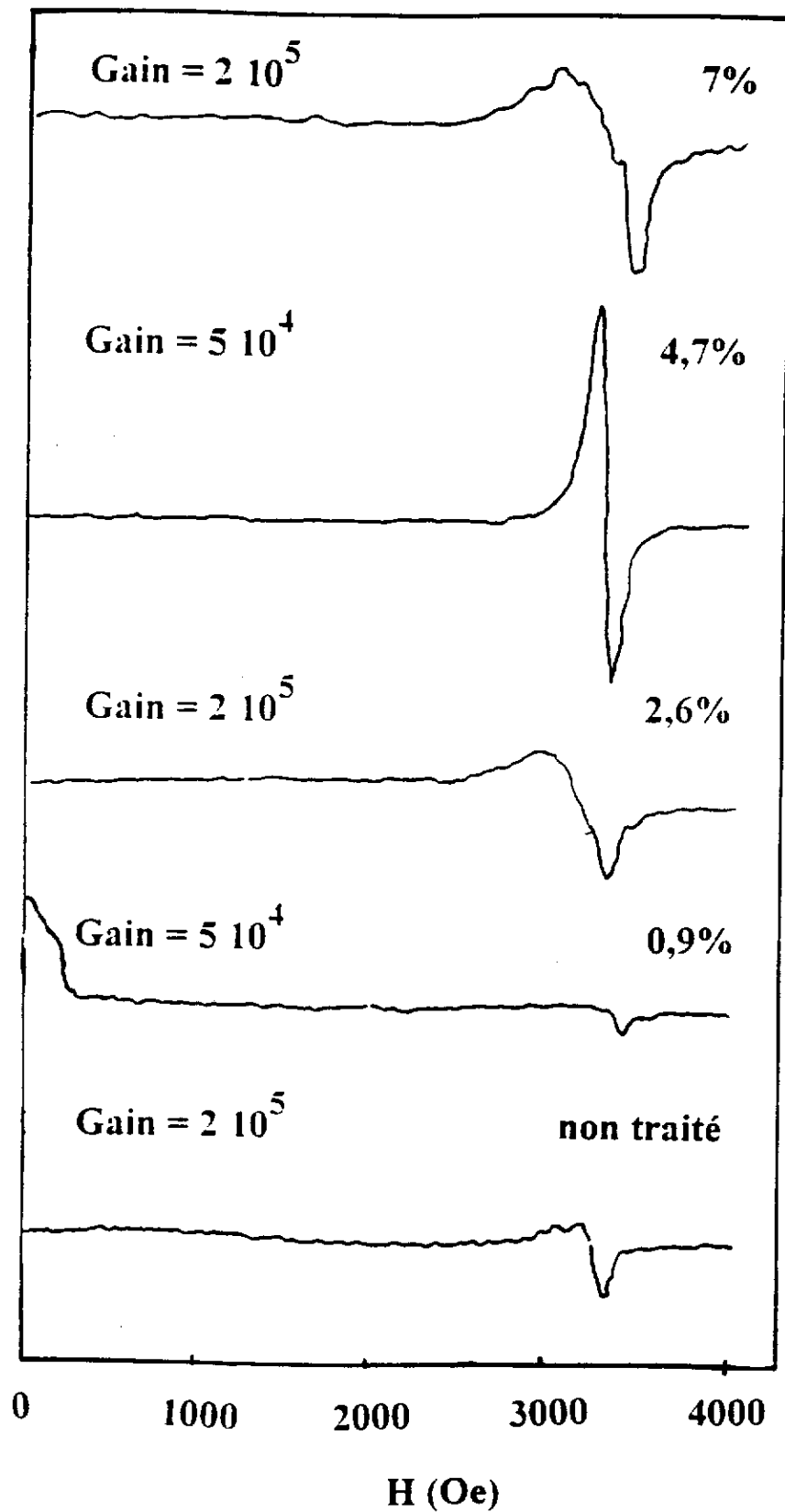


Fig.70 : Spectres R.P.E de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité et traité sous fluor pour diverses prises de poids.

isotrope relatif à Cu^{3+} en configuration spin élevé dans la phase "X" semble être masqué par la présence du signal anisotrope relatif au Cu^{2+} dans CuF_2 .

C-3- Oxyfluorure $T_{F_1}^*$ obtenu par traitement thermique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ fluoré

Le mélange de phases ($T_{O^*} + T_{F^*}$) obtenu après fluoration de cet oxyde a été recuit sous air. Les diagrammes de diffraction X mettent en évidence l'apparition d'une nouvelle phase $T_{F_1}^*$ oxyfluorée lorsque ce mélange est chauffé à des températures supérieures à 450°C (Fig.71). Pour les mélanges fortement fluorés ($\Delta m/m \geq 1,7\%$), des traces d'une phase de type LaOF apparaissent après ce traitement thermique.

La figure 72 montre l'évolution des paramètres cristallins de la phase $T_{F_1}^*$ obtenue après chauffage de divers produits fluorés, ceux-ci étant caractérisés par la prise de poids $\Delta m/m$. Le paramètre a de la phase $T_{F_1}^*$ croît pour $0,2\% \leq \Delta m/m \leq 2,6\%$ puis reste constant pour $2,6\% \leq \Delta m/m \leq 7\%$. En revanche, le paramètre c est inférieur à celui de l'oxyde non traité pour $\Delta m/m \leq 2,6\%$ (Fig.72). Cette évolution des paramètres cristallins est comparable à celle observée dans le système $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$, supraconducteur de type n où le fluor remplace partiellement l'oxygène entre les plans Nd-Nd. L'augmentation dans ce cas du paramètre a est liée à la réduction du Cu^{2+} en Cu^+ , qui s'accompagne d'un accroissement de la distance moyenne Cu-O.

Le traitement thermique du mélange obtenu après fluoration de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ permet donc de faire réagir les phases T_{O^*} et T_{F^*} et d'homogénéiser la distribution du fluor dans un produit monophasé, celui-ci étant la nouvelle phase oxyfluorée $T_{F_1}^*$. Ses paramètres cristallins laissent penser, par analogie aux propriétés structurales des oxyfluorures $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-y}\text{F}_y$, que le fluor se substitue à l'oxygène et conduit à la réduction du Cu^{3+} en Cu^{2+} , d'où l'augmentation du paramètre cristallin a.

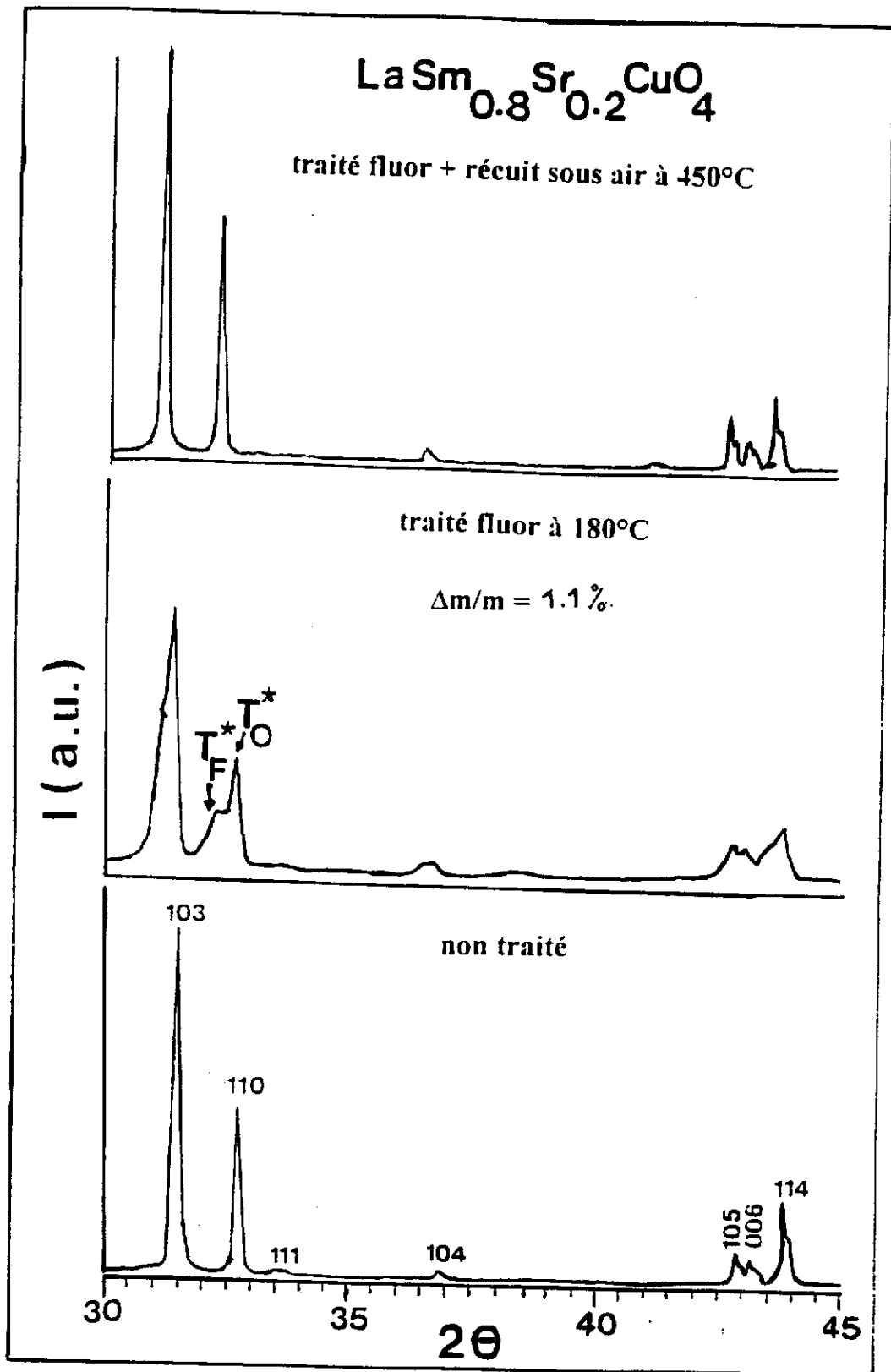


Fig.71 : Diagrammes diffraction X ($30^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) de l'oxyde $\text{LaSm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ non traité, traité sous fluor et traité puis recuit à 450°C.

