



HAL
open science

Trous d' électrons dans des oxydes de type cuprate supraconducteur. Etude cristallographique d'une nouvelle famille d' oxyhalogénure de tellure et d' alcalinoterreux $A_3Te_2O_6X_2$ (A=Sr, Ba et X=Cl, Br

Amélie Cahoreau

► **To cite this version:**

Amélie Cahoreau. Trous d' électrons dans des oxydes de type cuprate supraconducteur. Etude cristallographique d'une nouvelle famille d' oxyhalogénure de tellure et d' alcalinoterreux $A_3Te_2O_6X_2$ (A=Sr, Ba et X=Cl, Br. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1996. Français. NNT : 1996BOR10536 . tel-00150529

HAL Id: tel-00150529

<https://theses.hal.science/tel-00150529>

Submitted on 30 May 2007

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Amélie CAHOREAU**

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

**TROUS D'ELECTRONS DANS DES OXYDES DE TYPE CUPRATE
SUPRACONDUCTEUR**

**ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE D'UNE NOUVELLE FAMILLE
D'OXYHALOGENURE DE TELLURE ET D'ALCALINOTERREUX $A_3Te_2O_6X_2$
(A=Sr, Ba et X= Cl, Br)**

Soutenu le 15 février 1996

Après avis de : MM. B. FRIT
D. GOURIER

Rapporteurs

Devant la Commission d'Examen formée de :

J. ETOURNEAU Professeur

Président

J.P. CHAMINADE Ingénieur de Recherche CNRS

Examineurs

M. DELHAES Directeur de Recherche

B. FRIT Professeur

D. GOURIER Professeur

M. POUCHARD Professeur

A mes parents

A Emmanuel

A ma famille

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

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

Mr. le Professeur M. POUCHARD a suivi mes recherches pendant ces trois années en me faisant profiter de ses grandes compétences et de sa culture scientifique. Pour avoir accepté de participer au Jury de thèse, qu'il veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Mr. B. FRIT, Professeur à l'Université de Limoges et Directeur du Laboratoire de Matériaux Céramiques et Traitements de Surface et Mr. le Professeur D. GOURIER, Directeur Scientifique de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris m'ont fait l'honneur de juger ce travail et de participer au Jury de thèse. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude.

Mr. P. DELHAES, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Paul Pascal, a bien voulu mobiliser son temps et ses compétences pour participer au Jury de thèse. Je l'en remercie.

Mr. A. VILLESUZANNE, Chargé de Recherche au CNRS, a largement contribué à l'élaboration de ce travail. Ses compétences et sa patience m'ont permis de me familiariser avec la très complexe théorie des bandes. Je tiens à le remercier très sincèrement pour l'ensemble de son aide.

Mr. le Professeur P. GRAVEREAU a participé à la réalisation de ce travail dans le domaine de la cristallographie. J'ai apprécié sa gentillesse, sa disponibilité et ses grandes compétences. Je lui exprime ma sincère reconnaissance.

Mr. J.P. CHAMINADE, Ingénieur de Recherche au CNRS, a dirigé ce travail et m'a initié à la recherche scientifique. Sa disponibilité, ses connaissances et ses qualités humaines m'ont bien souvent aidée à surmonter les problèmes scientifiques. Pour ces trois années de collaboration et les nombreux conseils qu'il m'a prodigué, je le remercie très chaleureusement.

J'adresse ma sincère reconnaissance à PHAM V. HUONG, R. CAVAGNAT et M. COUZI du Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline pour les études par spectroscopie Raman, à J. AMIEL du Centre de Recherche Paul Pascal pour sa collaboration en RPE et à J. C. GRENIER de l'ICMCB pour les mesures magnétiques et l'étude en MET.

Que M. DUPEYRON et O. VIRAPHONG soient ici remerciés pour m'avoir aidé amicalement et techniquement pendant ces trois années.

Je suis très reconnaissante de l'aide apportée par les techniciens et chercheurs du laboratoire, et particulièrement par L. Albingre, F. Castex, J.P. Cazorla, P. Durand, A. Larroche, E. Marquestaut, J. Ravez, L. Trut, et J. Villot.

Ma reconnaissance ne saurait être complète sans remercier Arlette, Christophe, Elizabeth, Martine, Stéphane, Thitinaï et Véronique, ainsi que tous les stagiaires qui ont apporté leur pierre à mon édifice.

Enfin, je voudrai remercier plus particulièrement Martine COUTANCEAU et lui souhaiter bon courage pour la fin de sa thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

PARTIE A :

TROUS D'ELECTRONS DANS DES OXYDES DE TYPE CUPRATE SUPRACONDUCTEUR

I. POSITION DU PROBLEME	5
I.A. Généralités	6
I.A.1. Introduction	6
I.A.2. Structure des cuprates supraconducteurs	7
I.A.3. Nature des porteurs de charge	7
I.B. Description des approches théoriques utilisées	9
I.B.1. Le modèle ionique	10
I.B.2. Une approche orientée liaison chimique : la méthode de Hückel Etendue (EHTB : Extended Hückel Tight-Binding method)	16
I.C. Modèle ionique : nature des états au niveau de Fermi.....	18
I.C.1. La_2CuO_4	18
I.C.2. TlBa_2MO_5 (M=Zn, Mg)	22
I.D. Méthode EHTB : calcul des structures de bandes	26
I.D.1. La_2CuO_4	27
I.D.2. TlBa_2MO_5 (M=Zn et Mg)	33
I.E. Conclusion.....	39
Bibliographie	42
II. PARTIE EXPERIMENTALE.....	44
II.A. Introduction	45
II.A.1. Etude bibliographique des phases de type 1201	45
II.A.2. La volatilité de l'oxyde de thallium.....	52
II.A.3. La compétition avec les autres oxydes.....	53
II.B. Etude du système Ba - Tl - O	54

II.C. Manipulations	56
II.C.1. Préparation de "TlBa ₂ ZnO ₅ "	56
II.C.1.a. Mode opératoire	56
II.C.1.b. Résultats	57
II.C.2. Préparation de "TlBa ₂ MgO ₅ "	61
II.C.2.a. Mode opératoire	61
II.C.2.b. Résultats	61
Bibliographie	63
III. CARACTERISATION	67
III.A. Affinement des paramètres cristallins	68
III.B. Dosage iodométrique	71
III.B.1. Principe du dosage iodométrique	71
III.B.2. Dosage des cations Tl ³⁺	71
III.B.3. Dosage de l'ensemble des porteurs de charges	72
III.B.4. Applications numériques	72
III.C. Spectrométrie Raman	74
III.C.1. Principe de l'analyse	74
III.C.2. Techniques expérimentales	75
III.C.3. Résultats expérimentaux	78
III.C.3.a. Etude des oxydes TlBa ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{3n+1} (n = 1, 2, 3)	78
III.C.3.b. Etude des divers composés de type 1201	83
III.C.4. Conclusion.....	88
III.D. Microscopie électronique à transmission	90
III.D.1. Techniques expérimentales	90
III.D.2. Principe de la détermination structurale.....	90
III.D.3. Résultats et discussion	91
III.E. Résonance paramagnétique électronique	95
III.E.1. Les trous électroniques dans BaO ₂	95
III.E.2. Les trous électroniques dans TlBa ₂ ZnO ₅	99
Bibliographie	101
IV. DISCUSSION	102

PARTIE B :

**SYNTHESE ET STRUCTURE D'UN OXYCHLORURE DE
STRONTIUM ET DE TELLURE : $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$**

I. INTRODUCTION	110
II. METHODE EXPERIMENTALE	111
II.A. Synthèse du composé pulvérulent.	111
II.B. Synthèse des monocristaux.....	111
III. RESOLUTION STRUCTURALE.....	115
III.A. Caractérisations préliminaires	115
III.B. Résolution structurale.....	115
IV. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE	118
IV.A. Polyèdres cationiques	120
IV.A.1. Autour de l'atome de tellure	120
IV.A.2. Autour de l'atome de strontium	122
IV.B. polyèdres anioniques.....	123
IV.B.1. L'atome de chlore Cl(1)	123
IV.B.2. L'atome de chlore Cl(2)	123
IV.B.3. L'atome de chlore Cl(3)	123
IV.B.4. L'atome d'oxygène	123
IV.C. Organisation de la structure	124
V. DISCUSSION	130
V.A. Situation de l'atome de chlore Cl(3)	130
V.B. Comparaison et discussion des structures de $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ et de $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$	131
V.B.1. Structure de $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$	131
V.B.2. Comparaison et discussion	133
V.C. Préparation des phases $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$ et $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$	134
VI. CONCLUSION	136
Bibliographie	137
CONCLUSION GENERALE	139
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX.....	143
ANNEXES	149

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les cuprates sont actuellement les supraconducteurs les plus performants du point de vue des températures critiques. Ils ont donné naissance à de nombreuses familles d'oxydes supraconducteurs; citons les familles Y-Ba-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Hg-Ba-Ca-Cu-O. Aujourd'hui encore, la famille des oxycarbonates de cuivre est à la pointe des études concernant ce sujet.

Parmi eux, la famille des cuprates au thallium, de part la richesse mais aussi la complexité de ses propriétés, fournit sans cesse de nouvelles informations aidant à une meilleure compréhension du phénomène de la supraconductivité. Celle-ci est cependant loin d'être totale et certaines observations restent à élucider, notamment à propos de la nature des porteurs de charge ainsi que des mécanismes de dopage au sein de ces oxydes à base de cuivre. En effet, il est actuellement reconnu que l'état de valence mixte du cuivre est indispensable à l'obtention des propriétés supraconductrices de ces composés. Toutefois, la présence d'une valence mixte anionique ne peut être exclue, se traduisant dans le matériau par la coexistence d'ions oxygénés de degrés d'oxydation différents, comme par exemple O^{2-} , O^- ou encore O_2^{2-} .

Ainsi, la première partie de ce travail a pour objectif l'étude des porteurs de charge dans les oxydes de cuivre supraconducteurs et s'articule autour de quatre chapitres.

- Le premier chapitre concerne une approche théorique du problème. Après une description des différentes méthodes de calcul utilisées (modèle ionique, méthode de Huckel étendue), nous recenserons leurs apports et leurs limites respectives. Un premier exemple concernera le cuprate supraconducteur La_2CuO_4 dont nous établirons et discuterons la nature des états électroniques au niveau de Fermi et la structure de bandes. Nous appliquerons par la suite ce type de calcul aux composés modèles de formulation $TlBa_2MO_5$ où M représente un cation normalement trivalent lorsque l'oxygène est au degré d'oxydation -II, mais dont la valence pourrait être plus faible (+II) si une partie des atomes d'oxygène était porteur de trous électroniques (O^-).

- Le deuxième chapitre décrit la partie expérimentale. Après avoir réalisé une étude bibliographique des composés de type 1201 déjà mis en évidence, nous y traiterons de l'élaboration du composé $TlBa_2ZnO_5$, puis de celle du dérivé au magnésium $TlBa_2MgO_5$.

- Dans le troisième chapitre, ces oxydes originaux seront caractérisés en premier lieu du point de vue cristallographique. Les paramètres cristallins seront alors affinés. Nous effectuerons également une caractérisation chimique par dosage iodométrique et par microscopie électronique à haute résolution. Enfin, nous utiliserons la spectrométrie Raman et la résonance paramagnétique électronique pour caractériser " $TlBa_2ZnO_5$ " et " $TlBa_2MgO_5$ " d'un point de vue spectroscopique.

- Sur la base des résultats acquis, nous discuterons, dans un quatrième chapitre, de la nature des porteurs de charge dans les oxydes de cuivre supraconducteurs.

Les travaux précédents ont nécessité des expériences de cristallogenèse. Nous avons en particulier effectué des essais de croissance cristalline par transport en phase vapeur durant lesquels nous avons mis en évidence l'existence d'un composé de formulation $Sr_3Te_2O_6Cl_2$. La perspective de propriétés intéressantes aussi bien dans le domaine de l'optique (non linéaire) que dans celui de la conductivité ionique a motivé l'étude de cet oxychlorure et en premier lieu, une détermination structurale complète. Ainsi, dans la partie B de ce manuscrit, un deuxième thème de recherche appartenant au domaine de la cristallographie sera abordé. Nous y décrirons tout d'abord l'élaboration de l'oxychlorure $Sr_3Te_2O_6Cl_2$, puis sa détermination structurale. Nous élargirons ensuite l'étude aux composés analogues de formulation $A_3Te_2O_6X_2$ avec $A = Sr, Ba$ et $X = Cl, Br$.

PARTIE A

TROUS D'ELECTRONS DANS DES
OXYDES DE TYPE CUPRATE
SUPRACONDUCTEUR

CHAPITRE I

POSITION DU PROBLEME

I.A. Généralités

I.A.1. Introduction

I.A.2. Structure des cuprates supraconducteurs

I.A.3. Nature des porteurs de charge

I.B. Description des approches théoriques utilisées

I.B.1. Le modèle ionique

I.B.2. Une approche orientée liaison chimique : la méthode de Hückel Etendue (EHTB : Extended Hückel Tight-Binding method)

I.C. Modèle ionique : nature des états au niveau de Fermi

I.C.1. La_2CuO_4

I.C.2. TlBa_2MO_5 (M=Zn, Mg)

I.D. Méthode EHTB : calculs des structures de bandes

I.D.1. La_2CuO_4

I.D.2. TlBa_2MO_5 (M=Zn, Mg)

I.E. Conclusion

I. POSITION DU PROBLEME

I.A. Généralités

I.A.1. Introduction

Depuis leur découverte en 1911 par Kamerlingh Onnes, les supraconducteurs ont été et sont toujours l'objet de nombreuses recherches dans le monde entier.

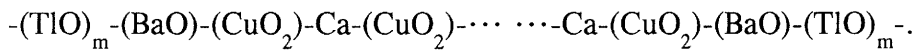
En 1986, Bednorz et Müller franchissent un pas essentiel en montrant que le composé $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ permet de dépasser la température de transition supraconductrice de 23K, limite établie depuis 1970 [1]. Ils lancent par là même la grande famille des oxydes dans la course aux températures critiques. Dès lors, les progrès sont très rapides. Successivement, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (90K) [2], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (85-106K) [3] puis $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (105-125K) [4] sont annoncés comme les plus performants supraconducteurs du moment. La plus récente famille de cuprates supraconducteurs découverte est celle des oxydes au mercure de formulation $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ [5]. Outre le problème de la température critique, les efforts de recherche en vue d'applications visent à l'obtention de matériaux supraconducteurs (céramiques, couches minces...) supportant de fortes densités de courant.

Cependant, si l'on connaît un grand nombre de supraconducteurs à ce jour, il n'existe pas de théorie permettant une description complète du phénomène de supraconductivité et des propriétés de transport des cuprates dans leur état "normal". Il est cependant possible de constater des faits expérimentaux et de déterminer quelques paramètres influant sur la température critique de ces supraconducteurs. Le plus important semble être la stœchiométrie du composé et notamment l'écart à la valence formelle +II du cuivre.

Il est intéressant d'observer la structure de ces oxydes pour visualiser les plans CuO_2 où se produit le phénomène de supraconductivité.

I.A.2. Structure des cuprates supraconducteurs

Tous les oxydes supraconducteurs au cuivre dérivent d'une même structure : la perovskite. Prenons comme exemple la famille d'oxydes $Tl_m Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+m+2}$ ($m = 1, 2$ et $n = 1, 2, 3, \dots$). Ces composés se présentent comme un empilement de couches, selon :



Selon la valeur du paramètre m , les oxydes sont à mono couche (TlO) ($m = 1$) ou à double couche (TlO) ($m = 2$). Entre ces couches (TlO)_m se trouve un nombre variable de feuillet de formulation globale CuO_2 (entités CuO_4 associées par leurs sommets), séparés par un plan monoatomique de calcium. Pour $n = 1$, l'atome de cuivre et les atomes d'oxygène premiers voisins forment un octaèdre allongé CuO_6 . Pour $n = 2$, le polyèdre de coordination du cuivre est une pyramide CuO_5 à base carrée. Pour $n \geq 3$, des plans carrés CuO_4 se trouvent entre les plans de motifs pyramidaux CuO_5 .

Les porteurs de charge de ces oxydes se situent dans les plans CuO_2 . La figure I.1 montre les structures de ces composés.

I.A.3. Nature des porteurs de charge

Les oxydes supraconducteurs au cuivre sont pour l'essentiel des supraconducteurs de type p. La concentration en trous gouverne l'apparition de la supraconductivité; il faut donc en injecter un certain nombre pour pouvoir observer une température critique T_c . Comment y parvenir ? Deux solutions sont possibles :

- la première consiste à procéder par substitution de cations comme dans $TlBa_{1,2}La_{0,8}CuO_5$ ($T_c = 52K$) [6],
- la seconde consiste à insérer des atomes d'oxygène interstitiels O_i comme dans $La_2CuO_{4+\delta}$ [7].

Une fois injectés dans la structure, comment peut-on déterminer la nature de ces trous de façon précise ? Sont-ils présents sous la forme de cation Cu^{3+} , d'anions O^- , associés au sein d'entités telles que O_2^{2-} , ou encore sont-ils délocalisés entre cuivre et oxygène dans des bandes à caractère Cu-O à recouvrement significatif (bandes antiliantes $\sigma_{x^2-y^2}^* : \alpha 3d_{x^2-y^2} - \beta 2p$) ?