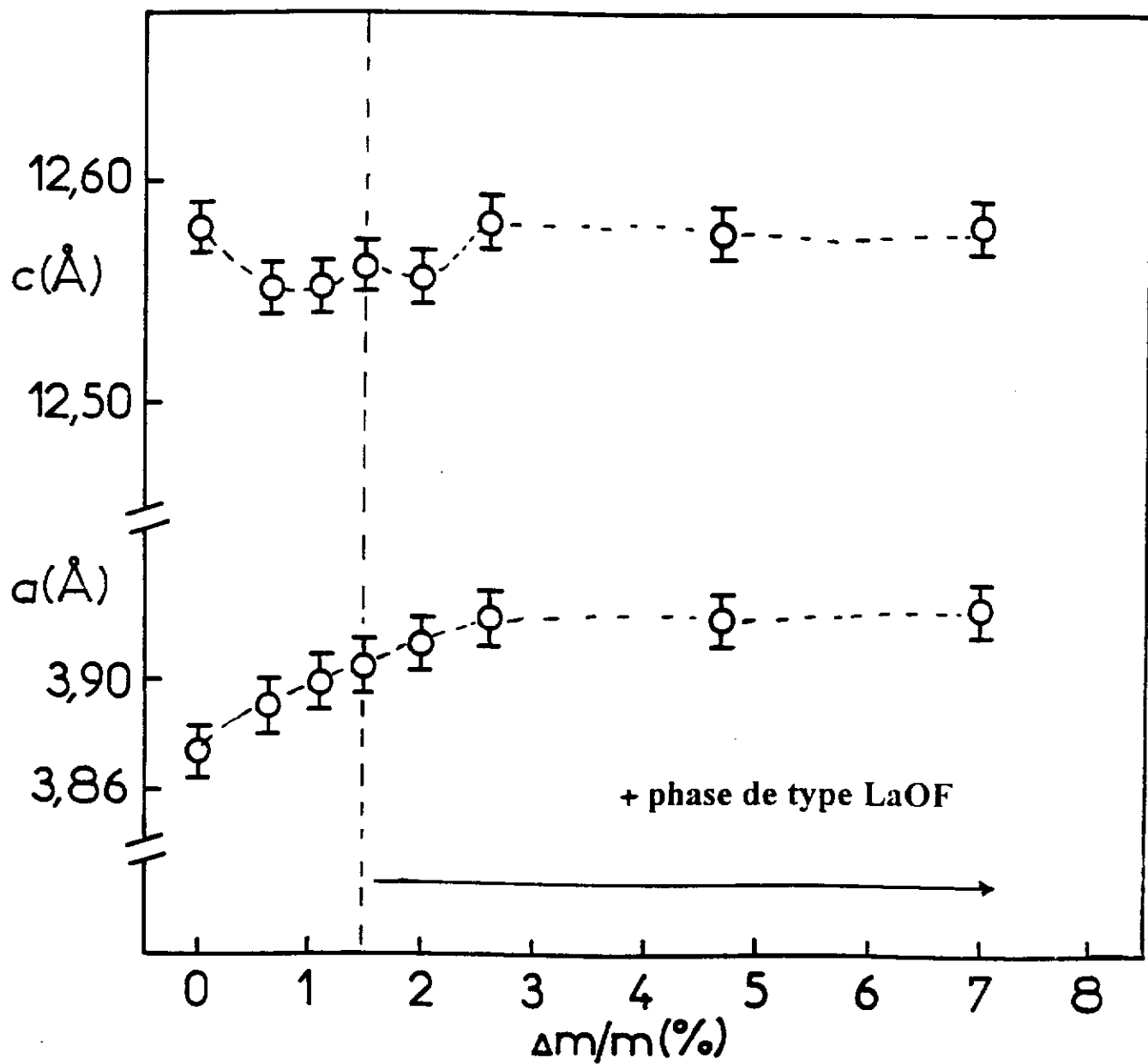


Fig.72 : Variation, en fonction de la prise de poids, des paramètres cristallins de l'oxyfluorure T*F₁.

Les analyses élémentaires effectuées sur l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor puis recuit à 450°C montrent que la phase $T_{F_1}^*$ contient un pourcentage conséquent de fluor (Tableau XXX).

	% La	% Sm	% Sr	% Cu	% O	% F
non traité	34,39	29,43	4,14	15,06	16,3	-
traité fluor	33,34	29,37	4,01	15,25	17,13	3,76
traité fluor et recuit à 450°C	33,33	28,83	4,04	15,23	15,85	3,13

Tableau XXX : Résultats des analyses élémentaires des oxydes $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité, traité fluor et traité fluor puis recuit à 450°C .

D'autre part, l'étude par spectroscopie d'électrons Auger réalisée sur un composé fluoré avant et après traitement thermique montre bien que ce dernier conduit à une distribution plus homogène du fluor (Fig.73). Toutefois ce traitement entraîne une perte de fluor comme l'indiquent les analyses élémentaires (Tableau XXX).

Il était intéressant à ce stade de la caractérisation de l'oxyfluorure $T_{F_1}^*$ de comparer ses propriétés structurales à celles de l'oxyde de départ. La variation thermique du profil de la réflexion (213) montre l'absence de transitions structurales dans tout le domaine de température étudié. A $T= 140\text{K}$, température de la transition

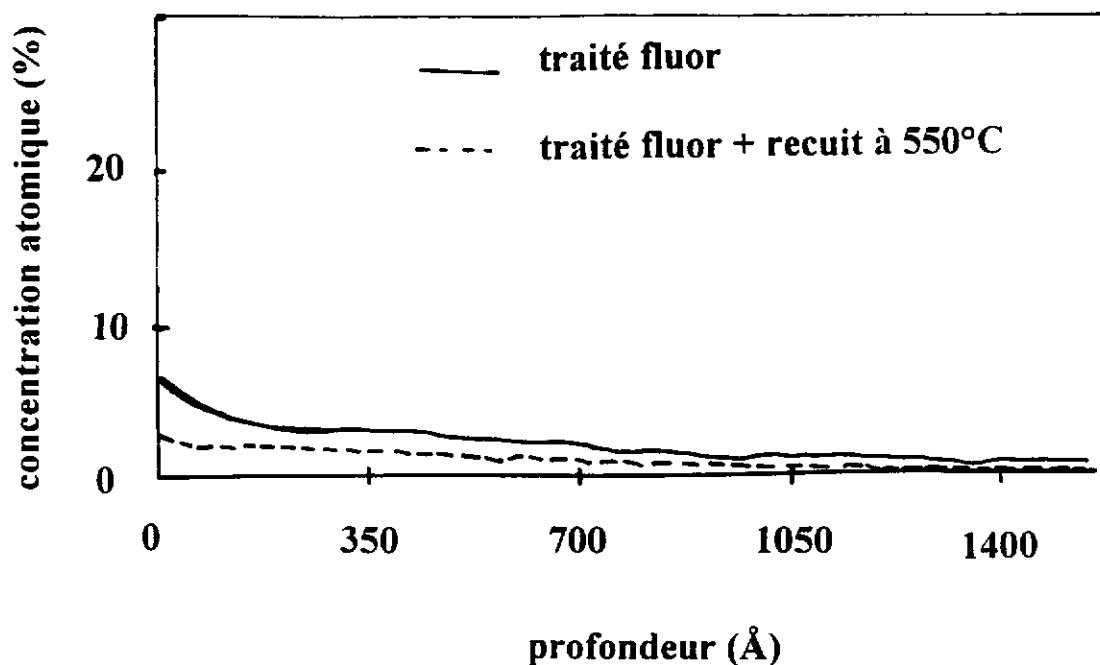


Fig.73 : Profils de concentration du fluor, en fonction de la profondeur, de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor et traité sous fluor puis recuit à 450°C.

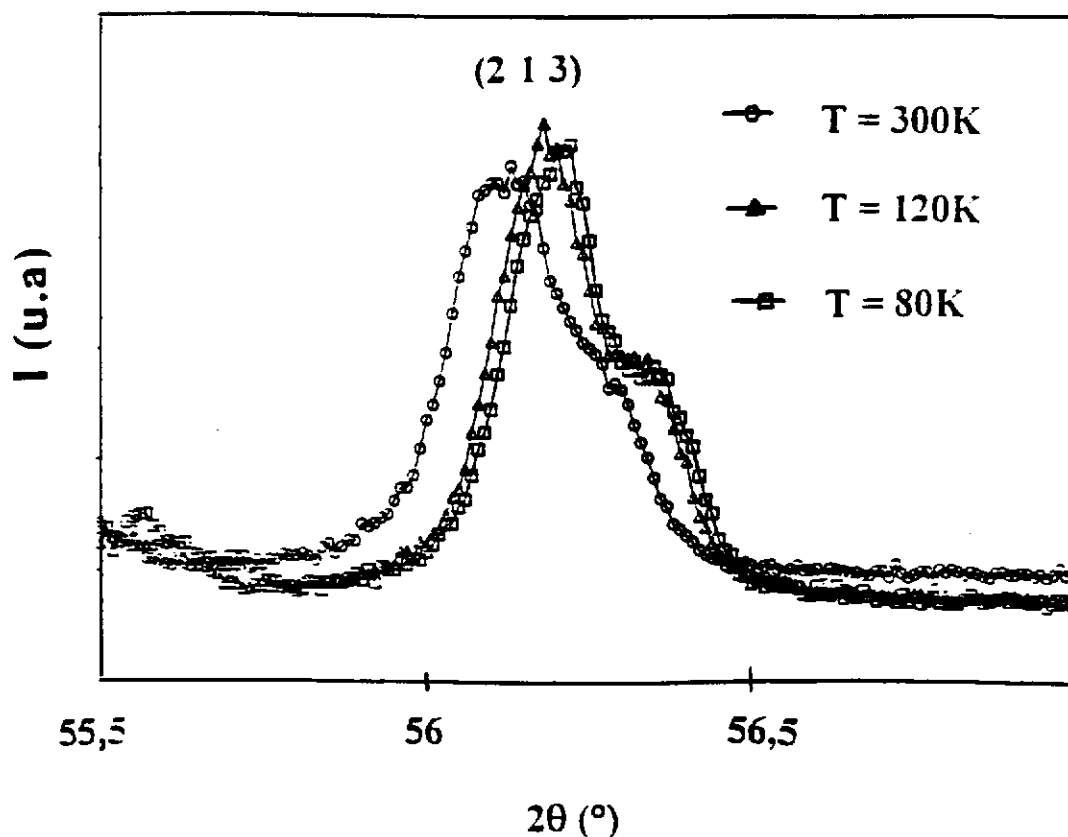


Fig.74 : Variation thermique du profil de la réflexion (2 1 3) de l'oxyfluorure T^*F_1 .

(MTO) \rightarrow (LTT) pour l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité, la phase de symétrie quadratique de l'oxyfluorure $T_{F_1}^*$ demeure stable (Fig.74). Pour $T = 80\text{K}$, le diagramme de diffraction est similaire à celui obtenu à $T = 300\text{K}$. Ces résultats suggèrent que les transitions structurales (HTT) \rightarrow (MTO) \rightarrow (LTT) sont bloquées par la présence du fluor dans l'oxyfluorure $T_{F_1}^*$.