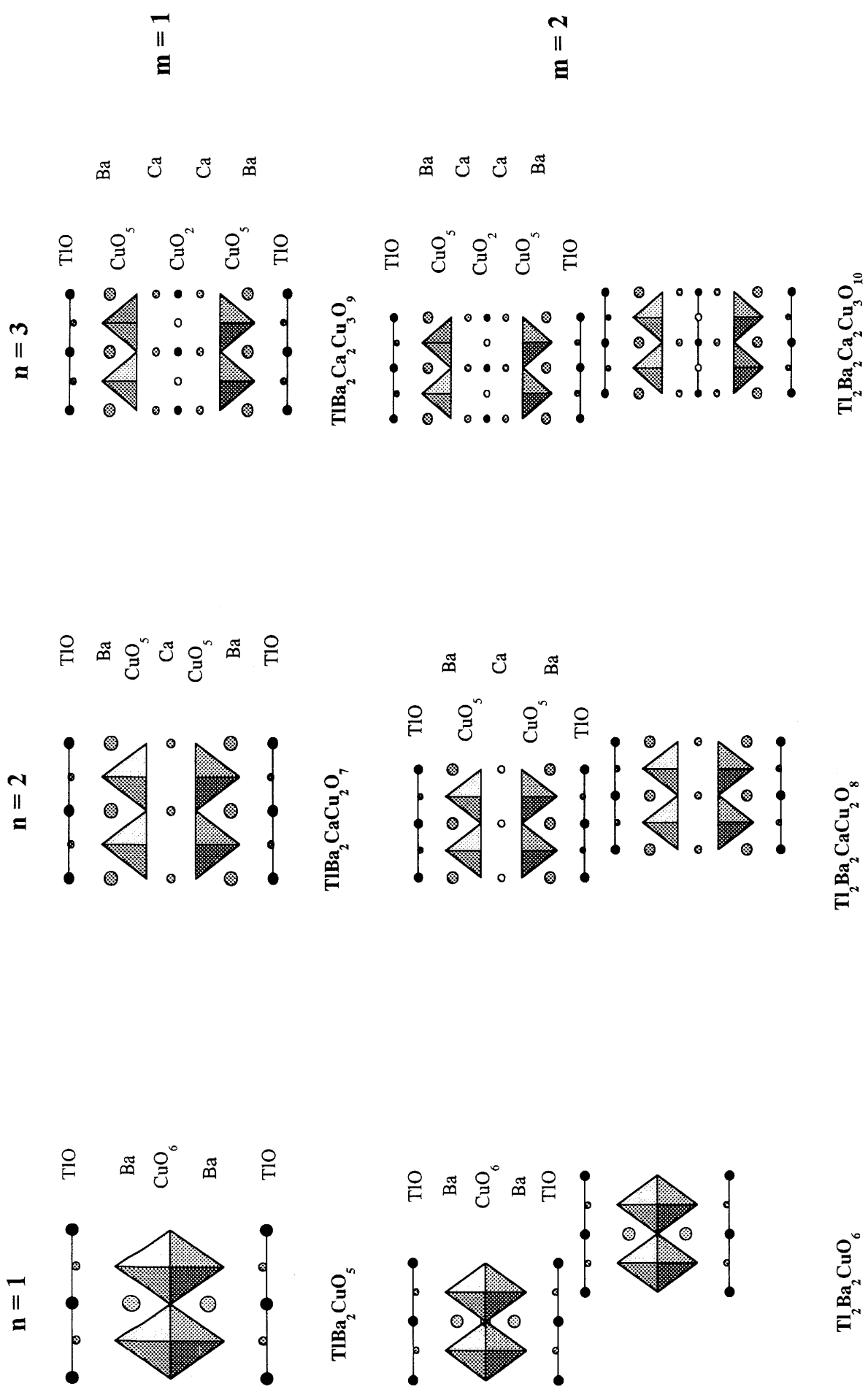


Figure I.1 : Structures cristallines idéalisées des composés $Tl_m Ba_n Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+m+2}$ ($m=1,2$ et $n=1,2,3$)

L'étude de la structure électronique d'un de ces cuprates doit nous apporter des éléments de réponse. Nous avons donc opté pour un composé de référence : La_2CuO_4 . Toutefois, la présence simultanée de cuivre et d'oxygène dans ces matériaux ne permet pas d'étudier indépendamment les différents porteurs de charge dans l'éventualité où ils sont de plusieurs types. Il nous a alors semblé intéressant de joindre à cette étude celle de la structure électronique de composés isotypes de ces oxydes de cuivre mais exempts de métaux de transition. En conséquence, nous avons imaginé l'existence de composés de formulation $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ et $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$, isotypes du cuprate $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ (le choix des cations s'explique en partie par leurs rayons ioniques proches de celui de Cu^{2+} en coordination octaédrique: 0,074 nm pour Zn^{2+} , 0,072 nm pour Mg^{2+} et 0,073 nm pour Cu^{2+}).

Le composé $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ comporte uniquement des ions du cuivre trivalents ce qui le rend extrêmement difficile à stabiliser. Ses dérivés $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ et $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ possèdent, pour leur part, des ions du zinc et du magnésium divalents. Or, la structure cristalline de type 1201 suggère une stœchiométrie en oxygène de 5 atomes par maille tandis que la neutralité électrique n'en exige que 4,5 pour des cations M^{2+} . Cette situation de conflit dans les composés $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ et $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ peut se résoudre de deux façons :

- les porteurs de charge de type O^- ou O_2^{2-} existent et leur présence stabilise la phase TlBa_2MO_x ,
- seuls existent les anions O^{2-} et les composés sont stabilisés par des lacunes au sein du réseau oxygéné comme par exemple dans les phases BIMEVOX $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ [8].

Nous avons donc cherché à calculer et à comparer les structures électroniques des oxydes fictifs $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ et $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ avec celle du cuprate supraconducteur La_2CuO_4 . La deuxième étape consistera en leur élaboration et leur caractérisation (chapitres II et III).

I.B. Description des approches théoriques utilisées

Il n'existe pas de méthode universelle pour décrire les structures électroniques des solides cristallins, tenant compte en particulier des effets de corrélation. En ce qui concerne l'étude des oxydes de cuivre supraconducteurs, nous avons choisi d'utiliser deux approches bien différentes : le modèle ionique et une méthode de calcul de structures de bandes de type liaisons fortes, privilégiant les recouvrements orbitaux.

Le modèle ionique nous aidera à discuter les niveaux d'énergie des différentes espèces en présence (ions), la nature des bandes interdites et les excitations électroniques mises en jeu dans le transport. La méthode de type liaisons fortes nous permettra de calculer explicitement la structure de bandes (à caractère monoélectronique), en mettant l'accent sur l'aspect liaison chimique.

Dans la mesure où l'hypothèse de trous localisés sur l'oxygène est évoquée, il est intéressant d'estimer, dans le cadre du modèle ionique, à la fois les niveaux d'énergie obtenus et les énergies de transferts électroniques. En effet, dans le cas des oxydes dits "à transferts de charge", les transferts de plus basse énergie - décrivant les propriétés de transport - sont de nature oxygène \rightarrow métal, pouvant donc induire, là aussi, des trous sur les ions O^{2-} .

I.B.1. Le modèle ionique

Le modèle ionique décrit le cristal comme une juxtaposition d'ions produisant un potentiel électrostatique (potentiel de Madelung V_M , évalué en considérant les ions comme des charges ponctuelles). Les fonctions d'ondes électroniques sont purement atomiques; les effets de polarisation, de covalence et de champ cristallin peuvent être pris en compte qualitativement. Il semble être un bon outil de départ pour expliquer la structure et certaines propriétés essentielles du solide et a notamment été utilisé pour classer de façon simple les oxydes des métaux de transition [9].

Ce modèle permet :

- de situer les niveaux d'énergie des électrons périphériques des espèces en présence,
- d'estimer les énergies des transferts électroniques associés aux propriétés de transport.

Selon le théorème de Koopmans, les énergies des électrons externes correspondent à leurs énergies d'ionisation. Nous prenons donc comme point de départ les potentiels d'ionisation des espèces en phase gazeuse, c'est à dire sans interaction.

Insérons ces espèces ioniques au sein d'un réseau d'ions. Chacune sera soumise au potentiel électrostatique créé par l'ensemble des ions du réseau (potentiel de Madelung) :

$$V_M(\vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i}{r_{ij}} \quad \text{où } r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

Tous les cations, dont les plus proches voisins sont les anions O^{2-} , verront un potentiel de Madelung négatif, déstabilisant pour leurs électrons externes. A l'inverse, les anions O^{2-} verront un potentiel positif (leurs plus proches voisins étant tous cationiques), ce qui stabilise leurs électrons de valence. Nous pouvons alors tracer un diagramme représentant les niveaux d'énergie des espèces corrigés par le potentiel de Madelung (figure I.2).

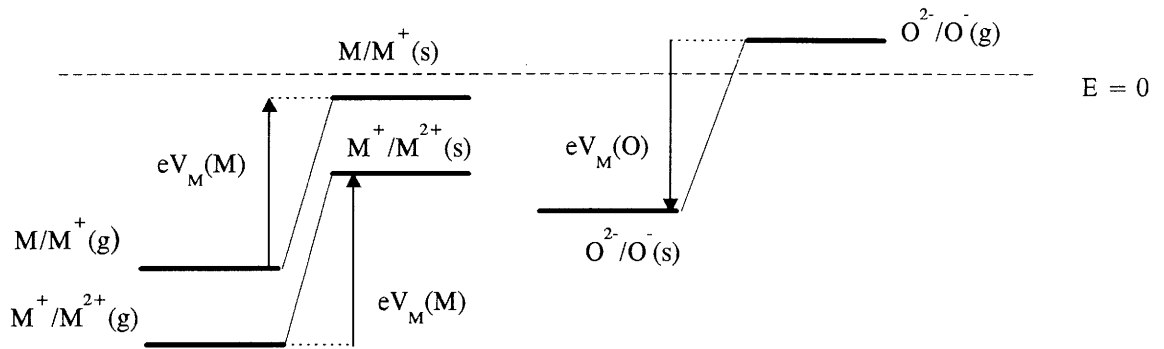


Figure I.2 : Diagramme d'énergies des espèces et influence du potentiel de Madelung.

(g) : phase gazeuse. (s) : au sein du solide.

Ce diagramme ne permet qu'une description qualitative car un certain nombre de phénomènes intervenant réellement est négligé : la polarisation, la covalence et le champ cristallin.

- La polarisation intervient lorsque l'on considère un ion dans un milieu de permittivité diélectrique ϵ_r . Son influence peut être estimée en première approximation en considérant l'ion comme une sphère de rayon r et dont la charge q est répartie sur la surface; elle s'évalue alors à l'aide de la formule suivante :

$$\Delta E_{\text{pol}} = -\frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right).$$

Dans le cas présent, elle diminue l'énergie de Hubbard U de 2 à 4 eV (énergie séparant les états occupés à n électrons des états vides à $n+1$ électrons). De façon générale, la polarisation déstabilise les états occupés et stabilise les états vides (réduction du gap).

- La covalence de la liaison M-O permet une certaine délocalisation des électrons d sur les ligands et réduit significativement (quelques eV) les énergies de répulsion électron/électron (U).

- Le champ cristallin : les niveaux d'énergies des ions sont perturbés par leur environnement cristallin. Par exemple, la symétrie D_{4h} du site de l'atome de cuivre donne lieu à un éclatement des niveaux 3d initialement dégénérés (figure I.3).

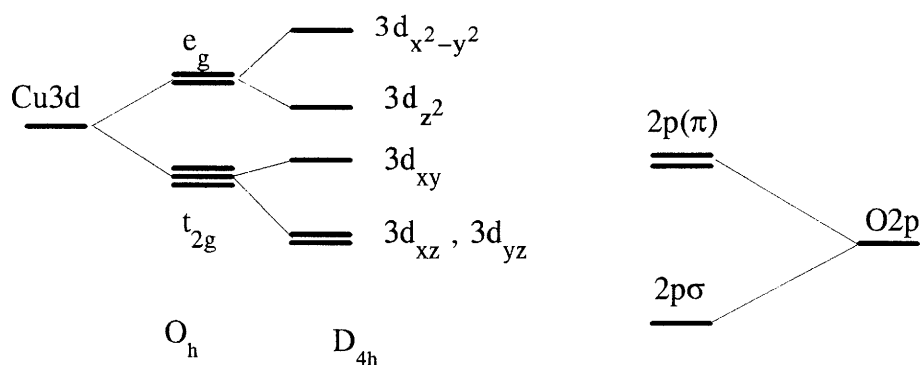


Figure I.3 : Effet du champ cristallin sur les énergies des orbitales atomiques

La figure I.4 représente le diagramme d'énergie finalement obtenu si l'on tient compte de ces effets.

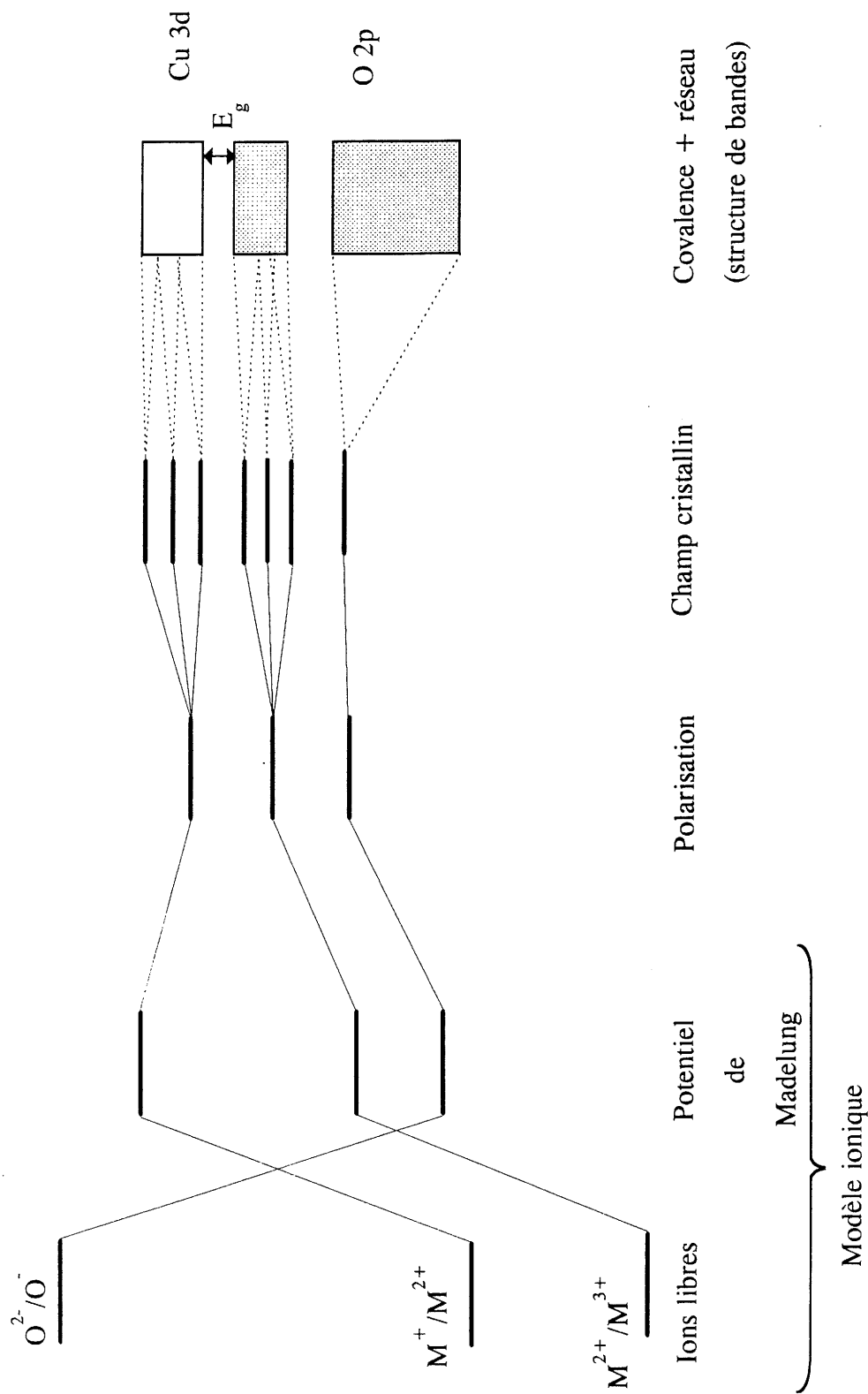


Figure 1.4 : Différents effets affectant les niveaux d'énergie des ions et lien avec la structure de bandes d'énergie

Il est ainsi possible, sur la base de ce modèle, de discuter la nature des orbitales présentes au niveau de Fermi et affectées par la création de trous. Le modèle ionique permet aussi d'étudier la question des transferts électroniques de plus basse énergie pouvant décrire le transport dans le cas des oxydes.

Zaanen, Sawatsky et Allen [9] ont proposé une classification des oxydes de métaux de transition sur la base des énergies de deux types de transfert :

1) $2M^{n+} \rightarrow M^{(n-1)+} + M^{(n+1)+}$; l'énergie mise en jeu, notée U , est l'énergie de Hubbard,

2) $O^{2-} + M^{n+} \rightarrow M^{(n-1)+} + O^-$; ce transfert correspond à une énergie notée Δ , dite de transfert de charge.

Cette classification est représentée sur les figures I.5 et I.6.

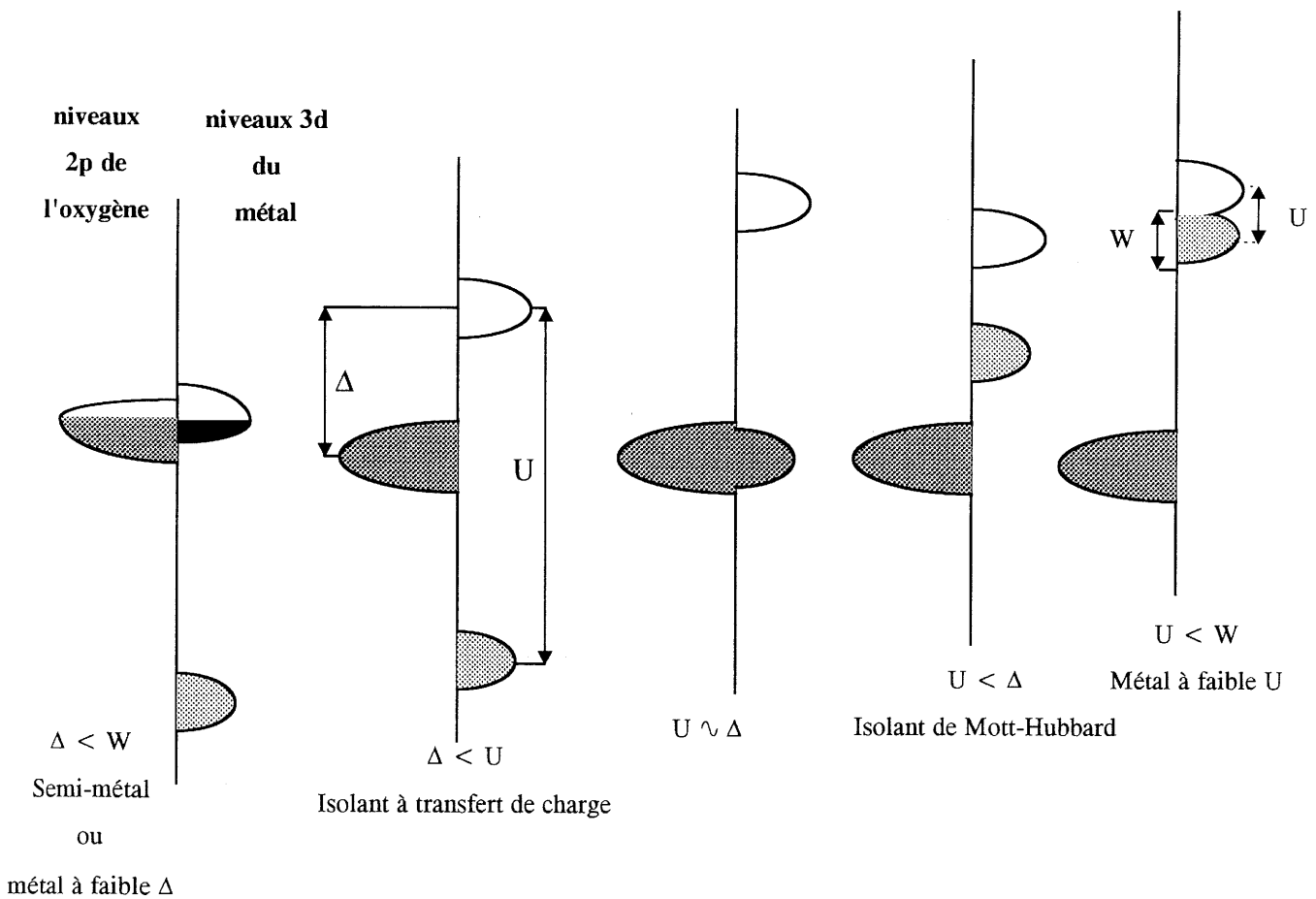


Figure I.5 : Classification des oxydes de métaux de transition selon Zaanen-Sawatsky-Allen

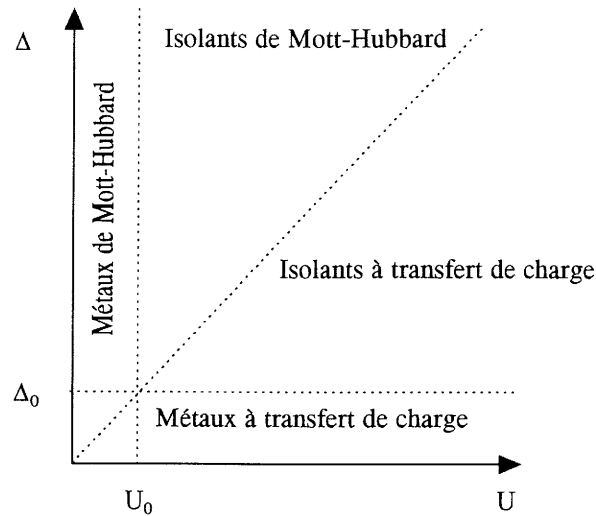


Figure I.6 : Classification de Zaanen-Sawatsky-Allen des oxydes de métaux de transition en fonction des valeurs de U et de Δ.