Les clichés de diffraction électronique de l'oxyfluorure $T_{F_1}^*$, reportés à la figure 75, mettent en évidence la disparition des taches de surstructure observées dans le cas de l'oxyde non traité. Les réflexions caractéristiques de la surstructure située à $1/2 \vec{g}_{[110]^*}$ ont clairement disparu (cliché 1). En tournant autour de l'axe c^* , les taches de faible intensité relatives à la surstructure disparaissent également (clichés 2,3). En revanche, sur ces mêmes clichés, des taches satellites apparaissent autour des taches principales. Le vecteur de modulation caractéristique de ces taches, obtenu à partir du cliché de diffraction ayant pour axe de zone $[\bar{1} 1 0]$, peut s'exprimer par : $\vec{q}^* \cong 0,19 \vec{g}_{[\bar{1} 1 1]^*}$. L'existence d'une telle surstructure dans le cas de l'oxyfluorure $T_{F_1}^*$ est probablement corrélée à la présence du fluor dans la structure cristalline.

En ce qui concerne ses propriétés physiques, la variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyfluorure $T_{F_1}^*$ montre comme dans le cas de la phase $T_{F_1}^*$ l'absence d'un comportement supraconducteur (Fig.76).

D- Discussion sur les mécanismes de fluoration des oxydes de type T, T* et T'

Afin de comparer les mécanismes de fluoration des oxydes de type T, T* et T', une étude de fluoration par voie gazeuse des oxydes $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,05$) de type T' a été effectuée.

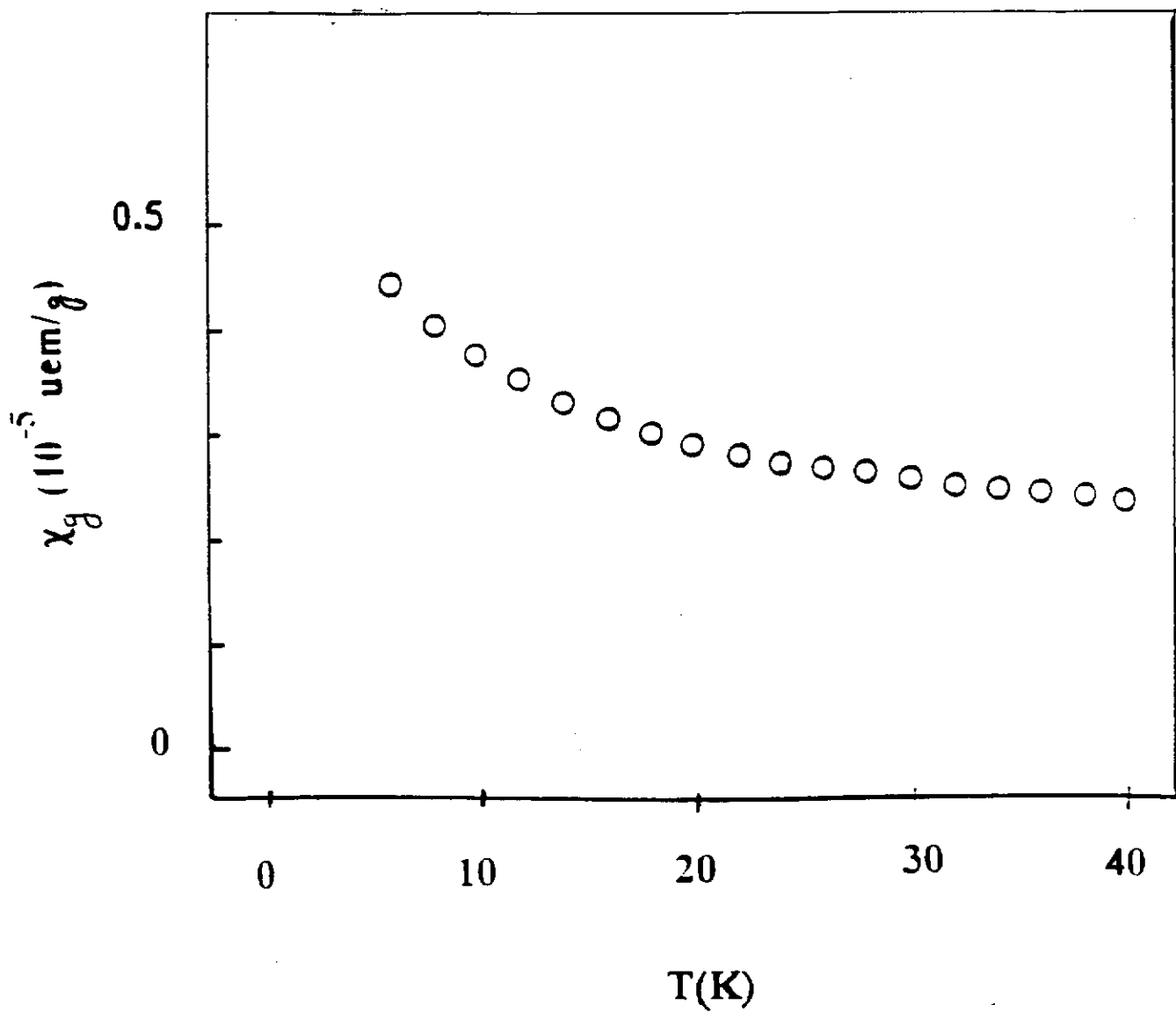


Fig.76 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyfluorure T^*F_1 .

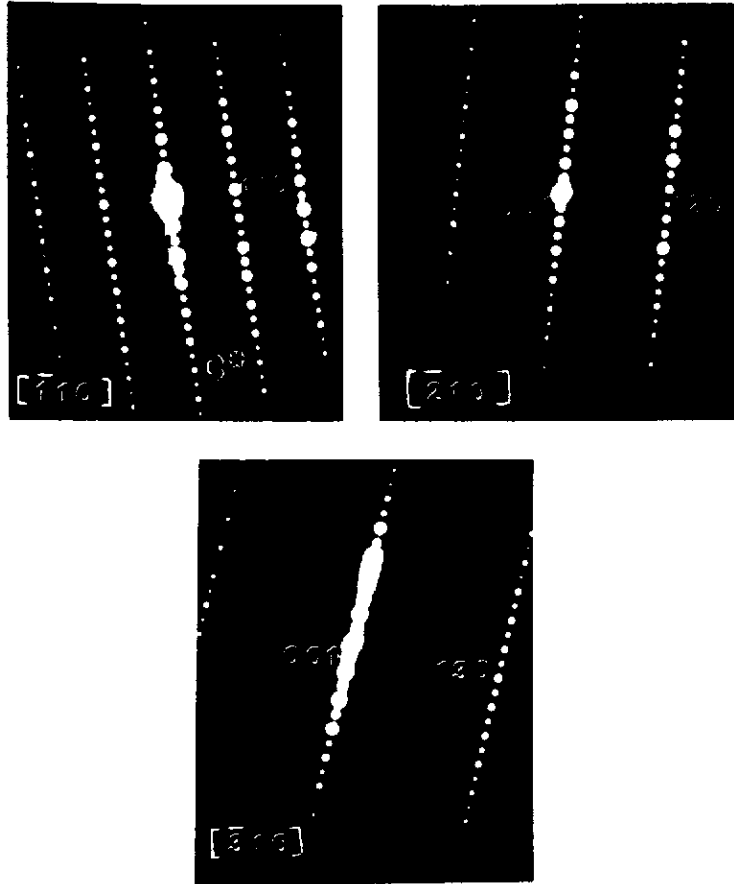


Fig.75 : Clichés de diffraction électronique de l'oxyfluorure T^*F_1 (correspondant aux axes de zones respectivement $[\bar{1}10]$, $[210]$, $[\bar{3}10]$).

La réactivité des ces oxydes vis à vis du fluor est indépendante de la composition. Pour une prise de poids voisine de 1%, la phase obtenue cristallise dans une structure de type T' identique à la phase de départ. Aucun changement des paramètres cristallins n'est observé après fluoration. Pour $1\% \leq \Delta m/m \leq 7\%$, l'analyse par diffraction X révèle la coexistence de la phase de départ avec deux phases de décomposition de type SmOF et SmF₃. Un traitement thermique du mélange obtenu après fluoration à T = 550°C conduit à une décomposition totale de la phase de départ en phase de type SmOF.

L'ensemble des résultats obtenus après fluoration par voie gazeuse des oxydes La_{2-x}Ba_xCuO₄ ($0 \leq x \leq 0,15$) de type T ou T/O, LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO₄ de type T* et Sm_{2-x}Sr_xCuO₄ de type T' mettent en évidence que les mécanismes de fluoration des phases de type T* et T' sont différents de ceux des phases de type T ou T/O.

En effet, la fluoration des phases de structure T ou T/O conduit à la formation d'oxyfluorures supraconducteurs (cas de La₂Cu(O,F)_{4,18}; T_c = 40K). L'étude des propriétés structurales de ces oxyfluorures montre que le traitement de fluoration permet l'insertion d'espèces anioniques dans le site interstitiel O4. Son taux d'occupation diminue quand le lanthane est remplacé par un cation plus volumineux tel que le strontium ou le baryum.

En revanche, la fluoration de l'oxyde LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO₄ de type T* conduit à l'obtention d'un mélange de deux phases de type T* : (T_O* + T_F*), dont les proportions dépendent de la prise de poids. La décomposition partielle de la phase de départ pour donner l'oxyfluorure T_F* permet de libérer de l'oxygène. Celui-ci oxyde la phase restante pour donner la phase suroxygénée T_O*. Les propriétés supraconductrices du mélange sont étroitement liées comme nous l'avons montré à la proportion de la phase T_O*. L'oxyfluorure T_F* est en revanche non supraconducteur. Il est aussi intéressant de noter qu'un traitement thermique du mélange (T_O* + T_F*) permet la stabilisation d'un nouvel oxyfluorure T_{F1}* non supraconducteur.

Par contre l'insertion du fluor par voie gazeuse dans les oxydes $\text{Sm}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ de type T' s'est avérée impossible, une décomposition de la phase de départ en oxyfluorures (SmOF) et fluorures (SmF_3) est observée.

CONCLUSIONS GENERALES

Les propriétés supraconductrices des cuprates de structure dérivant du type K_2NiF_4 sont gouvernées d'une part par la valence formelle du cuivre et d'autre part par les transitions structurales pouvant exister à basse température. L'objectif de ce travail était d'étudier l'influence des traitements de fluoration et de chloration sur les propriétés structurales et supraconductrices de quelques oxydes de structure de type T, T* ou T'.

Ainsi nous avons montré que le traitement thermique sous pression de fluor des oxydes $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ ($0 \leq x \leq 0,06$) de structure orthorhombique de type T/O ou (MTO) conduit à l'obtention d'oxyfluorures supraconducteurs. L'apparition de la supraconductivité est liée à une augmentation du taux de Cu^{3+} , due à une insertion d'espèces anioniques dans la structure cristalline.