Il faut noter que la distinction entre métaux et non-métaux repose, dans la classification de Zaanen, Sawatsky et Allen, sur les valeurs absolues de la conductivité, et non sur l'évolution de celle-ci en fonction de la température. La largeur de bande W n'est pas un paramètre que l'on peut calculer par le modèle ionique; il s'agit d'un paramètre ajustable décrivant la délocalisation des porteurs. Ainsi, la représentation donnée à la figure I.6 est-elle préférable à celle donnée figure I.5, cette dernière pouvant être confondue avec un diagramme dérivant de bandes d'énergies monoélectroniques – où les propriétés de transport sont discutées en fonction du remplissage des bandes et de la dépendance en température de la conductivité.

Les énergies associées au transferts de charge correspondants ont été calculées à partir des équations données par Tippins [10] puis Torrance et al. [11]. Ces énergies s'expriment de la façon suivante :

$$\begin{aligned}
 E &= E(\text{niveau accepteur}) - E(\text{niveau donneur}) + \Delta(\text{énergie de Madelung}) \\
 &= E(\text{niveau accepteur}) - E(\text{niveau donneur}) - e^2/d + e \Delta V_M.
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Le terme ΔV_M , différence de potentiel de Madelung (avant transfert) entre site "accepteur" et site "donneur", est nul pour un transfert entre deux ions occupant le même site atomique.

Le terme $-e^2/d$, où d est la distance entre les deux sites concernés par le transfert, est présenté généralement comme une énergie d'interaction entre trou et électron associé au

transfert de charge (exciton). Il est en réalité naturellement issu du calcul de la variation d'énergie électrostatique produite par ce transfert. Ce terme correspond à une correction non négligeable aux différentes énergies entre niveaux ioniques de la figure I.4, où les gaps sont donnés par la relation :

$$E = E(\text{niveau accepteur}) - E(\text{niveau donneur}) + e \Delta V_M.$$

L'équation (1) devient respectivement dans le cas particulier des transferts de charge métal-métal et oxygène-métal :

$$U = EI_{n+1}(M) - EI_n(M) - e^2/d(M-M) \quad (2)$$

$$\Delta = -AE_2(O) - EI_n(M) + e \Delta V_M - e^2/d(M-O) \quad (3)$$

Ces valeurs nous renseignent sur la nature des porteurs et sur la validité de la description ionique. Dans le cas où U et/ou Δ sont négatifs, on peut supposer que les transferts de charge évoqués décrivent non plus les états excités de plus basse énergie mais en fait une relaxation du système vers un état plus stable (par exemple, U négatif conduit à une dismutation).

I.B.2. Une approche orientée liaison chimique : la méthode de Hückel Etendue (EHTB : Extended Hückel Tight-Binding method)

La méthode EHTB, ou méthode de liaisons fortes avec recouvrements, permet le calcul des orbitales monoélectroniques de valence pour des clusters ou des structures cristallines. Elle est dérivée des méthodes d'orbitales moléculaires, dans le formalisme de Roothaan et l'approximation des liaisons fortes : les orbitales sont exprimées sur une base d'orbitales atomiques (OA) de type Slater. Dans le cas du cristal, la base est constituée des OA de valence χ de chaque atome dans la maille primitive, adaptées à la symétrie de translation, c'est à dire mises sous forme de fonctions de Bloch : $\Phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_n \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_n) \cdot \chi(\vec{r} - \vec{R}_n)$ où \vec{R}_n est un vecteur du réseau de Bravais et \vec{k} un vecteur appartenant à la première zone de Brillouin du cristal.

Le calcul des états électroniques et de leurs énergies se fait alors par la résolution du système d'équations de Roothaan $\mathbf{FC}=\mathbf{SCE}$ où \mathbf{F} est la matrice de Fock (hamiltonien

effectif), \mathbf{C} contient les coefficients du développement des orbitales cristallines, \mathbf{S} est la matrice de recouvrements entre les OA de la base, et \mathbf{E} est la matrice des énergies (diagonale). Dans le cas d'un calcul de structure de bandes, tous ces éléments dépendent du vecteur d'onde \vec{k} . Le calcul est effectué pour un certain nombre de points k dans la 1^{ère} zone de Brillouin.

L'information à laquelle on accède, hormis la description des états monoélectroniques (donnée par $\mathbf{C}(\vec{k})$) et les courbes de dispersion $E(\vec{k})$, est très fournie : courbes de densité d'états (totale, ou projetée selon des OA, des atomes ou des fragments), populations atomiques (avec contribution de chaque OA), surface de Fermi, population de recouvrement (COOP) associée à chaque liaison.

La densité d'états $n(E)$ peut être définie en posant $n(E)dE =$ nombre d'états dont l'énergie est comprise entre E et $E+dE$. Les courbes de densité d'états partielles permettent de connaître les orbitales atomiques qui participent à une bande, ou plus précisément à une énergie donnée.

La notion de population de recouvrement, définie dans le cadre de la méthode de Hückel Étendue, est intimement liée à la liaison chimique. Les COOP permettent de visualiser la contribution des orbitales cristallines – à une énergie donnée – à une liaison particulière dans le cristal. Le signe des COOP donne le caractère liant ou antiliant, leur valeur absolue donne le poids de cette contribution.

La simplicité et la force de la méthode EHTB tient dans le mode de calcul des éléments de la matrice \mathbf{F} (faisant simplement intervenir les énergies d'ionisation des OA et leurs recouvrements), qui permet de prendre en compte précisément la complexité structurale du cristal et la nature chimique de chaque atome mis en jeu. En revanche, la méthode EHTB ne prend pas en compte explicitement les interactions électrostatiques; elle ne peut donc rendre compte directement des propriétés de transport et magnétiques dès lors que les corrélations électroniques deviennent significatives.

I.C. Modèle ionique : nature des états au niveau de Fermi

I.C.1. La₂CuO₄

Nous avons calculé les potentiels de Madelung pour les différents sites atomiques du composé La₂CuO₄, en utilisant une structure cristalline idéalisée. Les paramètres cristallins sont rappelés au tableau I.1 et les positions atomiques pour les différents atomes au tableau I.2. Les énergies d'ionisation ainsi que les affinités électroniques sont celles des tables internationales [12]. Elles sont données dans le tableau I.3. Les valeurs calculées des potentiels de Madelung figurent au tableau I.4. Le diagramme des énergies corrigées par le potentiel de Madelung est représenté à la figure I.7.

Paramètres cristallins :	a = 0,38 nm
	c = 1,316 nm
Groupe d'espace :	I4/mmm

Tableau I.1 : Paramètres cristallins du composé La₂CuO₄.

Site	x/a	y/a	z/c
La	1/2	1/2	0,1383
Cu	0	0	0
O1	0	0	0,1839
O2	0	1/2	0

Tableau I.2 : Positions atomiques idéalisées pour le composé La₂CuO₄.

L'atome d'oxygène O1 est en position apicale : il sera noté O_{ap}.

L'atome d'oxygène O2 est en position équatoriale dans le plan CuO₂ : il sera noté O_{éq}.

	Première énergie d'ionisation (eV)	Seconde énergie d'ionisation (eV)	Troisième énergie d'ionisation (eV)
Cu	7,72	20,29	36,84
La	5,58	11,06	19,18

	Première affinité électronique (eV)	Seconde affinité électronique (eV)
O	-1,46	7,7*

Tableau I.3 : Energies d'ionisation et affinités électroniques.

* Cette valeur, non mesurable, a été estimée par O'Keeffe [13] et est généralement utilisée pour le modèle ionique.

Site atomique	Potentiel de Madelung V_M (V)
La	-28,0
Cu	-28,1
O _{ap}	19,9
O _{éq}	21,3

Tableau I.4 : Valeurs calculées des potentiels de Madelung pour les sites atomiques du composé La_2CuO_4 .

La figure I.7 montre que les états occupés les plus proches de E_F sont à caractère cuivre. Les deux types d'oxygène sont très proches en énergie ; aucun ne peut être privilégié vis-à-vis de la nature des trous, en raison des approximations faites ici. 3,5 eV séparent les niveaux du cation Cu^{2+} et de l'oxygène équatorial, ce qui est suffisamment faible dans le cadre de ce modèle pour justifier la prise en considération des transferts oxygène-cuivre. De plus, le terme "excitonique" $-e^2/d$ dans l'expression (1) pour les calculs des énergies de transferts modifie le gap, par rapport à celui lu directement dans la figure I.7, de façon différente selon les transferts envisagés.

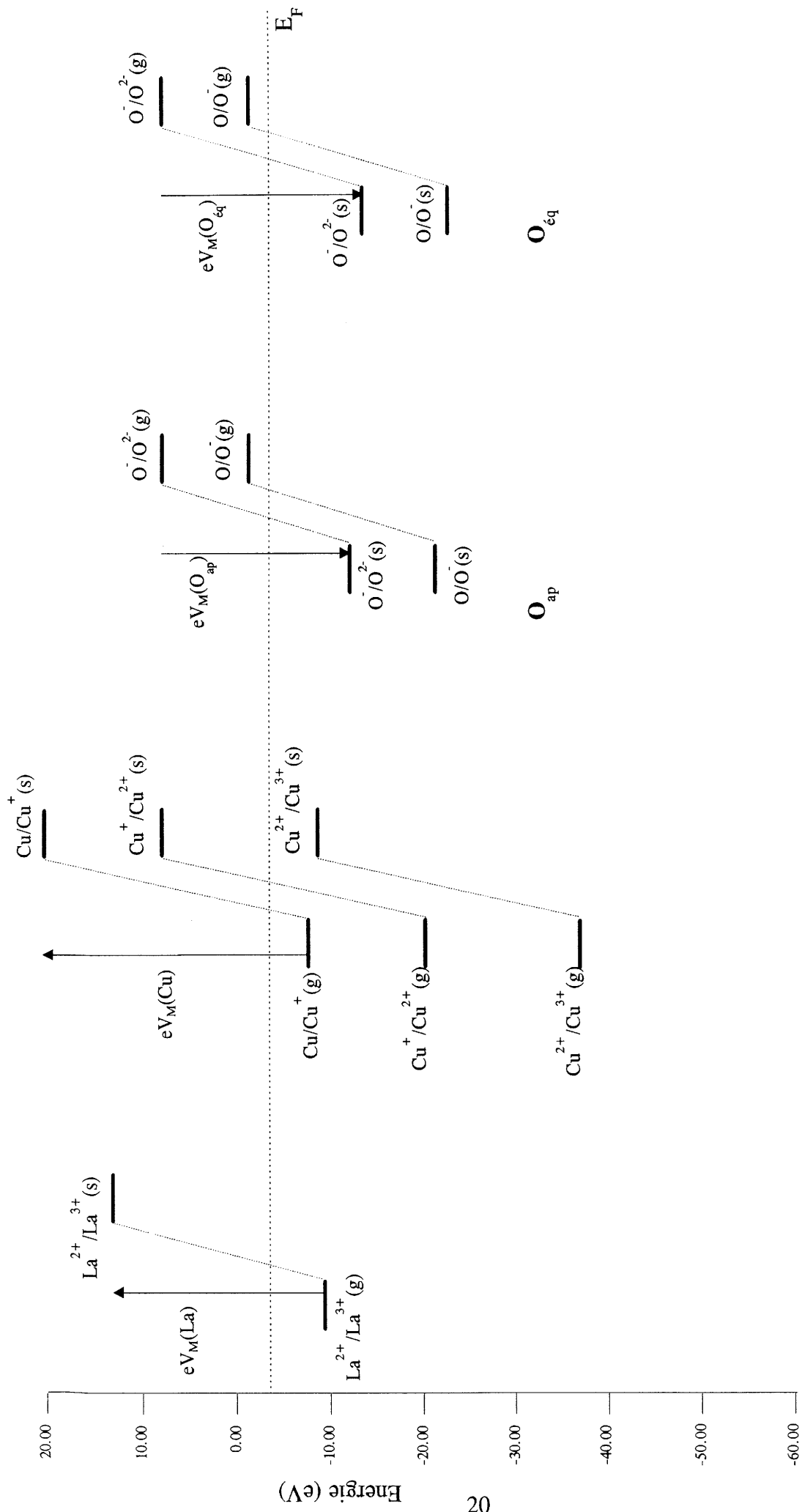
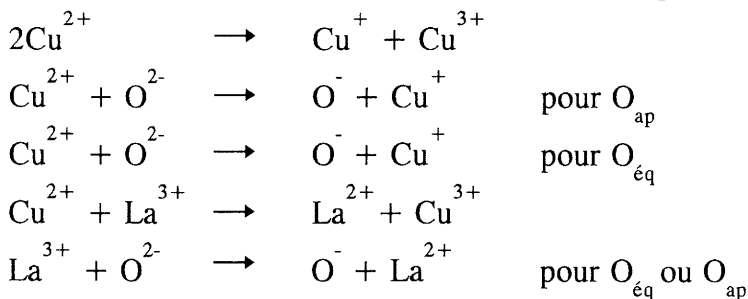


Figure I.7 : Energies des orbitales externes des divers ions du composé La_2CuO_4 (modèle ionique)

Selon la figure I.7, les transferts électroniques susceptibles de se produire dans La_2CuO_4 sont:



Les énergies correspondantes ont été calculées et indiquées dans le tableau I.7. Pour les transferts La-O, seule la valeur la plus faible a été indiquée, correspondant à un transfert de l'oxygène apical vers l'ion La^{3+} de la couche La_2CuO_4 voisine.

Transfert électronique	Energie	dont $-e^2/d$
$2\text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Cu}^{3+}$	$U = 12,8 \text{ eV}$	$-3,8 \text{ eV}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{O}_{\text{ap}}^{2-} \longrightarrow \text{O}_{\text{ap}}^- + \text{Cu}^+$	$\Delta = 14,1 \text{ eV}$	$-5,9 \text{ eV}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{O}_{\text{éq}}^{2-} \longrightarrow \text{O}_{\text{éq}}^- + \text{Cu}^+$	$\Delta = 13,8 \text{ eV}$	$-7,6 \text{ eV}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{La}^{3+} \longrightarrow \text{La}^{2+} + \text{Cu}^{3+}$	$\Delta' = 16,2 \text{ eV}$	$-1,4 \text{ eV}$
$\text{La}^{3+} + \text{O}_{\text{ap}}^{2-} \longrightarrow \text{O}_{\text{ap}}^- + \text{La}^{2+}$	$\Delta'' = 14,9 \text{ eV}$	$-6,1 \text{ eV}$

Tableau I.5 : Energie des différents transferts électroniques possibles dans le modèle ionique pour le composé La_2CuO_4 .

Ces énergies placent La_2CuO_4 dans les isolants de type Mott-Hubbard dans la classification de Zaanen, Sawatsky et Allen. Toutefois, U est à la fois proche de la valeur de U critique - dans le cadre des approximations de Tippins et Torrance - et juste 1 eV inférieur à Δ , ce qui n'est pas significatif pour un tel niveau d'approximation. Disons simplement que les valeurs obtenues sont suffisamment élevées pour considérer que les corrélations électroniques sont importantes, sans toutefois conduire à une localisation inhibant le transport, et que les transferts de charge oxygène-métal ne peuvent être exclus. Les transferts de charge oxygène-lanthane impliquent, dans le cas de l'oxygène apical, des énergies relativement faibles. Le calcul de la structure de bandes permettra de valider ou

non cette hypothèse, en fonction de la déstabilisation (par la covalence) des états à caractère lanthane par rapport au niveau de Fermi.

Le caractère très voisin des valeurs de U et Δ est peut-être aussi un critère important pour l'apparition de propriétés supraconductrices. L'intérêt est ici de comparer ces valeurs avec celles obtenues pour des composés hypothétiques.

I.C.2. $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)

Pour mener à bien les calculs, nous avons dû faire des hypothèses sur les structures cristallines de $TlBa_2MgO_5$ et $TlBa_2ZnO_5$. Les composés de type 1201 sont généralement de symétrie quadratique et leurs paramètres cristallins sont de l'ordre de 0,38 nm pour a et 0,96 nm pour c (composés au baryum). En conséquence, nous avons utilisé les paramètres et les positions atomiques donnés par Beyers et al. [14] pour le composé $TlBa_2CuO_5$; ils sont rappelés dans les tableaux I.6 et I.7.

Les valeurs des énergies d'ionisation sont celles des tables internationales [12]. Elles sont données dans le tableau I.8. Les affinités électroniques sont les mêmes que celles utilisées dans le paragraphe précédent. Les valeurs calculées des potentiels de Madelung figurent au tableau I.9. Le diagramme des énergies corrigées par le potentiel de Madelung est représenté à la figure I.8.

Paramètres cristallins :	$a = 0,3869$ nm
	$c = 0,9694$ nm
Groupe d'espace :	P4/mmm

Tableau I.6 : Paramètres cristallins du composé $TlBa_2CuO_5$ donnés par Beyers et al. [14] et utilisés pour $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)

Site	x/a	y/a	z/c
Tl	0	0	0
Ba	1/2	1/2	0,2950
M	0	0	1/2
O1	0	0	0,2236
O2	1/2	0	1/2
O3	1/2	1/2	0

Tableau I.7 : Positions atomiques utilisées pour les composés $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)

L'atome d'oxygène O1 est en position apicale : il sera noté O_{ap} .

L'atome d'oxygène O2 est en position équatoriale dans le plan MO_2 : il sera noté $O_{\acute{e}q}(M)$.

L'atome d'oxygène O3 est en position équatoriale dans le plan TlO : il sera noté $O_{\acute{e}q}(Tl)$.

	Première énergie d'ionisation (eV)	Seconde énergie d'ionisation (eV)	Troisième énergie d'ionisation (eV)
Tl	6,11	20,43	29,83
Zn	9,39	17,96	39,72
Mg	7,65	15,03	80,14
Ba	5,21	10,00	

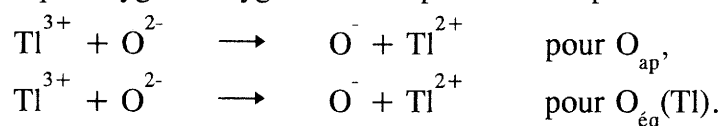
Tableau I.8 : Energies d'ionisation

Site atomique	Potentiel de Madelung V_M (V)
Tl	-26,3
Ba	-22,5
M	-38,9
O_{ap}	17,9
$O_{\acute{e}q}(M)$	12,8
$O_{\acute{e}q}(Tl)$	20,8

Tableau I.9 : Valeurs des potentiels de Madelung pour les sites atomiques des composés $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)

Rappelons que le calcul ci-dessus, visant à situer les différents niveaux d'énergie de façon qualitative, fait appel à des ions O^{2-} , ce qui correspond à un composé non stœchiométrique. Le composé stœchiométrique implique un degré d'oxydation intermédiaire pour l'oxygène ; ceci se traduit par une valence mixte O^-/O^{2-} (formellement $O^{-1,5}$) affectant l'oxygène équatorial du plan MO_2 , dont le niveau d'énergie est le plus proche de E_F . Dans ce cas, un transfert de charge $O_{\text{éq}} \rightarrow O_{\text{éq}}$ requiert une énergie nulle et décrit un transport électronique de type métallique.

Nous avons représenté à la figure I.8 le diagramme les énergies calculées des orbitales externes des divers ions des composés $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$). Cette figure montre que les états occupés les plus proches du niveau de Fermi sont à caractère oxygène, et que les transferts – autres que oxygène-oxygène – susceptibles de se produire sont :



La distance $Tl-O_{\text{éq}}(M)$ est trop grande pour considérer le transfert de charge correspondant. Nous avons calculé les énergies de transferts de la même façon que pour La_2CuO_4 ; elles sont indiquées dans le tableau I.10.

Transfert électronique	Energie	e^2/d
$Tl^{3+} + O_{\text{ap}}^{2-} \longrightarrow O_{\text{ap}}^- + Tl^{2+}$	$\Delta = 0,03 \text{ eV}$	-6,6 eV
$Tl^{3+} + O_{\text{éq}}(Tl)^{2-} \longrightarrow O_{\text{éq}}(Tl)^- + Tl^{2+}$	$\Delta = 4,3 \text{ eV}$	-5,3 eV

Tableau I.10 : Energie des transferts électroniques possibles dans le modèle ionique pour les composés $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)

Les énergies obtenues sont faibles et peuvent entrer en compétition avec le transfert oxygène - oxygène. Toutefois, un calcul de structure de bandes est nécessaire pour étudier les effets de covalence, notamment sur la nature des états proches de E_F . La prise en compte des transferts électroniques impliquant le thallium n'est justifiée que si les bandes associées - antilignes - ne sont pas trop déstabilisées en énergie par la covalence.

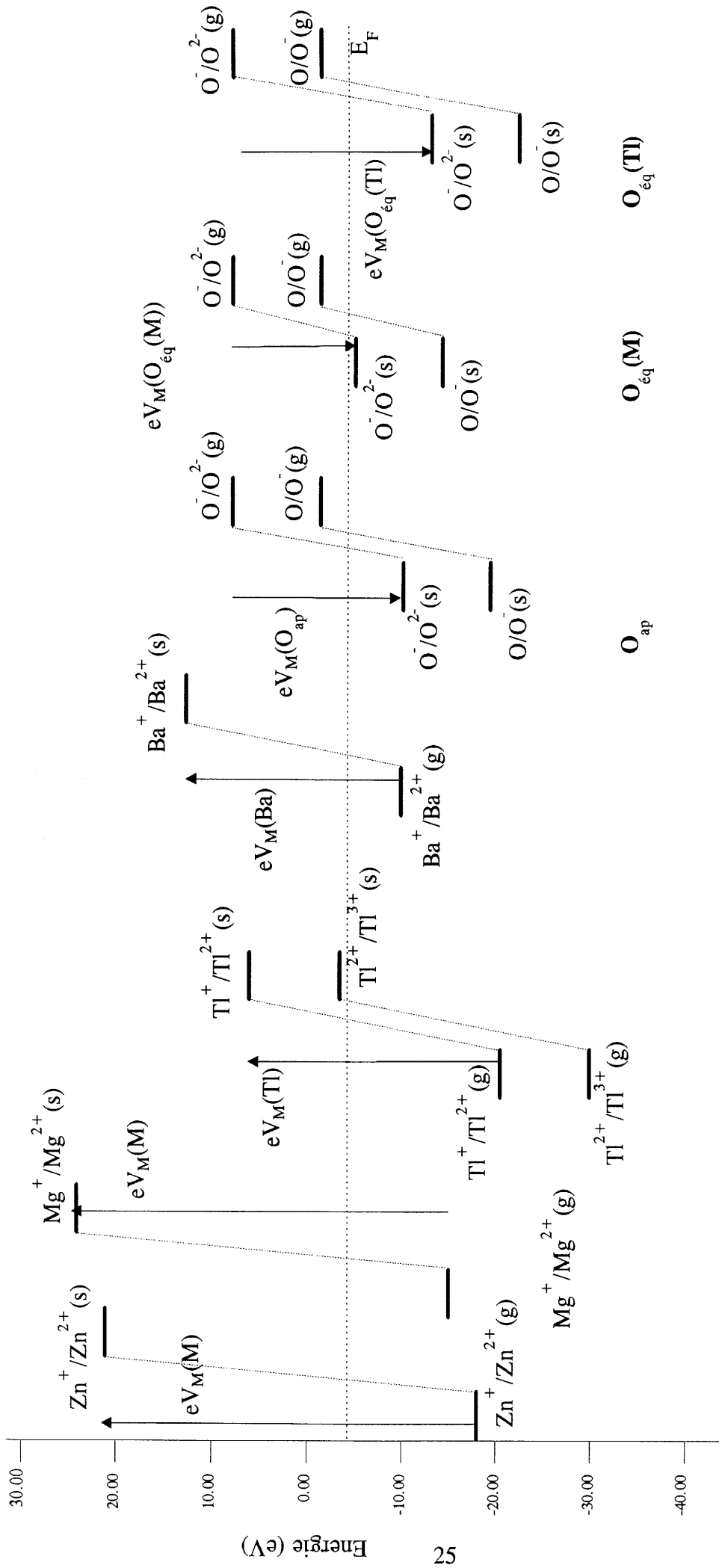


Figure I.8 : Energies des orbitales externes des divers ions des composés $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)

Les différences avec La_2CuO_4 tiennent en la présence, aux environs de E_F , des niveaux d'énergie du cuivre, alors que ceux du zinc et du magnésium se situent beaucoup plus haut. Il apparaît d'ores et déjà que $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ et $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ sont des composés intéressants pour étudier des porteurs de charge éventuels à caractère oxygène, et leur rôle possible dans les propriétés supraconductrices des cuprates.

Les similitudes avec le cas La_2CuO_4 sont :

- la proximité des niveaux d'énergies des ions O^{2-} et de E_F ,
- la question du rôle éventuel d'éléments hors plan MO_2 : des transferts de charge La-O et Tl-O sont-ils à prendre en compte ? Les calculs de structure de bandes, prenant en compte l'effet déstabilisant de la covalence sur les états antiliants à caractère La ou Tl, doivent permettre de préciser le rôle de ces éléments au niveau de Fermi.

I.D. Méthode EHTB : calcul des structures de bandes

Les calculs sont effectués en prenant pour base des orbitales atomiques de valence, de type Slater (STO), auxquelles sont associées les énergies regroupées dans le tableau I.11.

Orbitale atomique	Energie (eV)	Orbitale atomique	Energie (eV)
6s(Tl)	-11,60	6p(La)	-5,01
6p(Tl)	-5,80	5d(La)	-8,20
4s(Cu)	-11,40	2s(O)	-32,30
4p(Cu)	-6,06	2p(O)	-14,80
3d(Cu)	-14,00	2s(Mg)	-9,0
6s(Ba)	-6,62	2p(Mg)	-4,5
6p(Ba)	-3,92	4s(Zn)	-12,41
6s(La)	-7,67	4p(Zn)	-6,53

Tableau I.11 : Energies des orbitales atomiques de base

Ces énergies ont été reportées sur les figures I.9 et I.13 afin de pouvoir les comparer aux énergies des bandes obtenues.

I.D.1. La_2CuO_4

La figure I.9 montre les courbes de densité d'états totale et projetées sur l'oxygène et sur les cations (Cu et La) pour le composé La_2CuO_4 , calculées par la méthode EHTB. Nous avons utilisé les données de la structure idéalisée du composé, présentée au paragraphe I.C.1.a.

Les bandes associées à l'oxygène sont situées entre -17 et -14,5 eV et correspondent à des états globalement liants, comme l'indique la stabilisation par rapport aux orbitales 2p de base. Toutefois, on observe en haut de ces bandes à caractère 2p des états légèrement déstabilisés en énergie, associés à un pic de densité d'états, et qui seront analysés plus loin.

En montant en énergie, on trouve les bandes à caractère 3d du cuivre, antiliantes, montrant l'éclatement dû au champ cristallin ; la bande à caractère $3d_{z^2}$ croise le haut des bandes à recouvrement π (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}). Les bandes associées aux orbitales 5d du lanthane sont situées au-delà de -9 eV.

La covalence significative du composé est illustrée sur la figure par la contribution des cations aux bandes de l'oxygène, et réciproquement. En terme de populations atomiques, la contribution des cations représente 15,0% de la population totale des bandes 2p.

Le niveau de Fermi se situe au milieu de la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$ si on considère une occupation des orbitales cristallines par paire d'électrons appariés. Toutefois, ce composé étant un semiconducteur antiferromagnétique lorsqu'il est stœchiométrique, on peut placer E_F au-dessus de la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$, ce qui revient à considérer une occupation à électrons non appariés des orbitales de cette bande comme étant énergétiquement favorable.

Prédire la nature des trous de dopage ou des porteurs de charges à partir d'un tel diagramme, monoélectronique, n'est pas trivial dans le cas de bandes étroites, lesquelles traduisent une localisation significative des états. Il convient de considérer non seulement les orbitales cristallines au niveau de Fermi ($\sigma_{x^2-y^2}^*$), mais aussi celles situées plus bas en

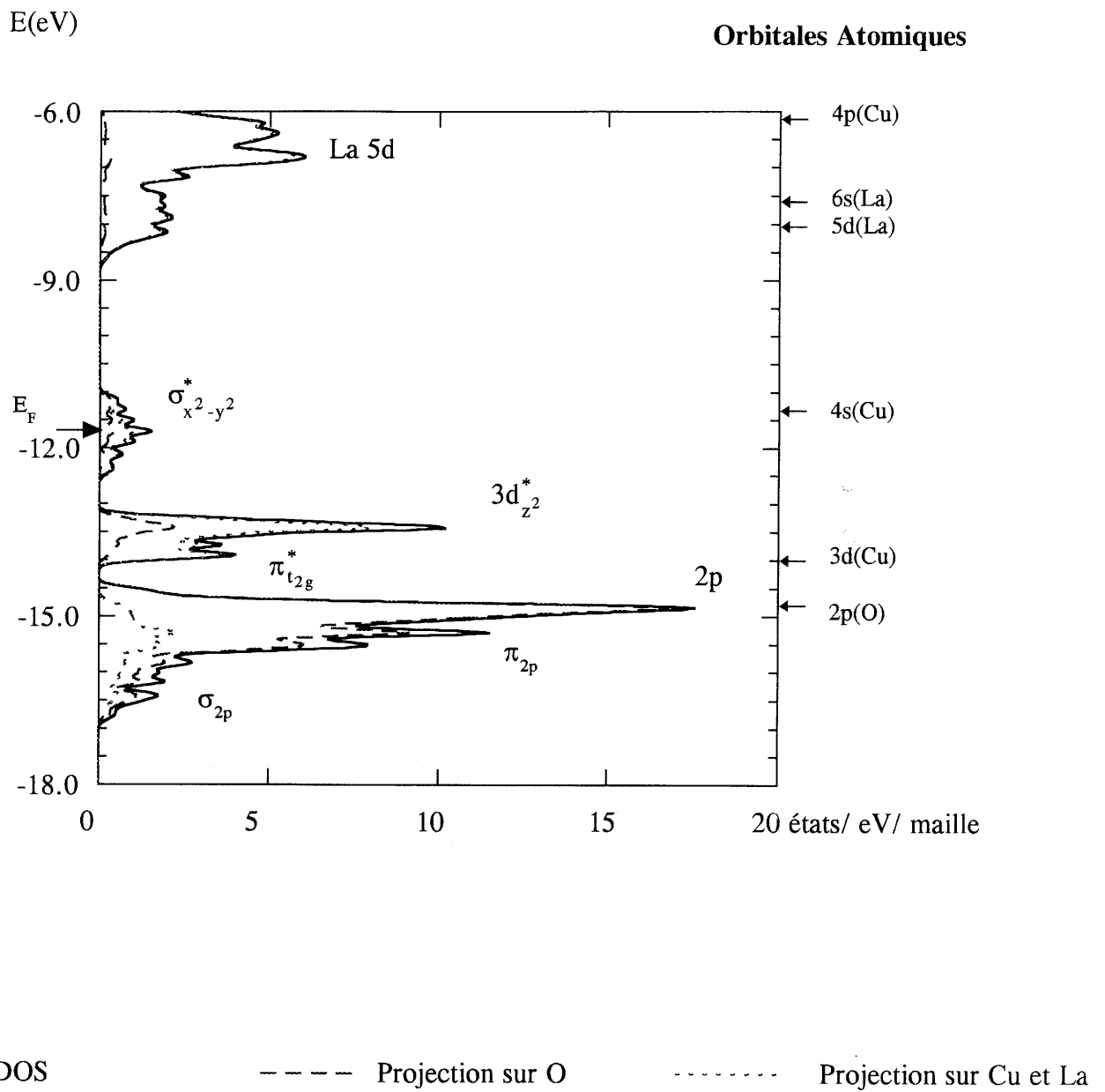


Figure I.9 : Courbes de densités d'états totale et partielles du composé La_2CuO_4

énergie et suffisamment localisées pour leur associer une énergie de Hubbard non négligeable. Ainsi, nous allons nous intéresser au pic de densité d'états attribué à l'oxygène. Un tel pic traduit une forte localisation, c'est à dire des orbitales à fort caractère atomique (peu hybridées). La description généralement acceptée des porteurs de charge dans les cuprates supraconducteurs correspond à des états localisés majoritairement sur l'oxygène équatorial ; ces états peuvent être décrits soit par la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$, faisant alors appel à la covalence de la liaison Cu-O, soit par des bandes 2p à faible contribution cationique.

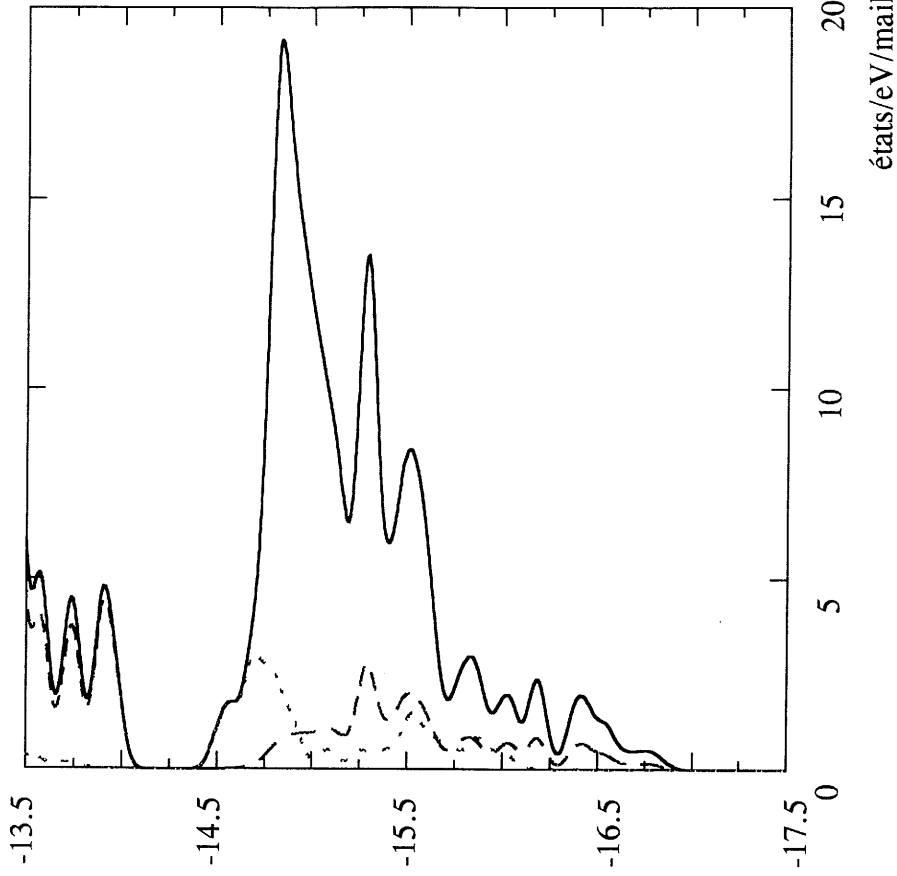
La structure de bandes et la position du niveau de Fermi montre que si des excitations électroniques vers les bandes du lanthane ne sont pas à exclure, les trous de dopage doivent affecter essentiellement des états à caractère cuivre et/ou oxygène équatorial.

La figure I.10 montre les densités d'états partielles dans les 12 bandes à caractère 2p de l'oxygène. Les cations contribuent d'autant plus que l'on est près du bas du diagramme : la stabilisation en énergie des états liants varie comme leur covalence. Le point le plus intéressant correspond en fait non pas au pic de densité d'états lui-même, mais à l'épaule immédiatement au-dessus, où seul l'oxygène équatorial est présent. Seule cette partie du diagramme fait apparaître un caractère purement oxygène, plus précisément attribué aux orbitales $2p_{x,y}$ (π) des oxygènes équatoriaux, perpendiculaires à la liaison Cu-O.

Les populations de recouvrements au sein des mêmes bandes (figure I.11) confirment que ces états purement oxygène ne contribuent pas à la liaison Cu-O et montrent qu'il s'agit d'états antiliants vis-à-vis des liaisons $O_{\text{éq}}-O_{\text{éq}}$.

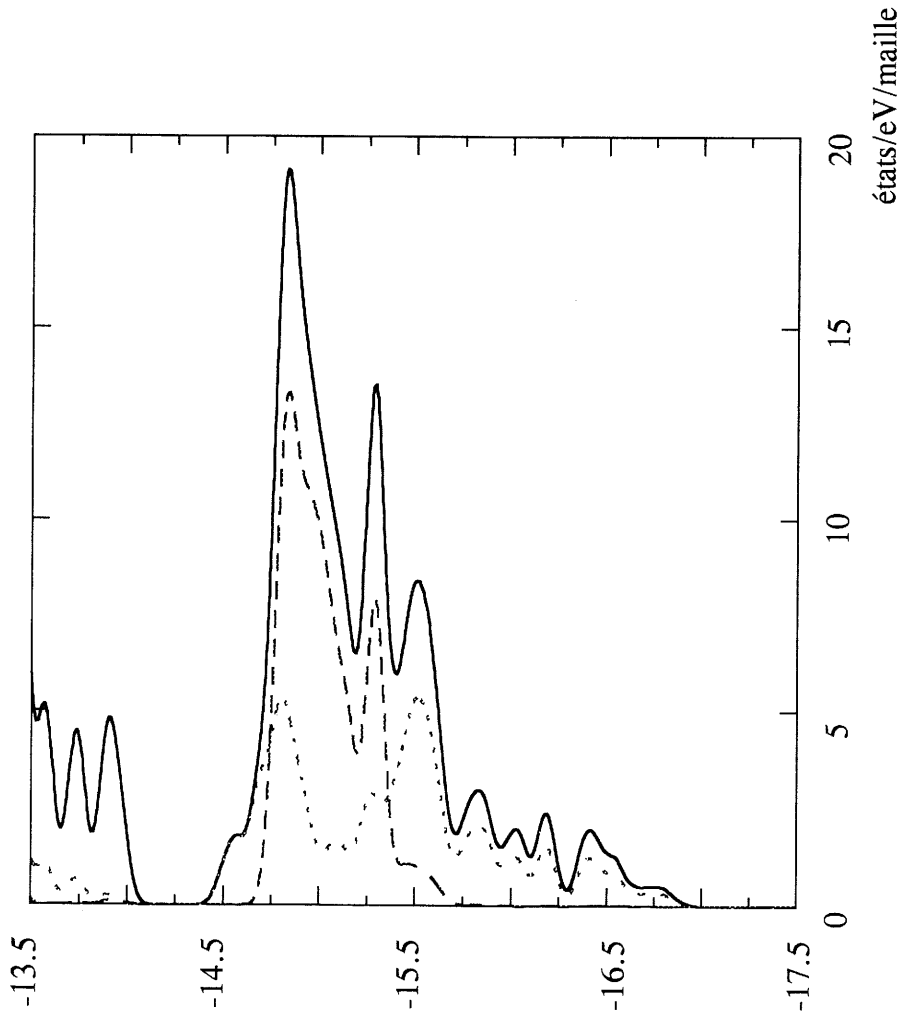
La figure I.12 est une représentation de l'orbitale cristalline la plus haute en énergie dans les bandes 2p, et de la densité électronique associée. Le réseau antiant, exclusivement oxygéné, d'orbitales $2p\pi$ apparaît. Le caractère parfaitement bidimensionnel correspond à celui des états de la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$, et est confirmé par une dispersion en énergie nulle le long de la direction c^* du réseau réciproque. Ainsi, la figure I.12 décrit non pas une mais une infinité d'orbitales cristallines dégénérées, de vecteur d'onde $\mathbf{a}^*/2 + \mathbf{b}^*/2 + z\mathbf{c}^*$, $-0.5 < z \leq 0.5$.