La fluoration de l'oxyde non supraconducteur $La_{1,875}Ba_{0,125}CuO_4$, dont la perte de la supraconductivité est fortement corrélée à l'existence au voisinage de 60K de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT), permet de restaurer un comportement supraconducteur au-dessous de 32K. Pour $T > T_c$, le comportement électrique est de type métallique, avec la disparition de toutes les anomalies observées à la température de la transition structurale dans les propriétés de transport électrique et thermique. L'étude par diffraction des neutrons du produit fluoré montre une réduction du degré d'inclinaison des octaèdres (CuO_6), à la fois dans la phase orthorhombique (MTO) et quadratique (LTT). Si l'existence de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT) dans le cas de l'oxyde non traité est défavorable au recouvrement des états électroniques du cuivre et de l'oxygène, ce travail montre que la réduction après fluoration du basculement des octaèdres engendré par une telle transition permet d'augmenter le recouvrement et de restaurer la supraconductivité. Néanmoins des calculs de la structure des bandes sont nécessaires pour confirmer cette hypothèse. Une étude complémentaire par R.M.N du fluor est envisagée afin de localiser le fluor dans les phases correspondant à $x \geq 0,08$ et dont la concentration semble trop faible pour être affinée par diffraction neutronique.

L'étude du système $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,2$) révèle l'existence d'un domaine de composition de structure de type T ($0 \leq x \leq 0,3$) et T/O pour $x = 0,45$. L'apparition de la distorsion orthorhombique pour cette composition a été confirmée par diffraction X, absorption X et diffraction électronique. Dans ce même domaine de composition, une disparition progressive du comportement supraconducteur est observée quand x augmente. Ce résultat peut être corrélé à l'existence au voisinage de 140K de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT), mise en évidence lors de l'étude de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ par diffraction X en fonction de la température. D'autre part, pour $x = 0,8$, une phase de structure de type T* a été stabilisée. L'étude par diffraction et absorption X met en évidence une répartition préférentielle du lanthane et du samarium dans les sites respectivement de coordinence 9 et 8. En revanche, l'étude par diffraction électronique montre l'existence d'une surstructure due vraisemblablement à un basculement des pyramides (CuO_5). L'absence dans le cas de cet oxyde du comportement supraconducteur est aussi liée à la présence au voisinage de 80K de la transition structurale (MTO) \rightarrow (LTT).

Si les propriétés structurales, électriques et magnétiques des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) de type T ou T/O sont très peu affectées par le traitement sous fluor ou chlore, l'oxydation par chloration de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T* conduit à l'obtention d'un comportement supraconducteur au dessous de 35K. L'apparition de la supraconductivité s'accompagne d'une augmentation de la densité de porteurs mobiles, et d'une large réduction des transitions structurales de basse température observées pour l'oxyde non traité. L'étude par absorption X montre une augmentation du nombre d'atomes d'oxygène sur la première sphère de coordinence du lanthane ($d_{\text{La-O}} = 2,58\text{\AA}$). Ce résultat est en bon accord avec l'augmentation du paramètre cristallin c après traitement sous chlore. La croissance du nombre de voisins du lanthane entraîne une déformation du site du samarium (réduction de l'amplitude du pic centré à 20 eV, caractéristique d'un environnement régulier formé par 8 atomes d'oxygène). Une étude par diffraction neutronique est en cours pour confirmer ces résultats.

La fluoration de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ a permis de mettre en évidence l'apparition de deux phases isotypes $T^* : T_F^* + T_O^*$. La formation de l'oxyfluorure T_F^* par décomposition partielle de l'oxyde de départ s'accompagne de l'oxydation de la phase T_O^* grâce à l'oxygène libéré au cours de la décomposition. Le comportement supraconducteur du mélange obtenu est corrélé à la présence de la phase T_O^* . En absence de cette phase, le mélange perd ses propriétés supraconductrices. Un recuit du produit fluoré à des températures supérieures à 450°C permet la stabilisation d'un nouvel oxyfluorure de type T^* dont le paramètre c est inférieur à celui de la phase de départ. L'étude par diffraction électronique de cet oxyfluorure montre l'apparition d'une nouvelle surstructure incommensurable liée probablement à la présence du fluor. Des études complémentaires par diffraction neutronique et par R.M.N. du fluor sont nécessaires pour affiner sa structure et localiser le fluor.

Contrairement aux oxydes de type T ou T^* , la fluoration par voie gazeuse des oxydes de type T' conduit à une décomposition partielle ou totale du produit de départ en fluorures et oxyfluorures.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES

- [1] J.G. Bednorz et K.A. Muller
Z. Phys. B 64, 189 (1986).

- [2] J. Beille, R. Cabanel, C. Chaillout, B. Chevalier, G. Demazeau, F. Deslandes,
J. Etourneau, P. Lejay, C. Michel, J. Provost, B. Raveau, A. Suplice,
J.L. Tholence et R. Tournier
C.R. Acad. Sc. Paris, 304, 1097 (1987).

- [3] J.C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J.P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau,
M. Pouchard, J.B. Goodenough et J.S. Zhou
Physica C 202, 209 (1992).

- [4] B. Chevalier, A. Tressaud, B. Lépine, K. Amine, J.M. Dance, L. Lozano,
E. Hickey et J. Etourneau
Physica C 167, 97 (1990).

- [5] J.D. Axe, A.H. Mouden, D. Hohlwein, D.E. Cox, M.K. Mohanty,
A.R. Moudenbaugh et Y. Xu
Phys. Review Letters 62, 2751 (1989).

- [6] J. B. Goodenough et A. Manthiram
J. Sol. State Chem. 38, 115 (1990).

- [7] J. F. Bringley, S. Trail et B. A. Scott
J. Sol. State Chem. 86, 310 (1990).

- [8] D. M. Deleevw, C. A .H. Mutsares, G. P. Geelen et C. A. Langeris
J. Sol. State Chem. 80, 276 (1989).

- [9] P. Ganguly et C. N. R. Rao
J. Sol. State Chem. 53, 193 (1984).
- [10] J. M. Lango et P. M. Raccah
J. Sol. State Chem. 6, 526 (1973).
- [11] N. Kimizika, E. Takayama et S. Horiuchi
J. Sol. State Chem. 42, 322 (1982).
- [12] Y. Tokura, H. Takagi et S. Uchida
Nature (London) 337, 347 (1989).
- [13] J. T. Market, E. A. Early, T. Bjronholm, S. Ghamaty, B.W. Lee, J.J. Neumere,
R.D. Price, C.L. Seaman et M.B. Maple
Physica C 158, 178 (1989).
- [14] A.C.W.P. James, S.M. Zahurak et D.W. Murphy
Nature (London) 338, 240 (1989).
- [15] A. Tighezza, J.L. Rehspringer, J.P.Kappler et M. Drillon
Solid State Comm. 86, 59 (1993).
- [16] S-W. Cheong, Z. Fisk, J.D. Thompson et R.B. Schawrz
Physica C 159, 407 (1989).
- [17] F. Izimi, E. Takayama-Muromachi, A. Fuju-Mori, T. Kamiyama, H. Asano,
J. Akimitsu et H. Sawa
Physica C 158, 440 (1989).
- [18] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, M. Kobayashi et K. Kato
Physica C 158, 449 (1989).

- [19] J.B. Torrance, A. Bezing, A.I. Nazzal, T.C. Huang, S.S.P. Parkin, D.T. Keane, S.J. Laplaca, P.M. Hornand et G.A. Held
Phys. Review B 40, 8872 (1989).
- [20] A.R. Moodenbaugh, R.L. Sabatini, Y. Xu, J. Ochaband et J.G. Huber
Physica C 198, 103 (1989).
- [21] J.T. Market, C.L. Seaman, H. Zhou et M.B. Maple
Solid State Comm. 66, 387 (1988).
- [22] M.F. Hundley, J.D. Thompson, S-W. Scheong, Z. Fisk, R.B. Shwarz et J.E. Schirber
Phys. Review B 40, 5251 (1989).
- [23] K.S. Aleksandrov, L.S. Emelyanova, S.V. Misyul et I.T. Koka
Solid State Comm. 53, 835 (1985).
- [24] M. Couzi
J. Phys. I, 743 (1991).
- [25] Y. Ishibashi et I. Suzuki
J. Phys. Soc. Jap 53, 903 (1984).
- [26] Y. Maeno, N. Kakehi, M. Kato et T. Fujita
Phys. Review B 44, 7753 (1991).
- [27] M.K. Crawford, R.L. Harlow, E.M. Macarron, W.E. Farneth, J.D. Axe, H. Chu et Q. Huang
Phys. Review B 44, 7749 (1991).

- [28] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, S. Pei, D.G. Heinks, L. Soderholm, B. Morisen, J.E. Schriber, E.L. Venturini et D.S. Ginley
Phys. Review B 38, 11337 (1988).
- [29] S-W. Cheong, J.D. Thompson et Z. Fisk
Physica C 158, 109 (1989).
- [30] G. Radaelli, J.D. Jorgensen, A.J. Schultz, B.A. Hunter, J.L. Wagner, F.C. Chou et D.C Johnston
Phys. Review B 48, 499 (1993).
- [31] E. Takayama-Muromachi et A. Navrotsky
Physica C 218, 164 (1993).
- [32] A. Tressaud, C. Robin-Brisson, B. Chevalier, L.Lozano et J. Etourneau
Physica C 177, 330 (1991).
- [33] C. Chaillout, S-W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio, B. Morisen et J.E. Schriber
Physica C 158, 183 (1989).
- [34] J.E. Schriber, B. Morisen, R.M. Merrill, P.F. Hlava, E.L. Venturini, J.F. Kwak, P.L. Nigrey, R.J. Baughman et D.S. Ginley
Physica C 152, 121 (1988).
- [35] J. Zhou, S.Sinha et J.B. Goodenough
Phys. Review B 39, 331 (1989).
- [36] J.B. Goodenough, J.S. Zhou et K. Allen
J. Mater. Chem. 1(5), 715 (1991).

- [37] C. Brisson, A. Tressaud, B. Chevalier, J. Etourneau, J.B. Goodenough, M.H. Tuilier et J.L. Soubeyrou
J. Alloys Comp. 198, 133 (1993).
- [38] C. Brisson,
Thèse de docteur d'Université de Bordeaux I (n°959) 1993.
- [39] B. Lépine,
Thèse de docteur d'Université de Bordeaux I (n°552) 1990
- [40] C. Robin-Brisson, A. Tressaud, B. Chevalier, E. Ben Salem, J. Hejtmanek, J. Etourneau, M. Cassart et J.P. Issi
J. Alloys Comp. 188, 69 (1993).
- [41] M.H. Tuilier, B. Chevalier, A. Tressaud, C. Brisson, J.L. Soubeyrou et J. Etourneau
Physica C 200, 113 (1992).
- [42] B. Chevalier, A. Tressaud, P. Caracino, C. Robin et J. Etourneau
Physica C 175, 435 (1991).
- [43] M. Cassart, E. Grevei, J.P. Issi, J. Hejtmanek, C. Robin-Brisson, E. Ben Salem, B. Chevalier, A. Tressaud et J. Etourneau
J. Alloys comp. 195, 335 (1993).
- [44] M.E. Lopez-Morales et P.M. Grant
J. Sol. State Chem. 85, 159 (1990).
- [45] J. Sugiyama, Y. Ojima, T. Takata, K. Sakuyama et H. Yamauchi
Physica C 173, 103 (1991).