E(eV)



— DOS - - - Projection sur La et Cu ····· Projection sur $2p(\text{O}_{\text{eq}})$

E(eV)



— DOS - - - Projection sur O_{ap} ····· Projection sur O_{eq}

Figure I.10 : Courbes de densités d'états totale et partielles du composé La_2CuO_4 (bandes à caractère 2p)

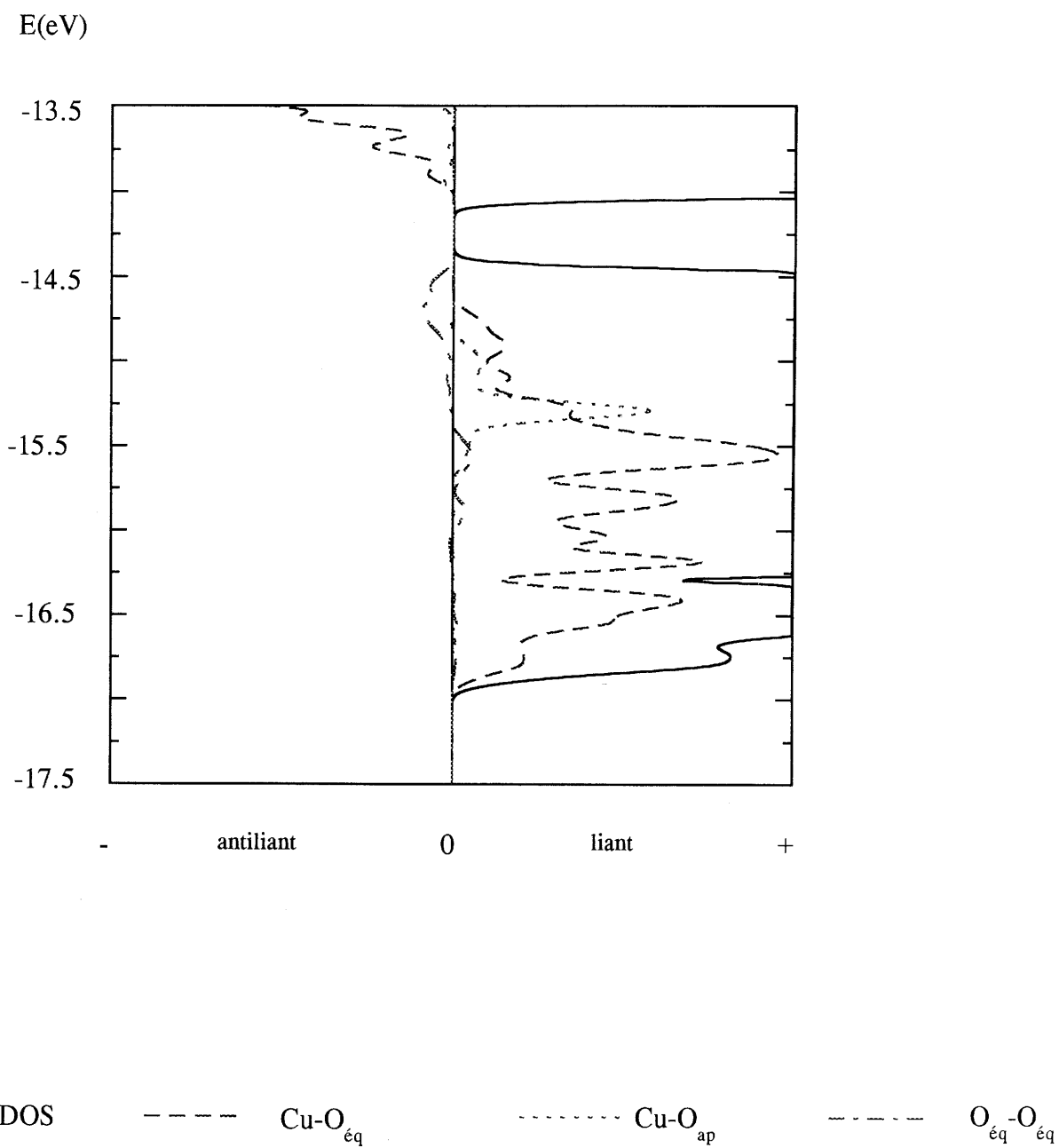


Figure I.11 : Population de recouvrement dans les bandes 2p pour le composé La_2CuO_4

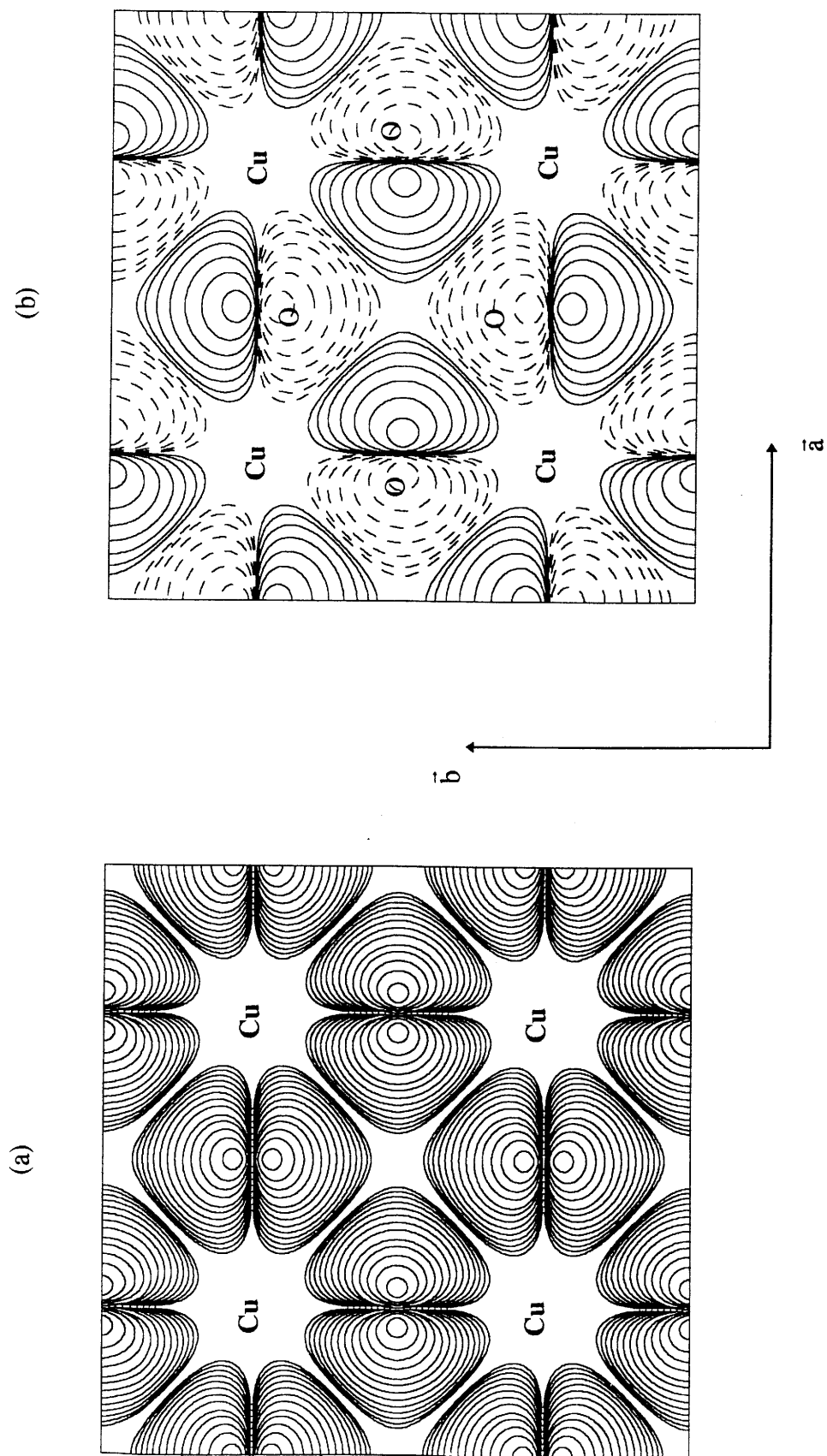


Figure I.12 : Orbitales cristallines (b) et densité électronique associée (a) du composé La_2CuO_4 en haut des bandes 2p de l'oxygène

Notons que les états purement oxygène de la figure I.10 sont de même symétrie que ceux de la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$ (par rapport au point $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ de la maille carrée, voir figure I.12).

Ces résultats concernant le calcul de la structure de bandes du composé La_2CuO_4 peuvent être étendus à l'ensemble des oxydes de cuivre supraconducteurs. En effet, les porteurs de charge de tous ces cuprates peuvent être décrits comme localisés soit dans la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$ associée au cuivre, soit dans les bandes 2p de l'oxygène dont le haut est à caractère purement oxygène. Une question s'impose alors : ces caractéristiques des structures de bande des cuprates sont-elles nécessaires pour que les matériaux soient supraconducteurs, ou encore qu'advient-il de la supraconductivité si l'on supprime la contribution de l'élément de transition, c'est à dire en particulier la bande $\sigma_{x^2-y^2}^*$?

Pour répondre à cette question, nous avons tout d'abord effectué le même type de calculs sur des composés exempts de cuivre et possédant les mêmes caractéristiques structurales.

I.D.2. TlBa_2MO_5 (M=Zn et Mg)

Les structures de bandes de $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ et $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ ont été calculées à l'aide de la méthode EHTB en considérant des structures idéalisées identiques à celle de $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ (voir paragraphe I.C.2.a).

Les courbes de densité d'états totale et projetée sur l'oxygène pour les deux composés (figure I.13) montrent d'une part leur plus faible covalence par rapport à La_2CuO_4 et l'absence de fait - les bases d'orbitales pour Zn et Mg sont de type 4s, 4p et 3s, 3p respectivement - de bandes de symétrie d. Les orbitales 3d du zinc sont considérées ici comme des orbitales de cœur. La prise en compte explicite d'orbitales 3d du zinc conduirait à des bandes à caractère 3d totalement occupées et n'affecterait pas la présence d'états purement oxygène, puisque ceux-ci sont dûs uniquement à la symétrie de translation.

Les bandes associées au thallium sont placées beaucoup plus haut en énergie que ne le laissait prévoir le modèle ionique. Cette forte déstabilisation est due à la covalence de la liaison Tl-O. Les transferts de charge oxygène - thallium évoqués dans le cadre du modèle ionique semblent donc à exclure pour les propriétés de transport. Ils peuvent servir de base

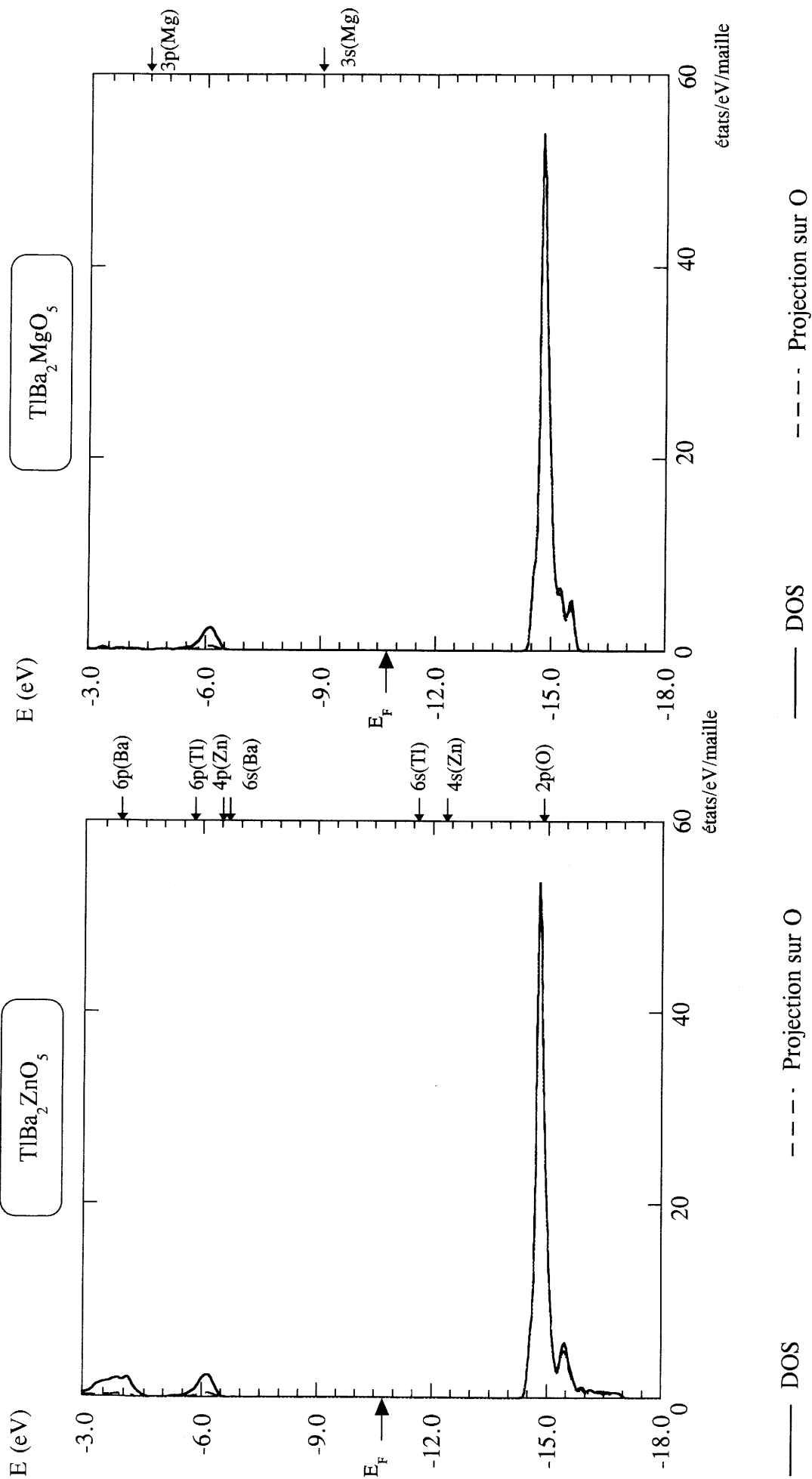


Figure I.13 : Courbes de densités d'états des composés $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ et $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$

à une description de la covalence de la liaison Tl-O, mais ne concernent alors que des états virtuels de haute énergie et des états occupés très stables.

La figure I.14 montre les bandes à caractère 2p ; comme dans le cas des cuprates, la contribution des cations n'apparaît sur le graphe qu'à environ 0.25 eV du 'haut de bande' et demeure très faible : en terme de populations atomiques, les cations dans les composés au zinc et au magnésium ne représentent respectivement que 4.0 et 2.8 % de la population totale des bandes 2p. Le niveau de Fermi pour les composés stœchiométriques, et correspondant à une double occupation des orbitales cristallines, se trouve à -14.6 eV. On considère pour cela 29 électrons dans 15 bandes 2p, soit un trou par groupement formulaire. Si les porteurs dans les cuprates supraconducteurs sont supposés de même nature, le taux de dopage correspondant (équivalent purement formellement à Cu^{3+}) est bien au-delà des taux permettant l'apparition de la supraconductivité. Néanmoins, même à un tel taux de trous, les états présents au niveau de Fermi dans les composés idéalisés au zinc et au magnésium sont à caractère purement oxygène et, comme le montre la figure I.15, exclusivement constitués d'orbitales $2p_x$ et $2p_y$ des oxygènes du plan ZnO_2 ou MgO_2 . Avant d'étudier plus en détails ces états, et afin de nous rapprocher encore du cas des cuprates, constatons que:

- une occupation à un électron des états les plus proches de E_F conduit à placer celui-ci encore plus près du haut des bandes 2p,

- les écarts expérimentaux à la stœchiométrie devraient correspondre à une réduction et placer E_F , là aussi, plus près du haut des bandes 2p.

Nous sommes en fait ici dans une situation quasi identique à celle des cuprates dopés, du point de vue de la nature des états décrivant les porteurs de charge, et bien sûr dans l'hypothèse où ceux-ci sont à caractère purement oxygène. Rappelons ici que la vérification de cette hypothèse est précisément un des buts de ce travail.

Si nous sommes là aussi en présence d'états bidimensionnels auxquels seul contribue l'oxygène équatorial, nous observons sur la figure I.15 la contribution importante à ces états des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ dirigées vers le cation M (Zn ou Mg), et notées $2p_{x,y}(\sigma)$ sur la figure. La représentation des densités électroniques associées à ces états purement oxygène (figure I.16) montre que l'on rencontre de fait deux types d'états :

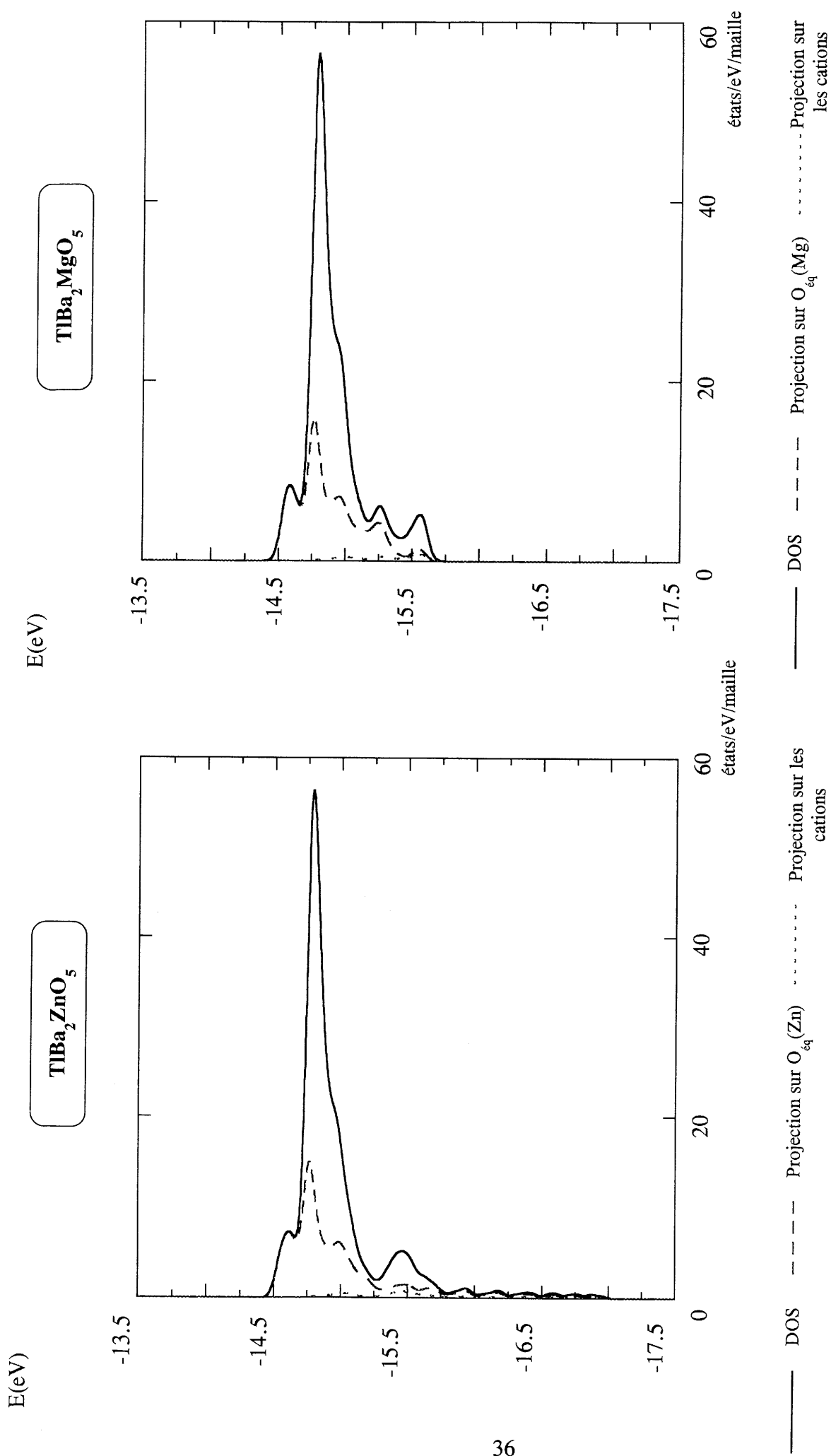


Figure I.14 : Courbes de densités d'états partielles des composés $TlBa_2ZnO_5$ et $TlBa_2MgO_5$ (bandes à caractère 2p)

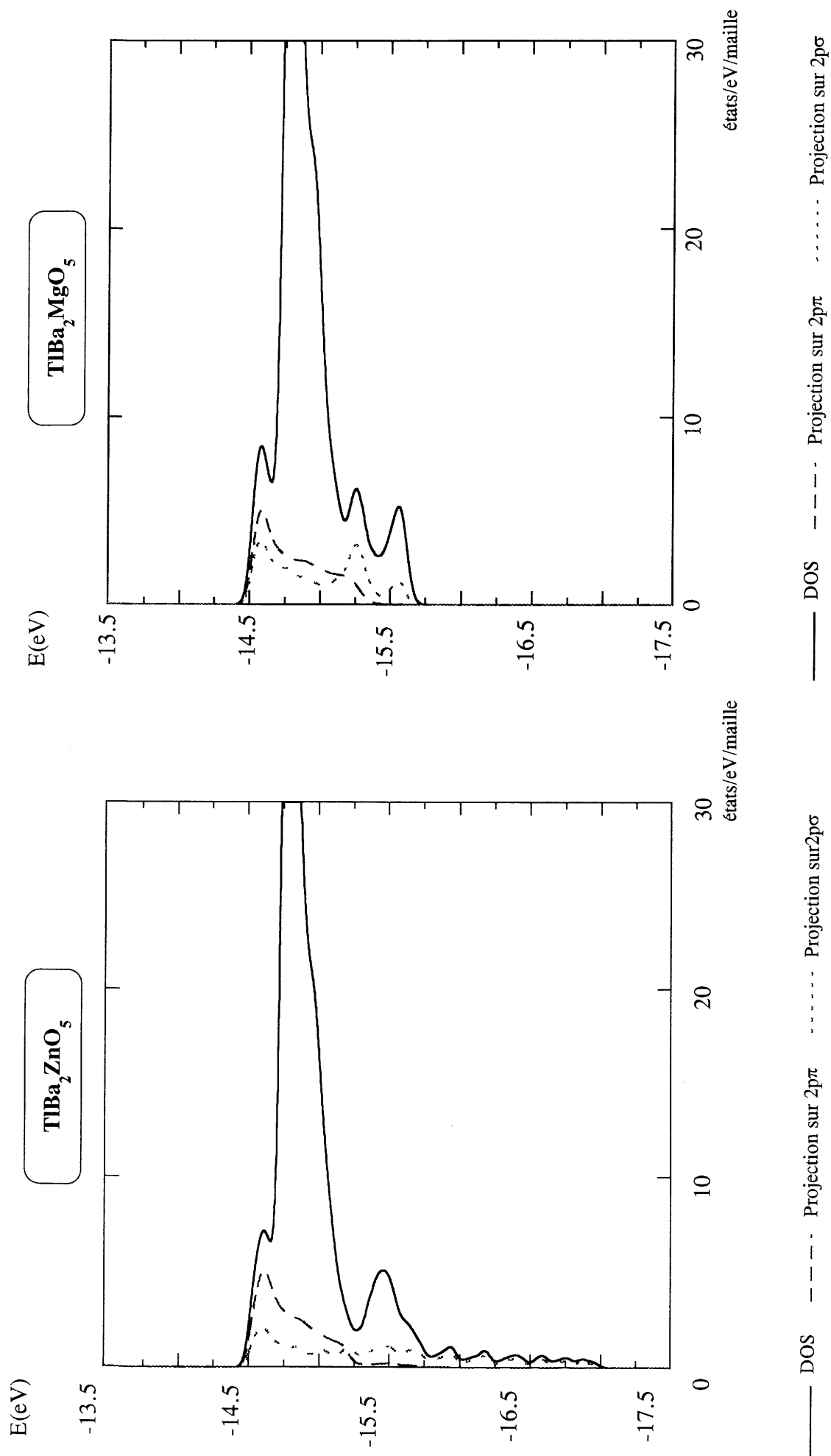


Figure I.15 : Courbes de densités d'états totale et projetées sur $O_{\text{éq}}$ (Zn, Mg) pour les composés $(\text{TlBa}_2\text{MO}_5, \text{M} = \text{Zn}, \text{Mg})$ (bandes à caractère 2p)

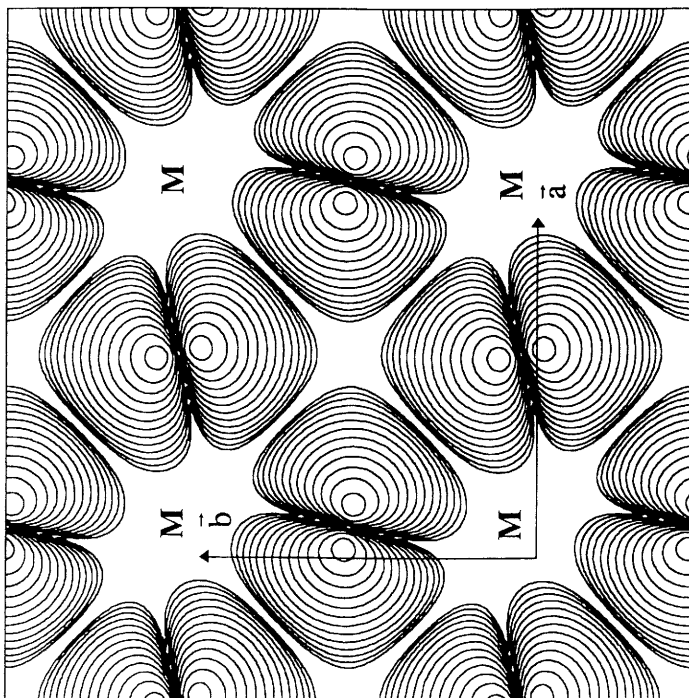
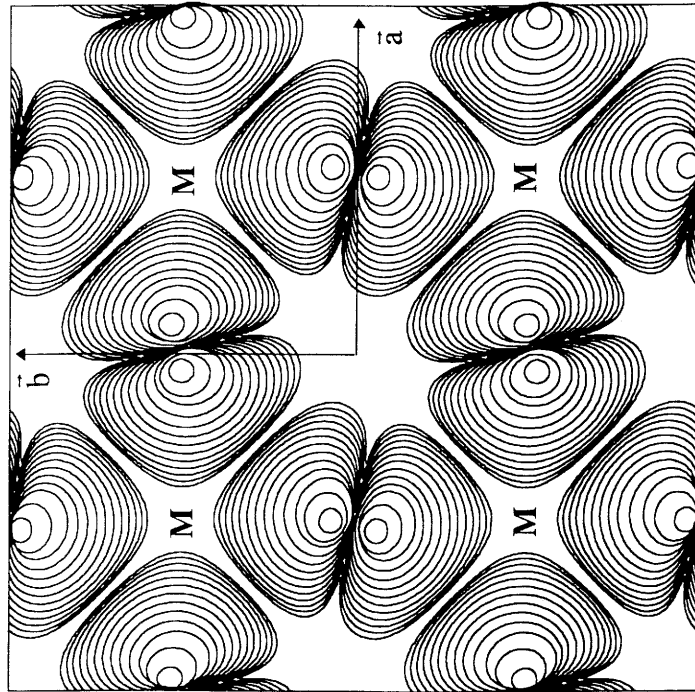


Figure I.16 : Densités électroniques associées aux orbitales cristallines de haut de bandes 2p pour les composés TlBa_2MO_5 ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Mg}$)

- d'une part des orbitales cristallines très proches de celles rencontrées dans les cuprates, combinaisons antiliantes d'orbitales $2p_{x,y}$ perpendiculaires à la liaison métal-oxygène.

- d'autre part des orbitales cristallines de même type et de même énergie que les précédentes, mais constituées d'orbitales $2p$ pointant vers le métal. Ce type d'orbitale cristalline est présente en haut des bandes $2p$ du fait de l'absence d'orbitales d du métal susceptibles de s'hybrider avec les orbitales $2p$, pour les vecteurs d'onde correspondants ($\mathbf{a}^*/2 + \mathbf{b}^*/2 + z\mathbf{c}^*$, $-0,5 < z \leq 0,5$).

Ces deux types d'orbitales cristallines sont strictement équivalents et donc dégénérés. Ils contribuent de façon antiliante aux liaisons – à faible recouvrement – entre oxygène équatoriaux (figure I.17). Les cartes de densité électronique de la figure I.16 diffèrent légèrement de celles de la figure I.12 ; si on appelle Ψ_σ et Ψ_π les orbitales cristallines antiliantes issues respectivement des orbitales atomiques $2p_{x,y}(\sigma)$ et $2p_{x,y}(\pi)$, nous rencontrons en fait en haut des bandes $2p$ des combinaisons normées de type $\lambda \cdot \Psi_\sigma + \lambda' \cdot \Psi_\pi$, combinaisons naturelles de par la symétrie et l'énergie identiques des orbitales Ψ_σ et Ψ_π .

Des porteurs de charges correspondant à des trous dans les bandes à caractère oxygène, s'ils existent, seront donc semblables dans ces composés et dans les cuprates supraconducteurs.

I.E. Conclusion

Les calculs de structures de bande montrent que, par effet de covalence, les niveaux d'énergie à caractère La et Tl sont nettement déstabilisés et ne doivent pas jouer de rôle prépondérant pour les propriétés de transport des composés étudiés ici.

Confirmant par contre les résultats obtenus par le modèle ionique, la méthode EHTB conduit à poser la question du rôle de l'oxygène au niveau de Fermi. Le modèle ionique place les niveaux des ions O^{2-} près de E_F dans tous les cas, et implique l'oxygène dans les transferts de charge de basse énergie. Les porteurs de charge dans $TlBa_2ZnO_5$ et $TlBa_2MgO_5$ devraient être de plus à caractère purement oxygène, pour des raisons de symétrie mises en lumière par la théorie des bandes.

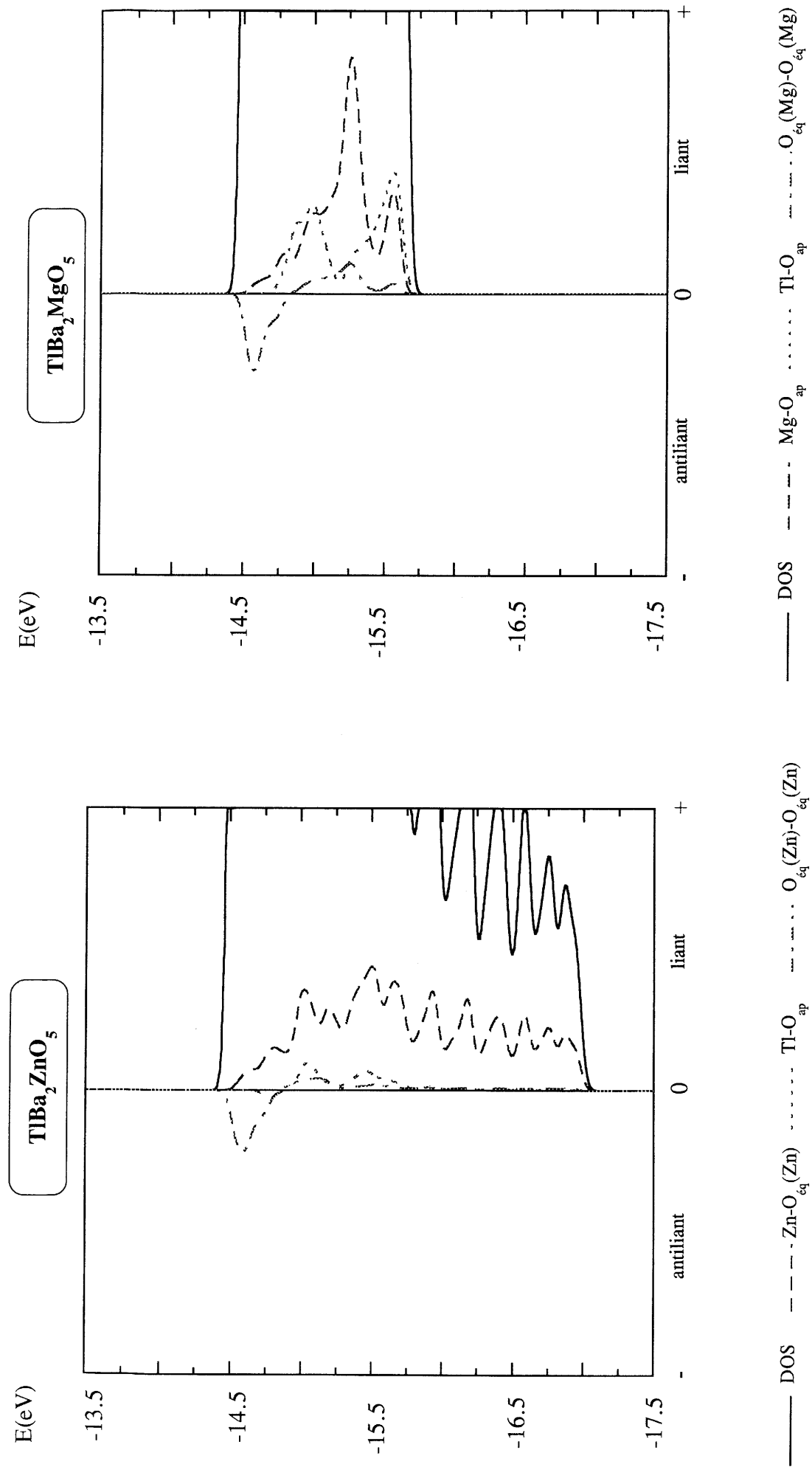


Figure I.17 : Populations de recouvrement dans les bandes 2p pour les composés $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ et $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$

Les deux modèles montrent, dans le cas des phases $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ et $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$, l'absence d'états à caractère métal et de transferts de charge impliquant celui-ci, contrairement à La_2CuO_4 . Nous avons donc ici un moyen d'étudier les rôles respectifs du cuivre et de l'oxygène - ou plus exactement des différents états cristallins basés sur ces éléments - dans les propriétés de transport des cuprates supraconducteurs.

L'intérêt des états purement oxygène mis en évidence par la méthode EHTB est leur caractère bidimensionnel, localisés dans les plans MO_2 , et leur symétrie identique à celle des états hybridés $\sigma_{x^2-y^2}^*$ -2p décrits traditionnellement.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] **J.G. Bednorz et K.A. Müller**
Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [2] **M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. T. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. W. Wang et C. W. Chu**
Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987).
- [3] **H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fuku-tani, T. Asano**
Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27, L209 (1988).
- [4] **Z. Z. Sheng, A. M. Hermann**
Nature 332, 138 (1988).
- [5] **S. N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissen et M. Marezio**
Nature 362, 226 (1993).
- [6] **M. A. Subramanian, G. H. Kwei, J. B. Parise, J. A. Goldstone, R. B. Von Dreele**
Physica C 166, 19 (1990).
- [7] **J. C. Grenier, N. Lagueyte, A. Wattiaux, J. P. Doumerc, P. Dordor, J. Etourneau, M. Pouchard, J. B. Goodenough, J. S. Zhou**
Physica C 202, 209 (1992).
- [8] **F. Abraham, J. C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki**
Solid State Ionics 40/41, 934 (1990).
- [9] **J. Zaanen, A. Sawatzky, J. W. Allen**
Physical Review Letter 55, 4, 418 (1985).

- [10] **H. H. Tippins**
Physical Review B 1, n°1, 126 (1970).
- [11] **J. B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai, R. Metzger**
Physica C 182, 351 (1991).
- [12] **"CRC Handbook of Chemistry and Physics"**
CRC, Boca Raton p.E80 (1989).
- [13] **M. O'Keeffe**
J. Solid State Chem. 85, 108 (1990).
- [14] **R. Beyers, S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, G. Gorman, T. C. Huang, S. La Placa**
Appl. Phys. Lett. 53(5), 432 (1988).

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

II.A. Introduction

II.A.1. Etude bibliographique des phases de type 1201

II.A.2. La volatilité de l'oxyde de thallium

II.A.3. La compétition avec les autres oxydes

II.B. Etude du système Ba - Tl - O

II.C. Manipulations

II.C.1. Préparation de "TlBa₂ZnO₅"

II.C.1.a. Mode opératoire

II.C.1.b. Résultats

II.C.2. Préparation de "TlBa₂MgO₅"

II.C.2.a. Mode opératoire

II.C.2.b. Résultats

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.A. Introduction

II.A.1. Etude bibliographique des phases de type 1201

● Le composé de la famille des oxydes supraconducteurs $Tl_m Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+m+2}$ pour lequel $m = n = 1$ est celui de formulation $TlBa_2CuO_5$, encore noté "1201". Une étude bibliographique a permis de mettre en évidence la grande difficulté de sa préparation (tableau II.1). En effet, la stœchiométrie de ce composé impose la forme trivalente pour la totalité des atomes de cuivre. Ceci explique d'une part l'instabilité importante du composé et d'autre part le fait qu'il ne soit pas supraconducteur. En conséquence, il existe peu d'articles concernant exclusivement cette phase et aucun d'entre eux ne décrit entièrement sa structure cristalline (les positions atomiques réelles ne sont pas connues). Le tableau II.1 met d'ailleurs en évidence le désaccord des résultats déjà parus, notamment en ce qui concerne la valeur du paramètre c .