- [46] A. Krol, Y.L. Soo, Z.H. Hing, S. Huang, Y.H. Kao, G.C. Smith, K. Lee, A.C.W.P. James et D.W. Murphy
Phys. Review B 46, 443 (1992).
- [47] S. Katano, J.A. Fernandez-Baca, S. Funahashi, N. Môri, Y. Ueda et K.Koga
Physica C 214, 64 (1993).
- [48] N. Momono, M. Ido, M. Oda, N. Yamada, A. Onedera, Y. Okajima et K. Yamaya
Physica C 183, 241 (1991).
- [49] M. Sera, Y. Ando, S. Kondoh, K. Fukuda, M. Sato, I. Watanabe, S. Nakashima et K. Kumagai
J. Sol. State Com. 69, 693 (1989).
- [50] N. Yamada, M. Ido, Y. Okajima, et K. Yamaya
J. Sol. State Comm. 70, 693 (1989).
- [51] S. Katano, S. Funahashi, N. Môri, Y. Ueda et J.A. Fernandez-Baca
Phys. Review B 48, 6569 (1993).
- [52] W.J. Liverman et J.G. Huber
Phys. Review B 45, 4897 (1992).
- [53] N. Yamada et M. Ido
Physica C 203, 240 (1992).
- [54] A.H. Moudden, F. Moussa, L. Vosliu-Doloc et P. Golez
J. Alloys Comp. 195, 603 (1993).

- [55] Y. Koike, T. Kawaguchi, N. Watanabe, T. Noji et Y. Saito
J. Sol. State Comm. 79, 155 (1993).
- [56] Y. Maeno, A. Odagawa, T. Suzuki et T. Fujita
Physica C 173, 322 (1991).
- [57] E. Takayama-Muromachi, F. Izimi et T. Kamiyama
Physica C 215, 329 (1993).
- [58] R. D. Shannon et C.T. Prewitt
Acta Cryst. , B 25, 925 (1969).
- [59] M. Sera, S. Shamato, M. Sato, I. Watanabe, S. Nakashima et K. Kumagai
Solid State Comm. 74, 951 (1990).
- [60] J. Rodriguez - Carvajal
Collected Abst. Powder Diffr. Meeting, (France), 127 (1990)
- [61] S.J. Billinge, G.H. Kwei, A.C. Lawson, J.D. Thompson et H. Takagi
Phys. Review Letters 71, 1903 (1993).
- [62] F. Weill, B. Chevalier, M. Chambon, A. Tressaud, B. Darriet, J. Etourneau et
G. Van Tendeloo
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. t.30, 1095 (1993).
- [63] X-ray Absorption. Principles, Techniques, Applications of EXAFS, XANES,
SEXAFS, Edit by D. Koningsberger and R. Prins, J.Wiley Chemical Analysis
NY (1988).
- [64] Z. Y. Wu, M. Benfatto et C.R Natoli
Phys. Review B 45, 531 (1992).

- [65] Z. Tan, J.L. Budnick, S. Luo, W.Q. Chen, S-W. Cheong, A.S. Cooper, P.C. Candfield et Z. Fisk
Phys. Review B 44, 7008 (1991).
- [66] P. Bordet, S-W. Cheong, Z. Fisk, T. Fournier, J.L. Hodeau, M. Marezio, A. Santoro et A. Varela
Physica C 171, 468 (1990).
- [67] Y. Takura, H. Takagi, H. Watabe, H. Matsubara, S. Uchida, K. Hiraga, T. Oku T. Mochiku et H. Asano
Phys. Review B 40, 2578 (1989).
- [68] P. Lightfoot, S. Pei, J.D. Jorgensen, X.X. Tang, A. Manthiram et J. B. Goodenough
Physica C 169, 15 (1990).
- [69] J.M. Dance, J. Grannec et A. Tressaud
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. t.25, 621 (1988).

ANNEXES

A- Méthodes de préparation

A-1- Synthèse des oxydes

Tous les oxydes étudiés au cours de ce travail : $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$) et $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 1,2$) ont été obtenus par réactions à l'état solide mettant en jeu des mélanges stoechiométriques d'oxydes (La_2O_3 , Sm_2O_3 , CuO) et de carbonates (BaCO_3 , SrCO_3). Les produits de départ finement mélangés sont chauffés dans un four à effet Joule dans des nacelles d'alumine. Les différents traitements thermiques nécessaires à la synthèse et au recuit de ces oxydes sont résumés au Tableau XXXI. Dans tous les cas le dernier traitement a été suivi par un refroidissement lent.

Oxydes	Synthèse (température, atmosphère et durée)	Recuit
$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$	950°C, air, 2×24h	1050°C, O ₂ , 2×24h
$\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$	950°C, air, 2×24h	1150°C, O ₂ , 2×24h

Tableau XXXI : Conditions opératoires pour la synthèse et le recuit des oxydes étudiés dans ce travail.

A-2- Technique de fluoration et de chloration

La fluoration des oxydes étudiés a été effectuée suivant une méthode mise au point au laboratoire. L'appareillage utilisé est représenté à la figure 77 . Un réservoir rempli à une pression de 2 ou 3 bar permet d'isoler la réserve principale de fluor du montage et de diluer si nécessaire ce gaz dans l'azote. Le réacteur est un tube en nickel comportant un enroulement chauffant. La température est contrôlée par un

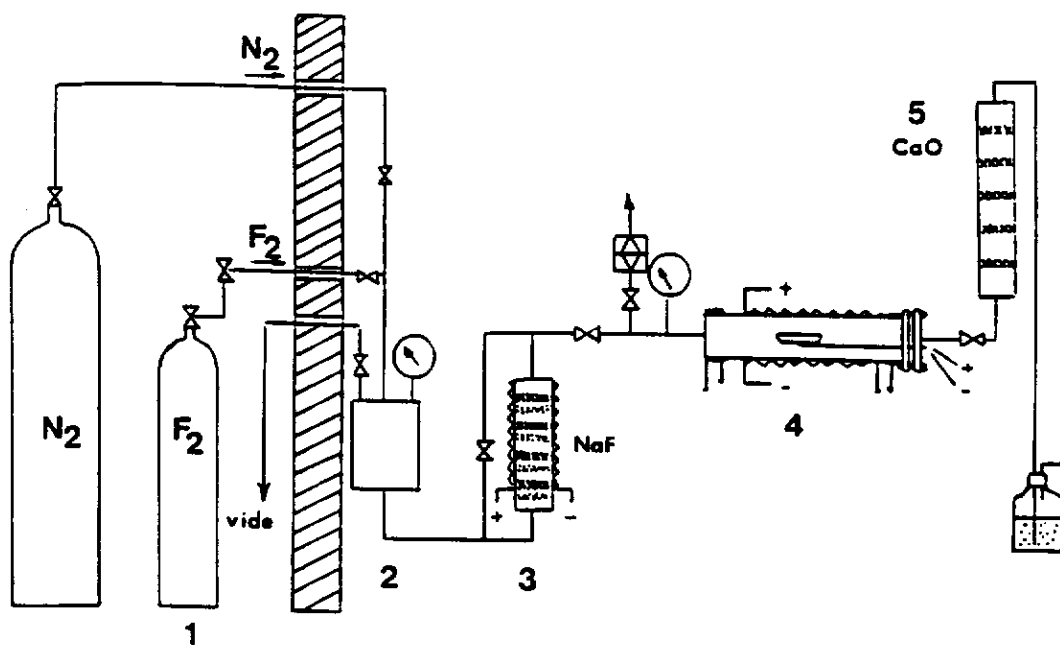


Fig.77 : Unité horizontale de fluoration (1 : réserve principale de fluor, 2 : réservoir secondaire, 3 : capteur HF, 4 : réacteur, 5 : capteur de fluor résiduel).

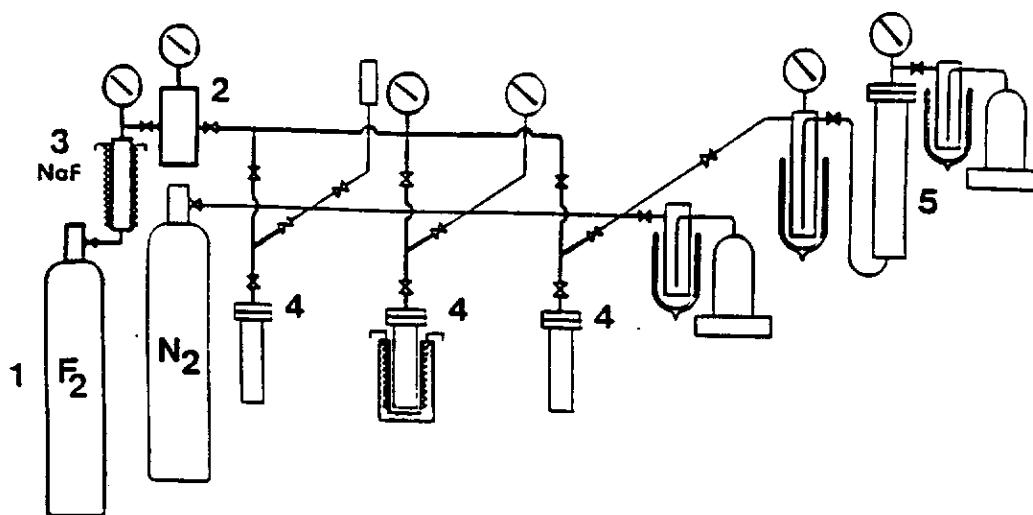


Fig.78 : Unité de fluoration ou de chloration sous pression (1 : réserve principale de fluor, 2 : réservoir secondaire, 3 : capteur HF, 4 : réacteur, 5 : capteur de fluor résiduel).

thermocouple situé à l'intérieur du tube, juste au dessous de l'échantillon qui est placé dans une nacelle en nickel. Le fluor résiduel est détruit dans une colonne contenant de l'oxyde de calcium. Avant chaque fluoration, le réacteur est dégazé puis rempli de fluor pur ou dilué à une pression d'environ 1,3 bar. L'atmosphère est ensuite renouvelée plusieurs fois.

Les réactions de fluoration et de chloration nécessitant une pression de fluor et de chlore plus élevée ont été réalisées à l'aide d'un deuxième appareillage (Fig. 78). Le principe du traitement est en revanche le même que celui décrit précédemment.

B- Analyses structurales

B-1- Analyse par diffraction X et des neutrons

B-1-a- Appareillage

B-1-a-1- Diffraction X

Les diagrammes de diffraction X sur poudre ont été enregistrés en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ sur 4 types d'appareils :

- diffractomètre X à compteur (Philips type PW 1050) pour identifier les phases formées et contrôler leur pureté.
- une chambre Guinier possédant une meilleure résolution que le premier. Il a été utilisé pour la détermination des paramètres cristallins avec usage du silicium comme étalon interne.
- une chambre Guinier-Simon pour étudier en fonction de la température (30°C - 600°C) les propriétés structurales des oxydes considérés. La montée et la descente en température s'effectuant respectivement à 30°C/h et 60°C/h.
- diffractomètre (Philips type PW 1380) équipé d'un cryostat qui permet

d'effectuer des enregistrements entre 300K et 80K. Pour les mesures entre 10K et 300K, les diagrammes ont été enregistrés à l'école centrale de Paris en collaboration avec J.M. Kiat.