● L'autre phase de référence de type 1201 est celle appartenant à la famille $TlSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{3+2n}$. Pour les mêmes raisons que son homologue au baryum, le composé $TlSr_2CuO_5$ n'est pas supraconducteur. Quant à sa structure, certains auteurs l'annoncent de symétrie quadratique, d'autres de symétrie orthorhombique (tableau II.2). Une forte non stœchiométrie en oxygène serait responsable de ces variations structurales.

● Dans le but de stabiliser ces composés et de les rendre supraconducteurs, toutes sortes de substitutions ont été tentées :

- des substitutions sur le site de l'atome de thallium, comme dans $(Tl,Bi)Sr_2CuO_5$ [7, 8], $(Tl,Pb)Sr_2CuO_5$ [9-13], ou encore $(Tl,Cr)Sr_2CuO_5$ [14],
- des substitutions sur le site des atomes de baryum ou de strontium, comme dans $Tl(Sr,La)CuO_5$ [15, 16] ou dans $Tl(Ba,La)CuO_5$ [17, 18],
- des substitutions mixtes comme dans $(Tl,Pr)(Sr,Pr)_2CuO_5$ [19],

Auteurs	Réf.	Préparation	Impuretés	Paramètres
Beyers et al.	[1]	$\frac{1}{2} \text{Tl}_2\text{O}_3 + 2 \text{BaO}_2 + \text{CuO}$ Pastilles Contenant : tube de silice scellé sous oxygène 880 °C, 3 h	oxydes du système Ba-Cu-O	quadratique $a = 0,3869 \text{ nm}$ $c = 0,9694 \text{ nm}$ P4/mmm
Gopalakrishnan et al.	[2]	$\frac{1}{2} \text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_2\text{CuO}_3$ Pastilles Contenant : feuille de nickel 877 °C, 30 mn, sous azote	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	quadratique $a = 0,3859 \text{ nm}$ $c = 0,9261 \text{ nm}$ P4/mmm
Ku et al.	[3]	$\frac{1}{2} \text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_2\text{CuO}_3$ Pastilles Contenant : enveloppe en or dans un creuset d'alumine 895 °C, 10 mn sous oxygène	Ba_2CuO_3	quadratique $a = 0,3859 \text{ nm}$ $c = 0,9229 \text{ nm}$ P4/mmm

Tableau II.1 : Récapitulatif des méthodes de préparation de la phase $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ selon différents auteurs.

Auteurs	Réf.	Préparation	Impuretés	Paramètres
Kim et al.	[4]	$Tl_2O_3 + \frac{1}{2} Sr_2CuO_3 + CuO$ Contenant : non précisé 850°C, 30 mn	CuO	quadratique a = 0,37344 nm c = 0,9007 nm P4/mmm
Ganguli et Subramanian	[5]	$Tl_2O_3 + SrO_2 + CuO$ Contenant : tube d'or scellé 875°C, 24 h	Sr_2CuO_3 $Sr_4Tl_2O_7$ $SrCuO_2$	orthorhombique a = 0,3661 nm b = 0,3739 nm c = 0,899 ,m Pmmm
Ohshima et al.	[6]	$Tl_2O_3 + Sr_2CuO_3$ Pastilles Contenant : tube d'or scellé 875°C, 24 h	non précisé	orthorhombique a = 0,36605 nm b = 0,37815 nm c = 0,8965 nm Pmmm

Tableau II.2 : Récapitulatif des méthodes de préparation de la phase $TlSr_2CuO_5$ selon différents auteurs.

- des substitutions sur le site de l'atome d'oxygène comme dans $\text{TlBa}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_5$ [20].

Ces substitutions ont pour but d'abaisser la valence formelle du cuivre et de tendre vers un nombre optimal de porteurs de charge dans les bandes cuivre - oxygène. A ce titre, nous décrivons par la suite quelques travaux bibliographiques qui nous apparaissent pertinents sur le sujet et qui concernent plus particulièrement la stœchiométrie en oxygène ou la substitution sur le site de l'oxygène.

La structure cristalline de $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$ orthorhombique a été déterminée par Oshima et al. [6] en combinant l'information structurale locale, obtenue par microscopie électronique haute résolution, et la résolution de la structure moyenne par diffraction des neutrons sur poudre, affinée par la méthode Rietveld.

Le spectre de poudre a été indexé dans une maille orthorhombique de paramètres $a = 0,36605$ nm, $b = 0,37815$ nm, $c = 0,8965$ nm et de groupe d'espace Pmmm. L'observation de pics de faible intensité implique le doublement du paramètre b ; ceci a été confirmé par l'étude en diffraction électronique. Nous avons reporté au tableau II.3 les valeurs des paramètres atomiques, des taux d'occupation et des facteurs d'agitation thermique. Les distances interatomiques sont regroupées au tableau II.4.

L'analyse de la structure révèle la présence de lacunes d'oxygène sur les sites O(5) et O(6) de la couche CuO_2 . Les taux d'occupation de ces sites, 0,74 et 0,46 respectivement, montrent un désordre partiel des lacunes d'oxygène. Cependant, la structure idéalisée peut être décrite comme une succession, selon \vec{b} , d'octaèdres CuO_{4+2} allongés le long de l'axe \vec{c} et de plans carrés CuO_{2+2} parallèles à l'axe \vec{c} . La répartition des atomes de cuivre et d'oxygène dans la couche CuO_{2-x} est donnée à la figure II.1. Grâce aux taux d'occupation obtenus par affinement Rietveld, le degré d'oxydation du cuivre peut se déduire : il s'élève à environ 2,12. Cependant, l'échantillon étudié par Ohshima et al. ne présente pas de propriétés supraconductrices montrant ainsi le rôle néfaste de ce point de vue des lacunes d'oxygène au sein de la couche CuO_2 .

Atome	Site	Taux occu.	x	y	z	B(Å ³) ou Beq(Å ²)(*)
Tl(1)	4y	0,25	0,05	0,032	0	0,7
Tl(2)	1e	0,95	0	0,5	0	1,6*
Sr	4v	1	0,5	0,248	0,291	1,0
Cu(1)	1c	1	0	0	0,5	0,5
Cu(2)	1g	1	0	0,5	0,5	0,5
O(1)	4y	0,46	0,549	0,284	0	1,2
O(2)	2q	1	0	0	0,231	2,5*
O(3)	2r	1	0	0,5	0,259	2,8*
O(4)	2n	1	0	0,252	0,5	0,6
O(5)	1d	0,74	0,5	0	0,5	0,6
O(6)	1h	0,45	0,5	0,5	0,5	0,6

Tableau II.3 : Paramètres structuraux du composé $Tl_2Sr_4Cu_2O_y$

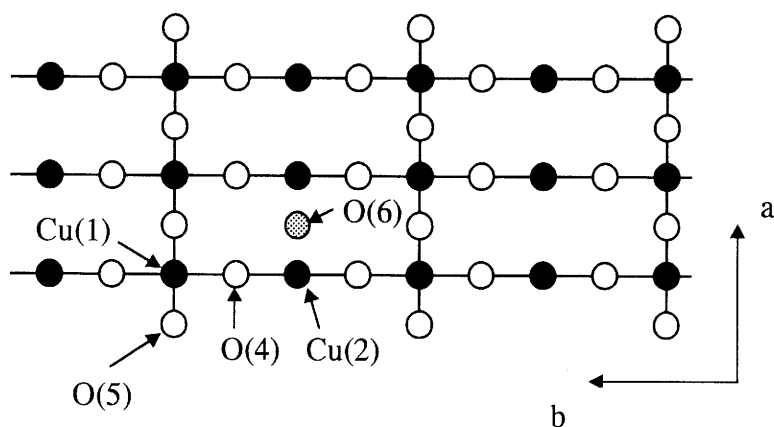


Figure II.1 : Répartition des atomes de cuivre et d'oxygène dans les plans CuO_2

Distances interatomiques du composé $Tl_2Sr_4Cu_2O_y$ (nm)	
Tl(1)-O(1 ⁱ)	0,240
Tl(1)-O(1)	0,263
Tl(1)-O(1 ⁱⁱ)	0,266
Tl(1)-O(1 ⁱⁱⁱ)	0,280
Tl(1)-O(2)	0,209 (x 2)
Tl(2)-O(1 ^{iv})	0,232 (x 3)
Tl(2)-O(1)	0,259 (x 4)
Tl(2)-O(3)	0,233 (x 2)
Sr-O(1)	0,263 (x 2)
Sr-O(2)	0,268 (x 2)
Sr-O(3)	0,266 (x 2)
Sr-O(4)	0,262 (x 2)
Sr-O(5)	0,265
Sr-O(6)	0,267
Cu(1)-O(2)	0,241 (x 2)
Cu(1)-O(4)	0,191 (x 2)
Cu(1)-O(5)	0,183 (x 2)
Cu(2)-O(3)	0,216 (x 2)
Cu(2)-O(4)	0,188 (x 2)
Cu(2)-O(6)	0,183 (x 2)

Codes de symétrie : i) 1-x, y, z ; ii) -1-x, y, z ; iii) 1-x, -y, z ; iv) -1+x, y, z.

Tableau II.4 : Distances interatomiques du composé $Tl_2Sr_4Cu_2O_y$

Pan et Greenblatt [10] ont étudié le rôle de la stœchiométrie en oxygène sur les propriétés physiques des échantillons de $Tl_{1-x}Pb_xSr_2CuO_{5-\delta}$ avec $0,4 \leq x \leq 0,5$. La substitution du Tl^{3+} par Pb^{4+} entraîne une diminution de la valence moyenne du cuivre (la stœchiométrie en oxygène restant égale par ailleurs). Les degrés d'oxydation du thallium et du plomb ayant été confirmés par une étude XANES (+3 et +4 respectivement), la valence du cuivre dépend donc des taux de substitution en plomb et de la stœchiométrie en oxygène, et donc des conditions de synthèse. Les paramètres cristallins de la phase quadratique P4/mmm varient de 0,3726 à 0,3736 nm pour a et de 0,905 à 0,901 nm pour c.

Une relation entre conditions de synthèse, paramètres cristallins et propriétés physiques a pu être établie. L'échantillon n°1, traité à haute température (900°C), trempé à l'azote liquide, présente un comportement semiconducteur; son spectre de diffraction des rayons X de poudre s'indexe dans le système quadratique avec le paramètre a le plus faible et le paramètre c le plus grand. Ces variations sont attribuées par Pan et Greenblatt à une perte en oxygène. En effet, l'augmentation du paramètre c rend compte de l'accroissement du taux de Cu^{2+} et du renforcement de l'effet Jahn-Teller (élongation de l'octaèdre), la diminution du paramètre a étant due à l'effet Jahn-Teller et aux lacunes d'atomes d'oxygène dans le plan TlO. Les échantillons n°2 et n°3, traités à plus basse température (850°C) et trempés à la température ambiante, présentent une température critique T_c de 60K; les mêmes échantillons recuits sous oxygène ont un comportement métallique indépendant de la température.

Une étude par thermogravimétrie sous courant d'oxygène a permis de mettre en évidence une prise de poids plus importante pour les échantillons n°1 et n°2 (0,3 % dans un cas, 0,15 % dans l'autre), ces échantillons présentant alors un comportement métallique. De plus, il apparaît que la réaction est irréversible, des traitements thermiques sous argon ou sous vide des échantillons oxygénés n'ayant pas permis de les rendre supraconducteurs. La phase non stœchiométrique est alors métastable.

Ainsi, Pan et Greenblatt montrent que la stœchiométrie en oxygène dans l'échantillon détermine la concentration en trous dans les plans CuO_2 et donc la valence formelle du cuivre entraînant des modifications de propriétés physiques. Toutefois la localisation des lacunes d'oxygène n'est pas précisée dans cet article.

L'abaissement de la valence du cuivre peut s'effectuer par la substitution du La^{3+} au Ba^{2+} (transfert d'électrons à la couche CuO_2) comme dans $\text{TlBa}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_5$ [17, 18]. Une autre voie consiste à remplacer l'oxygène par le fluor comme dans $\text{TlBa}_2\text{CuO}_{5-x}\text{F}_x$. Subramanian a étudié cette solution solide [20]. Les spectres de diffraction des rayons X sur poudre ont été indexés dans le système quadratique avec le groupe d'espace P4/mmm; les paramètres a et c croissent avec le taux de fluor substitué. Les propriétés supraconductrices de ces échantillons ont été mises en évidence à la fois par mesures magnétiques et électriques, ils présentent des températures critiques comprises entre 30 et 75 K. Toutefois, la concentration réelle en fluor des échantillons et sa localisation dans la structure ne sont pas précisées. M. A. Subramanian émet l'hypothèse, en relation avec des oxyfluorures de type K_2NiF_4 tels que $\text{K}_2\text{NbO}_3\text{F}$ [21] et $\text{Sr}_2\text{FeO}_3\text{F}$ [22], que le fluor se localise sur les sites des atomes d'oxygène apicaux.

- L'ensemble de cette étude bibliographique met en évidence la grande diversité des conditions expérimentales permettant la préparation des phases de type 1201. Aucun paramètre ne semble s'imposer de façon évidente. En effet, les manipulations se font tantôt sous oxygène, tantôt à l'air; les creusets sont de plusieurs natures : alumine, or, nickel, silice; les temps de réaction varient de quelques minutes à plusieurs heures; les produits de départs peuvent être des peroxydes, des carbonates, des nitrates, des oxydes binaires ou encore des précurseurs ternaires...

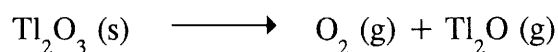
De plus, des essais de préparation selon les conditions opératoires décrites ci-dessus ne nous ont pas conduit aux résultats escomptés.

Deux raisons essentielles permettent d'expliquer les difficultés pour obtenir des phases de pureté suffisante :

- la grande volatilité de l'oxyde de thallium Tl_2O ,
- les réactivités très différentes des oxydes mis en jeu.

II. A. 2. La volatilité de l'oxyde de thallium

La source de thallium la plus usitée est l'oxyde de thallium Tl_2O_3 . Pourtant, cet oxyde présente l'inconvénient de se décomposer en oxygène et monoxyde gazeux Tl_2O dès 530°C sous une pression partielle d'oxygène de 0,01 atmosphère [23] :



L'oxyde de thallium Tl_2O ainsi produit est extrêmement toxique et volatil. Quelles que soient les précautions de manipulation prises, la volatilisation de Tl_2O ne peut être évitée, ce qui occasionne des pertes de masse et donc une stœchiométrie en thallium différente de celle calculée initialement. Le contenant idéal serait un creuset à la fois inerte chimiquement vis-à-vis des constituants et capable de résister à des pressions élevées de monoxyde de thallium. Cependant, un tel contenant n'existe pas à ce jour. Une solution acceptable consiste à insérer les réactifs dans un creuset d'or pincé, lui-même enfermé dans un tube de silice scellé sous pression partielle d'oxygène ou d'oxyde Tl_2O . Le creuset d'or assure alors l'inertie chimique tandis que le tube de silice assure la protection de l'environnement en piégeant l'oxyde de thallium. Toutefois, ce dispositif ne permet pas de contrôler de façon précise le nombre de moles d'atomes de thallium réellement mises à la disposition de la réaction.

II.A.3. La compétition avec les autres oxydes

Les trois cations présents dans nos réactions sont : Tl^{3+} , Ba^{2+} (ou Sr^{2+}), Cu^{2+} . Les oxydes susceptibles de se former sont donc ceux appartenant aux systèmes suivants : Tl-O, Ba-O (ou Sr-O), Ba-Tl-O (ou Sr-Tl-O), Tl-Cu-O, Ba-Cu-O (ou Sr-Cu-O) et Tl-Ba-Cu-O (ou Tl-Sr-Cu-O). La formation du composé $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ implique que les trois oxydes initiaux (Tl_2O_3 , BaO, CuO) soient disponibles au même moment de la réaction et qu'ils soient aussi réactifs les uns que les autres. Compte tenu de la grande stabilité des oxydes parasites que sont $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_5$, BaCuO_2 , $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ pour les composés au baryum et Sr_2CuO_3 , $\text{Sr}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$ et SrTl_2O_4 pour les composés au strontium, on comprend aisément combien il est difficile de prévenir leur formation.

Certains auteurs préconisent des temps de réactions de 1 heure à 1 heure 30 minutes pour favoriser la formation de $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$ [10]. Des temps supérieurs sont néfastes entraînant la volatilisation de Tl_2O . D'autres auteurs utilisent comme produits de départ des mélanges d'oxydes pré-réagis appelés précurseurs, l'addition de l'oxyde de thallium s'effectuant dans un deuxième temps. Pourtant, leur stabilité rend souvent impossible leur complète disparition.

II.B. Etude du système Ba - Tl - O

Dans le but de comprendre les mécanismes de réaction entre BaO_2 - Tl_2O_3 et les oxydes MO avec $M=\text{Zn}$, Mg , nous avons réalisé une étude bibliographique, suivie d'une analyse thermogravimétrique des différents constituants et mélanges réactionnels.

Une étude récente, effectuée par Jondo et al. [24] sur la décomposition thermique de BaO_2 sous courant d'oxygène, a révélé un début de décomposition vers 600°C . Ces auteurs signalent également une phase stable dans le domaine de température compris entre 800°C et 1000°C , de composition voisine de " $\text{BaO}_{1,3}$ ", BaO n'étant obtenu qu'à haute température. Le spectre de diffraction des rayons X de la phase " $\text{BaO}_{1,3}$ ", trempée à 900°C , n'a pas pu être indexé. Nous avons, pour notre part, effectué une analyse thermogravimétrique de BaO_2 sous courant d'oxygène jusqu'à 700°C . Nous notons une faible perte de poids (0,409 %) à partir de 500°C ; elle est de 2,837 % à 700°C . La perte de poids maximale théorique est de 9,45 %.

De part l'intérêt des cuprates supraconducteurs, le système $\text{BaO-Tl}_2\text{O}_3$ a fait l'objet de recherches récentes. Cependant, trois phases du système avaient déjà été annoncées, citons Ba_2TlO_4 et $\text{Ba}_3\text{Tl}_4\text{O}_9$ par Lopato et al. en 1966 [25] et $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ par Schenck et al. en 1974 [26].

Zhou et al. ont repris cette étude [27]. Grâce à une série de réactions à partir de BaO_2 et Tl_2O_3 , dans le domaine de température de 650 à 730°C , pour des durées de 15 à 20 heures entrecoupées de broyage et de pastillage, ils ont confirmé l'existence de $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ et stabilisé un composé de formulation $\text{Ba}_4\text{Tl}_6\text{O}_{13}$. Dans une autre étude [28], ces mêmes auteurs ont mis en évidence une solution solide s'étendant de BaTl_2O_4 à $\text{Ba}_4\text{Tl}_{10}\text{O}_{19}$ ainsi que deux autres phases de compositions respectives : $\text{Ba}_6\text{Tl}_{14}\text{O}_{27}$ et $\text{Ba}_2\text{Tl}_{10}\text{O}_{17}$. Ils signalent également la difficulté d'obtention de phases pures. Une étude par diffraction électronique leur a permis de préciser les paramètres cristallins de toutes les compositions isolées et de proposer une filiation structurale basée sur le type perovskite.