Les affinements par la méthode de Rietveld ont été réalisés à partir de diagrammes enregistrés dans un domaine angulaire $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ en utilisant le premier type de diffractomètre X. Les enregistrements ont été effectués en mode pas à pas de $0,02^\circ$, avec un temps d'acquisition de 40s/pas. Pour les dernières couches diffractantes, l'échantillon est finement broyé et saupoudré à l'aide d'un tamis ($\leq 25\mu\text{m}$) dans le but d'éviter les orientations préférentielles.

B-1-a-2- Diffraction des neutrons

Les diagrammes de diffraction neutroniques ont été enregistrés au Laboratoire de Léon Brillouin (C.E. A. Saclay) sur un diffractomètre à multicompteur pour poudres à haute résolution de type 3T.2 en collaboration avec T. Roisnel.

L'énergie incidente des neutrons thermiques est sélectionnée grâce à un cristal en germanium orienté selon le plan (3 3 5) ($\lambda = 1,2266$). Les 20 détecteurs à l'hélium sont espacés de 3° et se déplacent avec un pas de $0,02^\circ$.

B-1-b- La méthode de Rietveld appliqué à la diffraction X et des neutrons

Cette méthode permet d'affiner la structure cristalline d'échantillons polycristallins à partir de leur diagramme de diffraction X ou de diffraction neutronique en minimisant, par la méthode des moindres carrés, la fonction suivante :

$$M = \sum_i w_i (y_{i(\text{calc.})} - y_{i(\text{obs.})})^2$$

dans laquelle :

- w_i est le poids statistique de chaque réflexion
- y_i (obs.) est l'intensité observée pour l'angle $2\theta_i$
- y_i (calc.) est l'intensité calculée pour l'angle $2\theta_i$ à partir de l'expression :

$$y_{i(\text{calc.})} = K \sum_j J_j LP_j |F_j|^2 \Omega(2\theta, j) + B_i$$

pour laquelle on tient compte de l'ensemble des réflexions (j) qui peuvent contribuer à l'intensité de diffraction pour l'angle $2\theta_i$.

- K facteur d'échelle
- J_j facteur de multiplicité de la réflexion j
- LP_j facteur de Lorentz-polarisation
- $|F_j|$ facteur de structure.
- $\Omega(2\theta_{i,j})$ fonction de profil de la réflexion j
- B_i intensité du fond continu pour l'angle $2\theta_i$.

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

- paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupation et facteurs d'agitation thermique).
- des paramètres de profil de raies :
 - η de la fonction de profil de raies du type pseudo-Voigt : $\Omega = \eta L + (1-\eta)G$
 - u, v, w , coefficients de la loi de variation de la largeur à mi-hauteur (H_j) en fonction de l'angle (θ_i) d'après Caglioti : $H_j^2 = utg^2(\theta_i) + vtg(\theta_i) + w$.
 - coefficient d'asymétrie des pics.
- des paramètres relatifs au fond continu.

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

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

$$R_{wp} = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{i(\text{calc.})} - y_{i(\text{obs.})})^2}{\sum_i w_i |y_{i(\text{obs.})}|^2}}$$

- le résidu du diagramme :

$$R_p = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_{i(\text{calc.})} - y_{i(\text{obs.})}|^2}{\sum_i y_{i(\text{obs.})}}}$$

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

$$R_I = 100 \times \frac{\sum_i |I_{j(\text{obs.})} - I_{j(\text{calc.})}|}{\sum_i |I_{j(\text{obs.})}|}$$

Le logiciel de calcul utilisé est le programme Fullprof de Rodriguez-Carvajal [59].

B-2- Microscopie électronique à transmission (T.E.M.)

B-2-a- Appareillage

L'étude par microscopie électronique à transmission a été réalisée en collaboration avec F. Weill. Celle-ci a été menée à l'aide d'un appareil de type JEOL 2000 FX équipé d'un porte échantillon à double inclinaison pouvant être refroidi à une

température proche de celle de l'azote liquide. L'échantillon sous forme d'une poudre finement broyée est mis en suspension dans l'alcool, dont une goutte est déposée sur la membrane en carbone d'une grille de cuivre.

B-2-b- Détermination des mailles cristallines par diffraction électronique

Nous rappelons que le phénomène de diffraction associe une réflexion à chaque famille de plans (h k l) caractérisée par leur équidistance $d_{h,k,l}$. La diffraction se produit quand un noeud du réseau réciproque coupe la sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$.

En diffraction électronique, le rayon de la sphère d'Ewald est très grand par rapport aux dimensions du réseau réciproque. Le facteur de forme, fonction de l'épaisseur du cristal transforme les noeuds du réseau réciproque en bâtonnets lorsqu'un plan du réseau réciproque est tangent à la sphère d'Ewald. Ces deux effets expliquent que le diagramme de diffraction électronique soit la représentation d'un plan réciproque. C'est ainsi qu'on a la relation suivante:

$$1/d_{hkl} = |g| / K$$

où K étant la constante du microscope mesuré sur un matériau étalon

L'indexation des clichés de diffraction électronique se fait de la manière suivante :

- détermination des distances $|g|$ les plus courtes dans le réseau réciproque et proposition d'une indexation sur la base des données de diffraction X.
- reconstruction du réseau réciproque et confirmation des autres indexations par la mesure des distances $|g|$.
- confirmation après le calcul des angles entre les familles des plans réticulaires

d'une part et entre les axes de zone d'autre part.

La détermination d'une maille cristalline peut se faire de la façon suivante :

- détermination de 3 vecteurs de plus petit module qui décrivent une base dans le réseau réciproque.
- si possible, détermination d'une maille multiple plus symétrique que la précédente.
- détermination des extinctions systématiques et du mode réseau de Bravais.

B-3- La spectroscopie EXAFS

Les études par spectroscopie EXAFS ont été réalisées en collaboration avec A. Demourgues au laboratoire de Daresbury (Angleterre). Le faisceau monochromatique de rayon X est obtenu par double réflexion sur le plan (1 1 1) d'un cristal de silicium. Les spectres d'absorption ont été enregistrés en transmission. Pour affiner les spectres EXAFS, nous avons utilisé le programme EXCURV développé au laboratoire de Daresbury.

L' EXAFS (Extended X-ray Fine Structure) est basée sur l'étude de la structure fine des oscillations apparaissant sur plusieurs centaines d'électron-volts au-delà du seuil d'absorption d'un élément donné. Le signal EXAFS extrait du spectre d'absorption permet par l'intermédiaire d'un formalisme mathématique utilisant la transformé de Fourier, d'obtenir une fonction de distribution radiale autour de l'atome excité et d'en déduire par conséquent des informations structurales sur son environnement local (nombre de proches voisins et leurs distances à l'atome excité).

Les informations sur l'environnement atomique de l'ion sondé sont extraite à partir de l'évolution de son coefficient d'absorption linéaire μ :

$$\mu(E) = [1/x] \log [I_0(E) / I(E)]$$

où x étant l'épaisseur de l'échantillon analysé, $I_0(E)$ l'intensité du faisceau incident de photons X d'énergie E et $I(E)$ l'intensité du faisceau transmis.

En effet au-delà du seuil d'absorption, le coefficient $\mu(E)$ présente des oscillations contenant les informations structurales. Celles-ci sont obtenues du spectre de $\mu(E)$ de la manière suivante :

$$\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / \mu_0(E)$$

où $\chi(E)$ est le signal EXAFS et $\mu_0(E)$ le coefficient d'absorption atomique relatif uniquement aux couches électroniques correspondant au seuil considéré.

Les oscillations EXAFS ont pour origine physique le phénomène suivant : lorsque l'énergie des photons X est supérieure à l'énergie du seuil d'absorption, il existe une probabilité qu'un photon X soit absorbé par un électron des couches atomiques considérées (il y a alors émission d'un photoélectron par l'atome absorbeur). Cette probabilité d'absorption dépend non seulement de l'état initial de l'électron mais aussi de son état final. L'onde électromagnétique associée au photoélectron est réfléchiée par les atomes proches voisins de l'atome absorbeur. L'état final de l'électron sera alors décrit par la somme de l'onde quittant l'atome absorbeur et toutes celles y retournant. C'est l'interférence constructive et destructive entre ces ondes incidentes et retrodiffusées qui conduit à une variation sinusoïdale de μ en fonction de E . Le modèle théorique classique conduit à la formule suivante :

$$\chi(k) = - \sum [N_i / (k R_i^2)] \times F_i(k) e^{-(R_i \Gamma / k)} e^{-(2\sigma_i^2 k^2)} \sin[2kR_i + \Phi_i(k)]$$

où k est le module du vecteur d'onde du photoélectron, d'énergie $(E - W) = \hbar^2 k^2 / 2m$

$\chi(k)$ est donc la somme des fonctions sinusoïdales en k dont :

- l'amplitude dépend de $F_i(k)$: amplitude de retrodiffusion; de N_i le nombre d'atomes retrodiffuseurs dans la $i^{\text{ème}}$ couche de voisins; de R_i : leurs distances à l'atome absorbeur; de σ_i qui exprime les fluctuations de R_i autour de la valeur moyenne et du libre parcours moyen du photoélectron qui est approché par une loi en Γ/k (Γ paramètre ajustable).
- la fréquence est proportionnelle à R_i et le déphasage est représenté par $\Phi_i(k)$, le déphasage total entre l'onde incidente et l'onde retrodiffusée.

Les phases et les amplitudes utilisées lors de nos affinements ont été extraites des composés de référence La_2CuO_4 et Sm_2CuO_4 . Tous les spectres d'absorption ont été normalisés par rapport au saut du seuil et les spectres EXAFS ont été obtenus après avoir soustrait un polynôme de degré 3 interpolant la partie du spectre après le seuil. La transformée de Fourier du signal EXAFS qui donne la distribution radiale autour de l'absorbeur a été ensuite obtenue en utilisant une fenêtre gaussienne s'étendant de $k_{\text{min}} = 3\text{\AA}^{-1}$ à $k_{\text{max}} = 10\text{\AA}^{-1}$ (les spectres n'étant pas exploitables au-delà de cette limite en raison de la présence du seuil L_{II}). Le filtrage inverse a été effectué en isolant plusieurs pics correspondant aux couches des premiers voisins (R-O et R-Cu). Les paramètres qui ont été affinés sont les distances radiales R_i (R-O, R-Cu et R-R) ainsi que les facteurs de Debye-Waller ($2\sigma_i^2$) qui tiennent compte des fluctuations de distances (thermiques ou statiques) dans le cadre de l'approximation gaussienne. Pour les composés de référence La_2CuO_4 et Sm_2CuO_4 , le décalage d'origine ΔE_0 a été affiné. Par la suite nous avons utilisé la même origine d'énergie pour tous les composés étudiés.

C- Analyses chimiques :

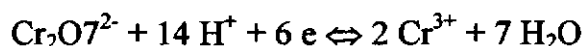
C-1- Dosage chimique du taux de Cu^{3+} par le sel de Mohr

Le degré d'oxydation moyen du cuivre a été déterminé par dosage chimique par le sel de Mohr. Le taux de Cu^{3+} a été évalué en tenant compte de l'écart par rapport à 2 du degré d'oxydation global.

Le principe du dosage s'appuie sur l'oxydation des ions ferreux contenus dans la solution de sel de Mohr $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$ par les espèces Cu^{3+} du composé à doser :



Les ions ferreux n'ayant pas réagi sont ensuite dosés par les ions bichromates :



Cependant le point critique du dosage réside dans la dissolution du matériau à doser. Un milieu trop acide favorise en effet l'oxydation de l'eau par les espèces Cu^{3+} . Une dissolution lente avec une ébullition légère est préconisée pour limiter l'oxydation compétitive de l'eau. De plus les ions Fe^{2+} ont tendance à s'oxyder lentement en milieu acide chaud en Fe^{3+} en présence d'ions Cu^{3+} . Il est important par conséquent d'ajouter du CuSO_4 lors du dosage de la solution témoin. Dans des telles conditions, cette méthode présente une bonne fiabilité.

C-2- Analyses élémentaires

Celle-ci a été effectuée au Service Central d'Analyse du CNRS (Lyon). Les éléments métalliques ont été dosés par spectroscopie d'absorption et le fluor à l'aide

d'électrodes spécifiques. La teneur en oxygène a été déterminée après pyrolyse à 3000°C.

C-3- Analyse par spectroscopie d'électrons Auger

Les expériences ont été réalisées en collaboration avec M. Lahaye sur un microscope à balayage Auger (phi model 18-075).

Cette spectroscopie est une technique d'analyse élémentaire des surfaces. L'énergie cinétique des électrons Auger est caractéristique de l'atome émetteur. Elle fait intervenir les 3 niveaux x, y et z, d'énergies W_x , W_y et W_z qui permettent de décrire l'effet Auger :

- l'excitation du niveau x par un faisceau d'électrons ou de photons X d'énergie $E_0 > W_x$ conduisant à émission d'un électron Auger du niveau z.
- la désexcitation non radiative du niveau y vers le niveau x conduit à une émission d'électron Auger depuis le niveau z.

L'énergie cinétique de l'électron Auger s'écrit alors :

$$E_c = (W_y - W_x) - W_z - e\phi$$

où $e\phi$ représente le travail d'extraction pour quitter la surface. Cette relation n'est vérifiée que pour les électrons provenant d'une couche superficielle dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen (ce qui inclut en général trois couches atomiques pour les électrons de 21 keV). Les profils de concentration en profondeur ont été obtenus en faisant simultanément de l'analyse Auger et une érosion par bombardement ionique (Ar^+)

D- Caractérisation magnétique, électrique et thermique

Les mesures d'aimantation ont été effectuées entre 6K et 50K sous un champ faible de 100 Oe à l'aide d'un magnétomètre de type SQUID. Son système de détection à deux bobines supraconductrices lui confère une très grande sensibilité ($\sim 10^{-6}$ uem)

Les mesures de propriétés de transport électrique et thermique ont été réalisées soit au laboratoire, soit à l'unité de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux de l'Université Catholique de Louvain (Belgique) en collaboration avec M. Cassart.

La résistivité électrique et la conductivité thermique ont été mesurées entre 2K et 300K en faisant traverser l'échantillon soit par un courant électrique, soit par un flux de chaleur et en mesurant soit la chute de tension, soit de température, le long de l'échantillon. Afin d'éviter les chutes de tensions ou de températures parasites dues aux résistances de contact aux extrémités de l'échantillon, une méthode de mesure à quatre pointes est utilisée.

E- Caractérisation par résonance paramagnétique électronique

L'étude par résonance paramagnétique électronique a 4,2K et 300K a été effectuée au laboratoire en collaboration avec J.M. Dance.

La R.P.E consiste à induire des transitions magnétiques entre deux niveaux liées à la levée de dégénérescence des spins sous un champ magnétique. La fréquence ν est fixée et un dispositif de balayage avec mesure du champ magnétique par sonde à effet Hall permet de faire varier celui-ci jusqu'à l'obtention de la condition de résonance :

$$\Delta E = g \beta H_r$$

Pour des raisons d'ordre électronique, on étudie la dérivée de l'absorption de l'onde hyperfréquence par rapport au champ magnétique appliqué.

La condition de résonance conduit à la relation $g = h\nu / \beta H_r$,

où

- H_r est le champ magnétique appliqué
- $h\nu$ est l'énergie de l'onde hyperfréquence ($\nu = 9,446\text{GHz}$)
- β est le magnéton de Bohr

Dans le cas d'un site anisotrope (ion Jahn-Teller par exemple) g est un tenseur symétrique d'ordre 3 et les trois paramètres g_x , g_y et g_z sont les composantes principales selon les axes x , y et z (souvent confondus avec les axes des sites cristallographiques)

Lorsque la symétrie est cubique $g_x = g_y = g_z$; en symétrie axiale (quadratique ou trigonale) $g_x = g_y = g_{\perp}$ et $g_z = g_{\parallel}$

La détermination des composantes principales et des axes principaux du tenseur g renseignent sur la symétrie du potentiel cristallin vu par l'ion ainsi que le terme fondamental de l'ion dans son champ cristallin.

LEGENDE DES FIGURES

LEGENDE DES FIGURES

Fig.1 : Structures cristallographiques de type T, T' et T*.

Fig.2 : Représentation schématique du basculement des octaèdres (CuO_6) lors de la transition structurale (T ou HTT) quadratique \rightarrow (T/O ou MTO) orthorhombique.

Fig.3 : Représentation des structures de type (HTT), (MTO) et (LTT).

Le schéma supérieur indique la direction de basculement des octaèdres (CuO_6).

Fig.4 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de La_2CuO_4 recuit à 450°C sous courant d'argon (a) ou d'oxygène (b).

Fig.5 : Localisation du site interstitiel O4 au sein de la structure de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

Fig.6 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 avant (a) et après (b) traitement thermique sous chlore.

Fig.7 : Variation thermique de la résistance électrique de l'oxyde $\text{La}_{1,96}\text{Ba}_{0,04}\text{CuO}_4$ avant (a) et après (b) traitement thermique sous chlore.

Fig.8 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de La_2CuO_4 traité à différentes température T_{F_2} sous fluor gazeux.

Fig.9 : Variation, en fonction de la composition, de la température critique de supraconductivité des oxydes $\text{La}_{1,85-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_4$ avant (○) et après (●) traitement sous fluor.

- Fig.10** : Le système $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$: évolution, en fonction de x , des températures critique (T_c) et de transitions structurales (HTT) \rightarrow (MTO) (T_1) et (MTO) \rightarrow (LTT) (T_2).
- Fig.11** : Influence de la pression sur la variation thermique de la susceptibilité magnétique de divers oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$.
- Fig.12** : Influence de la pression sur la température critique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$.
- Fig.13** : Influence de la pression sur les températures T_1 et T_2 des transitions structurales de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$.
- Fig.14** : Variation, en fonction de la composition, de la température critique T_c des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (○) et $\text{La}_{1,98-x}\text{Ba}_x\text{Th}_{0,02}\text{CuO}_4$ (●).
- Fig.15** : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_{4-\delta}$ pour diverses valeurs de δ .
- Fig.16** : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{La}_{1,87}\text{Ba}_{0,13}\text{CuO}_{4-\delta}$ pour diverses valeurs de δ .
- Fig.17** : Variation, en fonction de la composition, des paramètres cristallins des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,15$) avant (○) et après (●) fluoration.
- Fig.18** : Variation thermique des paramètres cristallins de quelques oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ non fluorés.
- Fig.19** : Variation thermique des paramètres cristallins de quelques oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ fluorés.

Fig.20: Variation thermique de la susceptibilité magnétique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,02; 0,04$ et $0,06$) avant (a) et après (b) fluoration.

Fig.21: Variation thermique de la susceptibilité magnétique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,08; 0,125$ et $0,15$) avant (a) et après (b) fluoration.

Fig.22: Variation thermique de la résistivité électrique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,02; 0,04$ et $0,06$) avant fluoration.

Fig.23: Variation thermique de la résistivité électrique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,08$ et $0,125$) avant et après fluoration.

Fig.24: Variation thermique du pouvoir thermoélectrique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,08$ et $0,125$) avant et après fluoration.

Fig.25: Variation thermique de la conductivité thermique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0; 0,025; 0,08$ et $0,125$) avant fluoration.

Fig.26: Variation thermique de la conductivité thermique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0,08$ et $0,125$) avant et après fluoration.

Fig.27: Variation thermique de la résistivité électrique (a) et du pouvoir thermoélectrique (b) de l'oxyde $\text{La}_{1,96}\text{Ba}_{0,04}\text{CuO}_4$ avant et après fluoration.

Fig.28: Variation, en fonction de la composition, de la température critique T_c des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avant (○) et après (●) fluoration.

Fig.29: Diagramme de diffraction neutronique à $T = 300\text{K}$ de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$ non traité, indexé dans la maille de symétrie quadratique (groupe d'espace $I4/mmm$) [† indiquent les raies non indexés dans la maille].

- Fig.30** : Diagramme de diffraction neutronique à $T = 300\text{K}$ de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$ non traité, indexé dans la maille de symétrie orthorhombique (groupe d'espace Bmab).
- Fig.31** : Diagrammes de diffraction neutronique à $T = 300\text{K}$ et 8K de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$ non traité (a) et traité (b) fluor.
- Fig.32** : Diagramme de diffraction neutronique à $T = 300\text{K}$ de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$ traité sous fluor.
- Fig.33** : Variation thermique du profil de la réflexion quadratique (1 1 0) de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ non traité.
- Fig.34** : Diagramme de diffraction neutronique à $T = 8\text{K}$ de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ non traité.
- Fig.35** : Variation thermique du profil de la réflexion quadratique (1 1 0) de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ traité sous fluor.
- Fig.36** : Variation thermique de la largeur à mi-hauteur de la réflexion quadratique (1 1 0) de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ traité fluor.
- Fig.37** : Diagrammes de diffraction X de quelques oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.
- Fig.38** : Diagramme de phase et variation, en fonction de la composition, des paramètres cristallins des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.
- Fig.39** : Diagramme de diffraction X de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (structure de type T/O, groupe d'espace Bmab).

Fig.40 : Clichés de diffraction électronique de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (correspondant aux axes de zones respectivement $[1\ 0\ 0]$, $[0\ \bar{1}\ 0]$ et $[1\ \bar{1}\ 0]$).

Fig.41 : Diagrammes d'absorption X aux seuils L_{III} du lanthane des oxydes $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et La_2CuO_4 (a) et au seuil L_{III} du samarium des oxydes $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et Sm_2CuO_4 (b).

Fig.42 : Spectres EXAFS et transformées de Fourier associées de l'oxyde La_2CuO_4 au seuil L_{III} du lanthane (a et b) et Sm_2CuO_4 au seuil L_{III} du samarium (c et d).

Fig.43 : Spectres EXAFS et transformées de Fourier associées de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ aux seuils L_{III} du lanthane (a et b) et L_{III} du samarium (c et d).

Fig.44 : Variation thermique du profil des réflexions $(1\ 3\ 3)$ et $(3\ 1\ 3)$ de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

Fig.45 : Diagramme de diffraction X de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (structure de type T^* , groupe d'espace $P4/nmm$).

Fig.46 : Clichés de diffraction électronique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ (correspondant aux axes de zones respectivement $[\bar{1}\ 1\ 0]$, $[1\ 0\ 0]$, $[\bar{3}\ 1\ 0]$ et $[0\ 0\ 1]$).

Fig.47 : Diagrammes d'absorption X au seuil L_{III} du lanthane des oxydes $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et La_2CuO_4 (a) et au seuil L_{III} du samarium des oxydes $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et Sm_2CuO_4 (b).

Fig.48 : Transformées de Fourier associées aux spectres EXAFS au seuil L_{III} du lanthane des oxydes $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ et La_2CuO_4

- Fig.49** : Transformées de Fourier associées aux spectres EXAFS au seuil L_{III} du samarium des oxydes $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$, $La_{1,35}Sm_{0,45}Sr_{0,2}CuO_4$ et Sm_2CuO_4
- Fig.50** : Variation thermique du profil de la réflexion (2 1 3) de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$.
- Fig.51** : Variation thermique de la résistivité électrique des oxydes $La_{1,8-x}Sm_xSr_{0,2}CuO_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$).
- Fig.52** : Variation thermique de la résistivité électrique de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$.
- Fig.53** : Variation thermique de la susceptibilité magnétique des oxydes $La_{1,8-x}Sm_xSr_{0,2}CuO_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$ et $x = 0,8$).
- Fig.54** : Variation thermique du profil de la réflexion (2 1 3) de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$ traité sous chlore.
- Fig.55** : Profil de la réflexion (2 1 3) à $T = 120K$ de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$ non traité (a) et traité sous chlore (b).
- Fig.56** : Partie du diagramme d'absorption X normalisé au seuil L_{III} du samarium de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$ non traité et traité sous chlore .
- Fig.57** : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS au seuil L_{III} du lanthane de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$ non traité et traité sous chlore.
- Fig.58** : Transformées de Fourier des oscillations EXAFS au seuil L_{III} du samarium de l'oxyde $LaSm_{0,8}Sr_{0,2}CuO_4$ non traité et traité sous chlore.

Fig.59 : Variation thermique de la résistivité électrique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité (a) et traité sous chlore (b).

Fig.60 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité et traité sous chlore.

Fig.61 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité et traité sous chlore.

Fig.62 : Variation thermique de la résistivité électrique réduite de l'oxyde $\text{La}_{0,82}\text{Sm}_{1,0}\text{Sr}_{0,18}\text{CuO}_4$ sous diverses pressions appliquées.

Fig.63 : Variation thermique du pouvoir thermoélectrique de l'oxyde $\text{La}_{0,82}\text{Sm}_{1,0}\text{Sr}_{0,18}\text{CuO}_4$ sous diverses pressions appliquées.

Fig.64 : Diagrammes de diffraction X de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor pour diverses prises de poids $\Delta m/m$ (+ indique les réflexions de la phase "X").

Fig.65 : Variation, en fonction de la température de fluoration, de la prise de poids de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor.

Fig.66 : Variation, en fonction de la prise de poids, des diagrammes diffraction X ($30^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor.

Fig.67 : Variation, en fonction de la prise de poids, des paramètres cristallins des phases T^*_O et T^*_F obtenues après fluoration de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

Fig.68 : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor pour diverses prises de poids.

- Fig.69** : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor pour diverses prises de poids.
- Fig.70** : Spectres R.P.E de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité et traité sous fluor pour diverses prises de poids.
- Fig.71** : Diagrammes diffraction X ($30^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité, traité sous fluor et traité puis recuit à 450°C .
- Fig.72** : Variation, en fonction de la prise de poids, des paramètres cristallins de l'oxyfluorure $\text{T}^*_{\text{F}_1}$.
- Fig.73** : Profils de concentration du fluor, en fonction de la profondeur, de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor et traité sous fluor puis recuit à 450°C .
- Fig.74** : Variation thermique du profil de la réflexion (2 1 3) de l'oxyfluorure $\text{T}^*_{\text{F}_1}$.
- Fig.75** : Clichés de diffraction électronique de l'oxyfluorure $\text{T}^*_{\text{F}_1}$ (correspondant aux axes de zones respectivement $[\bar{1} \ 1 \ 0]$, $[\bar{2} \ 1 \ 0]$, $[\bar{3} \ 1 \ 0]$).
- Fig.76** : Variation thermique de la susceptibilité magnétique de l'oxyfluorure $\text{T}^*_{\text{F}_1}$.
- Fig.77** : Unité horizontale de fluoration (1 : réserve principale de fluor, 2 : réservoir secondaire, 3 : capteur HF, 4 : réacteur, 5 : capteur de fluor résiduel).
- Fig.78** : Unité de fluoration ou de chloration sous pression (1 : réserve principale de fluor, 2 : réservoir secondaire, 3 : capteur HF, 4 : réacteur, 5 : capteur de fluor résiduel).

LEGENDE DES TABLEAUX

LEGENDE DES TABLEAUX

- Tableau I** : Quelques exemples de composés supraconducteurs cristallisant dans les structures de type T, T' et T*.
- Tableau II** : Conditions optimales de fluoration des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ pulvérulents ou sous forme de céramiques.
- Tableau III** : Taux de Cu^{3+} dans les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avant (a) et après (b) fluoration.
- Tableau IV** : Paramètres cristallins a, b et c et rapport $(b-a)/(b+a)$ de la maille cristalline des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avant (a) et après (b) fluoration.
- Tableau V** : Température T_1 de la transition structurale (MTO) \rightarrow (HTT) pour les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,06$).
- Tableau VI** : Variation, en fonction de la composition, de la température critique de supraconductivité et de la susceptibilité diamagnétique des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avant (a) et après (b) fluoration.
- Tableau VII** : Température à laquelle la résistivité électrique est nulle et valeurs de la résistivité électrique et du pouvoir thermoélectrique à 300K des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ avant (a) et après (b) fluoration.
- Tableau VIII** : Données cristallographiques affinées par la méthode Rietveld à partir des diagrammes de diffraction neutronique à $T = 300\text{K}$ et 8K de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$ avant et après fluoration.

- Tableau IX** : Distances Cu-O et angle Cu-O(1)-Cu à T = 300K et 8K de l'oxyde $\text{La}_{1,92}\text{Ba}_{0,08}\text{CuO}_4$ traité ou non sous fluor.
- Tableau X** : Données cristallographiques affinées par la méthode Rietveld à partir des diagrammes de diffraction neutronique à T = 300K, 96K et 8K de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ avant et après traitement.
- Tableau XI** : Variation thermique des distances Cu-O et de l'angle Cu-O(1)-Cu de l'oxyde $\text{La}_{1,875}\text{Ba}_{0,125}\text{CuO}_4$ traité ou non sous fluor.
- Tableau XII** : Données cristallographiques affinées par la méthode Rietveld à partir des diagrammes de diffraction neutronique à T = 300K et 8K de l'oxyde $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ (à T = 8K, les deux possibilités d'affinement sont reportées) avant et après fluoration.
- Tableau XIII** : Distances Cu-O et angle Cu-O(1)-Cu à T = 300K et 8K de l'oxyde $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$ traité ou non sous fluor.
- Tableau XIV** : Variation, en fonction de la composition, des paramètres cristallins et du rapport $\frac{c}{\frac{3}{2}(a+b)}$ des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.
- Tableau XV** : Données cristallographiques de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ affinées par la méthode Rietveld, à partir du diagramme de diffraction X.
- Tableau XVI** : Distances interatomiques La-O dans l'oxyde La_2CuO_4 déterminées par diffraction des neutrons et modèle d'organisation de deux couches d'oxygène pour le calcul EXAFS.

Tableau XVII: Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde La_2CuO_4 au seuil L_{III} du lanthane : distances interatomiques et facteurs de Debye-Waller.

Tableau XVIII: Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde Sm_2CuO_4 au seuil L_{III} du samarium : distances interatomiques et facteurs de Debye-Waller.

Tableau XIX: Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ au seuil L_{III} du lanthane : distances interatomiques ($d_{\text{La-O}} = 2,668\text{\AA}$) et facteurs de Debye-Waller.

Tableau XX: Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{La}_{1,35}\text{Sm}_{0,45}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ au seuil L_{III} du samarium : distances interatomiques ($d_{\text{Sm-O}} = 2,663\text{\AA}$) et facteurs de Debye-Waller.

Tableau XXI: Données cristallographiques de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T^* affinées par la méthode Rietveld, à partir du diagramme de diffraction X.

Tableau XXII: Distances interatomiques R-O, R'-O et Cu-O dans l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T^* déterminées par diffraction X.

Tableau XXIII: Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T^* au seuil L_{III} du lanthane : distances interatomiques ($d_{\text{La-O}} = 2,739\text{\AA}$) et facteurs de Debye-Waller.

Tableau XXIV: Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ de type T^* au seuil L_{III} du samarium : distances interatomiques ($d_{\text{Sm-O}} = 2,401\text{\AA}$) et facteurs de Debye-Waller.

Tableau XXV : Variation, en fonction de la composition, de la température critique de supraconductivité T_c et de la susceptibilité diamagnétique des oxydes $\text{La}_{1,8x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

Tableau XXVI : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore au seuil L_{III} du lanthane : distances interatomiques ($d_{\text{La-O}} = 2,741\text{\AA}$) et facteurs de Debye-Waller.

Tableau XXVII : Données relatives à l'étude EXAFS de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous chlore au seuil L_{III} du samarium : distances interatomiques ($d_{\text{Sm-O}} = 2,382\text{\AA}$) et facteurs de Debye-Waller.

Tableau XXVIII : Paramètres cristallins des oxydes $\text{La}_{1,8-x}\text{Sm}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,45$) avant (a) et après (b) fluoration.

Tableau XXIX : Variation, en fonction de la prise de poids, de la température de supraconductivité et de la susceptibilité diamagnétique de l'oxyde $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ traité sous fluor.

Tableau XXX : Résultats des analyses élémentaires des oxydes $\text{LaSm}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ non traité, traité fluor et traité fluor puis recuit à 450°C .

Tableau XXXI : Conditions opératoires pour la synthèse et le recuit des oxydes étudiés dans ce travail.