L'établissement du diagramme de phase $\text{BaO} - \text{TlO}_{1,50}$ a été entrepris par Jondo et al. [24]. Cette étude a été menée à partir du mélange $\text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{BaO}_2$ sous pression d'oxygène de 1 atm. et dans le domaine de température de 600 à 1100°C . Nous donnons la représentation de ce diagramme à la figure II.2. Quatre phases seulement ont été mises en

évidence : BaTl_2O_4 , $\text{Ba}_4\text{Tl}_6\text{O}_{13}$, $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ et $\text{Ba}_4\text{Tl}_2\text{O}_7$. Ces auteurs signalent cependant l'existence d'une phase dans le domaine riche en baryum en équilibre avec $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ et $\text{BaO}_{1,3}$ qui n'a pas pu être identifiée.

Nous avons mené une étude par analyse thermogravimétrique jusqu'à $T = 450^\circ\text{C}$ à partir d'un mélange $2\text{BaO}_2 + \text{Tl}_2\text{O}_3$ (ce dernier provient de la décomposition préalable du nitrate de thallium à 300°C). A 380°C , nous notons une faible perte de poids et l'apparition d'un palier. L'analyse du diffractogramme des rayons X, après retour à température ambiante, montre en plus des raies de BaO_2 et Tl_2O_3 prédominantes, des raies caractéristiques de la phase $\text{Ba}_4\text{Tl}_6\text{O}_{13}$ ainsi que d'autres raies non identifiées : la réaction entre BaO_2 et Tl_2O_3 commence donc à basse température.

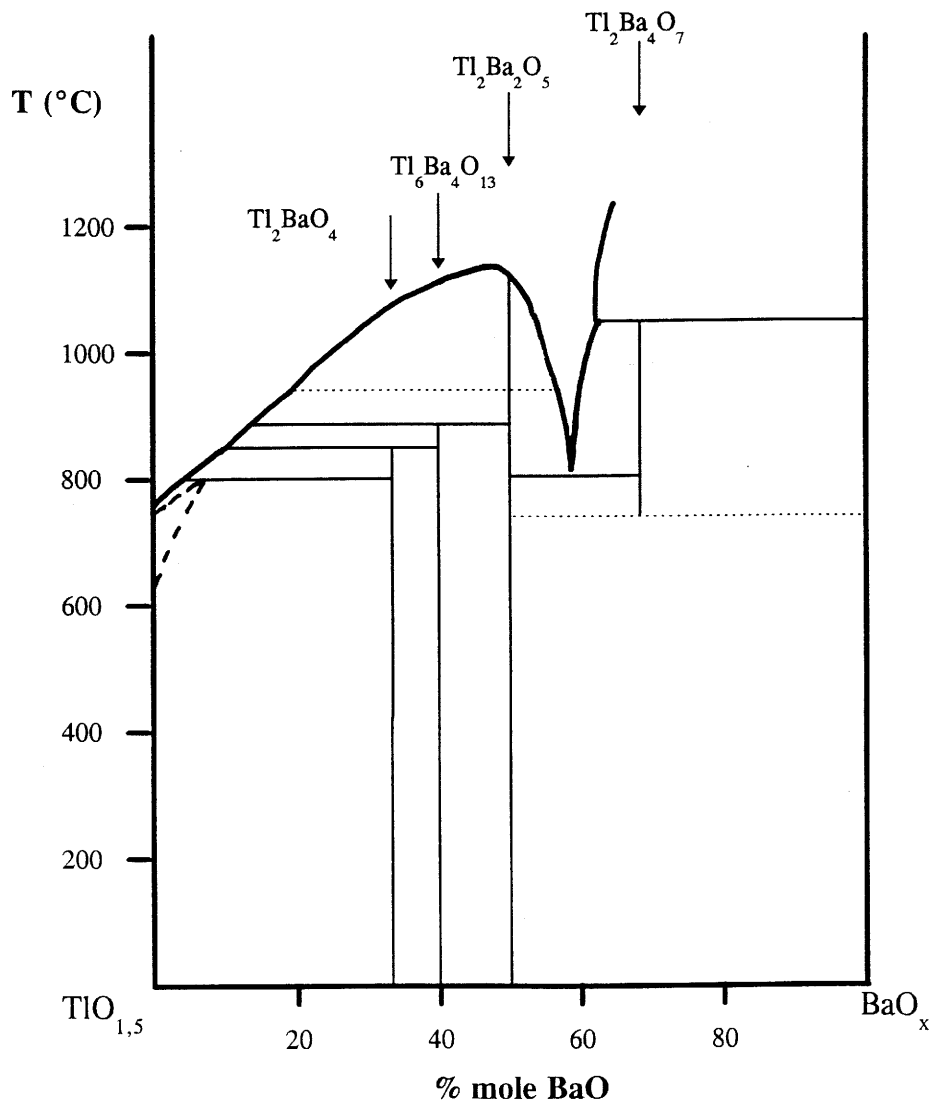


Figure II.2 : Diagramme de phase BaO - $\text{TlO}_{1,5}$ établi par Jondo et al. [24]

II.C. Manipulations

Pour les raisons exposées au chapitre précédent (chapitre I), le but recherché est la préparation de phases isotopes du composé $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ exemptes de métaux de transition. Pour remplacer le cuivre, notre choix s'est porté sur les ions divalents Zn^{2+} et Mg^{2+} .

Un grand nombre d'expériences a été tenté pour obtenir les composés purs.

Compte tenu des difficultés exposées précédemment, l'idée directrice de notre travail a été d'obtenir des oxydes très réactifs au même moment de la réaction et ceci à faible température afin d'éviter toute volatilisation de l'oxyde de thallium.

II.C.1. Préparation de " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ "

II.C.1.a. Mode opératoire

Des premiers essais consistaient en la réaction simple des oxydes commerciaux Tl_2O_3 , ZnO et du peroxyde de baryum BaO_2 . Les résultats, non satisfaisants, ont montré que ces produits commerciaux n'étaient pas suffisamment réactifs pour l'obtention de la phase recherchée.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons utilisé les nitrates de zinc et de thallium comme intermédiaires de préparation, en nous basant sur la méthode des nitrates utilisée antérieurement par Ruiz Aragón et al. [29]. En effet, portés à peine au-dessus de leur température de décomposition, ces nitrates donnent naissance à des oxydes plus réactifs que les produits commerciaux.

Toutes nos expériences ont été réalisées suivant le schéma opératoire suivant :

- ① Les oxydes commerciaux Tl_2O_3 (ABCR, pureté 99,99%) et ZnO (Johnson Matthey, ultrapur) sont pesés en quantités stœchiométriques.
- ② Chacun des deux oxydes est dissous dans de l'acide nitrique dilué.
- ③ Après dissolution totale des deux oxydes, les deux solutions sont mélangées.
- ④ La solution est évaporée à sec puis le produit obtenu est porté à 300°C .

Cette dernière opération, couplée à l'étude de l'évolution du poids du mélange solide, permet de s'assurer que l'ensemble des nitrates s'est décomposé et que le produit n'est qu'un mélange d'oxydes. Toute trace de nitrate résiduel est immédiatement mise en

évidence lors de la réaction finale avec le peroxyde de baryum par la formation du nitrate de baryum $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, très stable dans le domaine de température utilisé.

⑤ Ces oxydes réactifs, Tl_2O_3 et ZnO , sont mélangés dans un mortier d'agate avec le peroxyde de baryum BaO_2 (Cerac, pureté 99%).

⑤ Le mélange des poudres est alors mis sous la forme de pastilles.

⑥ Les pastilles sont placées dans une nacelle d'alumine puis subissent un traitement thermique sous flux d'oxygène dynamique.

Différentes manipulations ont été menées dans lesquelles variaient les vitesses de chauffe et de refroidissement, la température du palier de réaction et la durée de ce palier.

Après chaque traitement thermique, les pastilles sont broyées afin de caractériser la poudre obtenue par diffraction des rayons X. Toutefois, la simple observation de l'aspect des pastilles, et plus particulièrement de leur couleur et de leur homogénéité, nous renseigne sur l'état d'avancement de la réaction. En effet, le mélange initial des réactifs est de couleur marron foncé et la phase recherchée s'est révélée vert/jaune. Des pastilles encore brunes après le passage au four montrent donc que si la phase " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " entre dans la formulation du produit, elle n'est pas le seul constituant présent. La présence du peroxyde de baryum non réagi, détectée par diffraction des rayons X, a entraîné un recuit systématique des pastilles.

II.C.1.b.Résultats

Lors de ces expériences, le spectre de diffraction des rayons X de la poudre finale a toujours mis en évidence la présence d'une phase déjà connue : $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$ [25] ainsi que celle du produit de départ ZnO . Cependant, une autre phase majoritaire, s'indexant dans le système quadratique et de paramètres $a=0,381$ nm et $c=0,962$ nm, apparaît sur le diffractogramme. Nous lui avons attribué la formulation " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " par analogie avec les paramètres cristallins de la phase $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ [1, 2, 3]. Nous nous sommes donc attachée à l'obtenir avec la plus grande pureté possible. Il nous a fallu alors résoudre le problème lié à la compétition entre la formation de la phase " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " et celle de l'oxyde binaire $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$. L'ensemble des expériences réalisées dans cette optique a permis de tirer les enseignements suivants :

☞ l'apparition de la phase parasite $Ba_2Tl_2O_5$ est favorisée par des températures de palier trop élevées ou des introductions à chaud des pastilles dans le four,

☞ à l'inverse, la formation de la phase de type 1201 nécessite une cinétique de réaction plus lente couplée à une succession de recuits et de broyages du mélange solide,

☞ ces opérations intermédiaires de broyage et de pastillage doivent être réalisées sous atmosphère inerte afin d'éviter la formation de $BaCO_3$ et donc la dégradation du mélange réactionnel. En effet, l'affinité des oxydes ou peroxydes alcalino-terreux et a fortiori du baryum pour le gaz carbonique est bien connue; elle est d'ailleurs à l'origine d'une nouvelle famille supraconductrice : les cuprates oxycarbonates.

Cependant, le problème de la présence constante de ZnO dans les poudres obtenues n'a pas pu être résolu malgré des variations de stœchiométrie initiale des produits de départ. Ceci pose le problème de la stœchiométrie exacte du composé " $TlBa_2ZnO_5$ " : existe-t-il un déficit en zinc ou a-t-on un excès de thallium et de baryum ?

Finalement, le cycle thermique le plus adapté pour cette synthèse est représenté sur la figure II.3 .

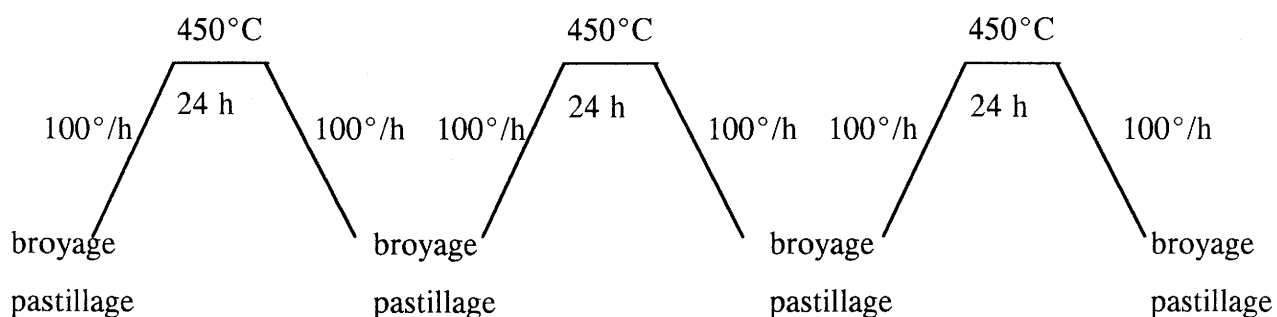


Figure II.3 : Cycle thermique optimal pour la préparation de " $TlBa_2ZnO_5$ "

A titre de comparaison, nous donnons les spectres de diffraction des rayons X des réactifs BaO_2 , ZnO , Tl_2O_3 (figure II.4) ainsi que ceux des phases " $TlBa_2ZnO_5$ " et $Ba_2Tl_2O_5$ (figure II.5).

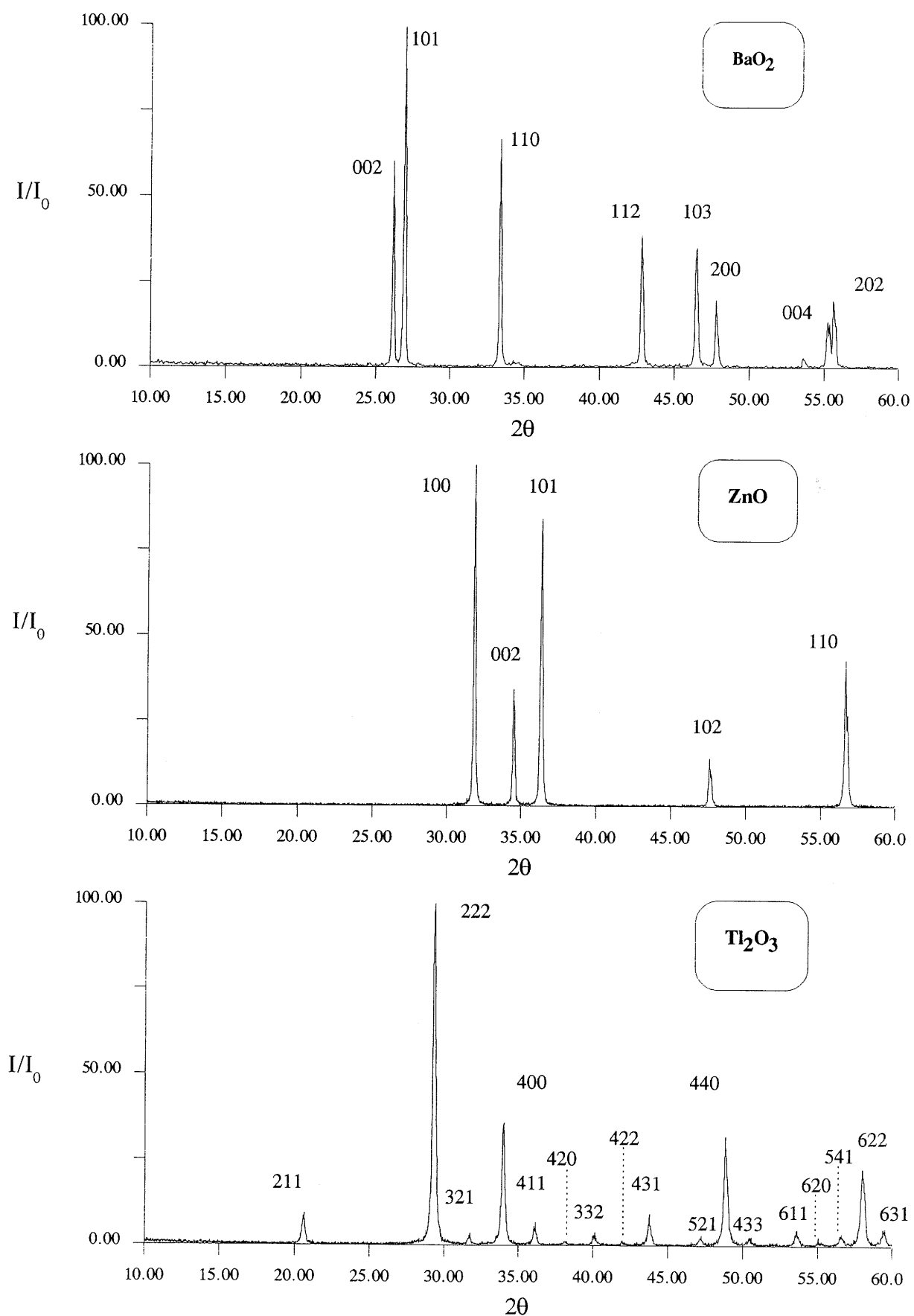


Figure II.4 : Diffractogrammes des rayons X de BaO₂, ZnO et de Tl₂O₃

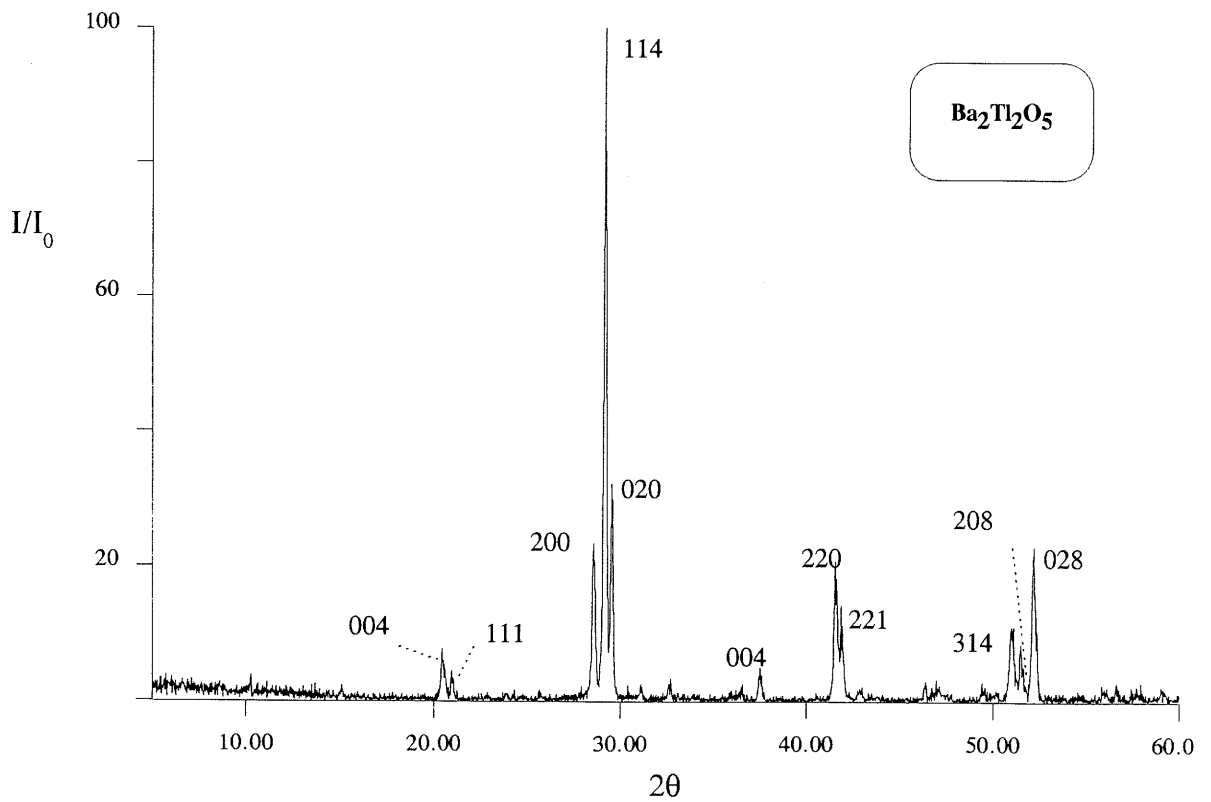
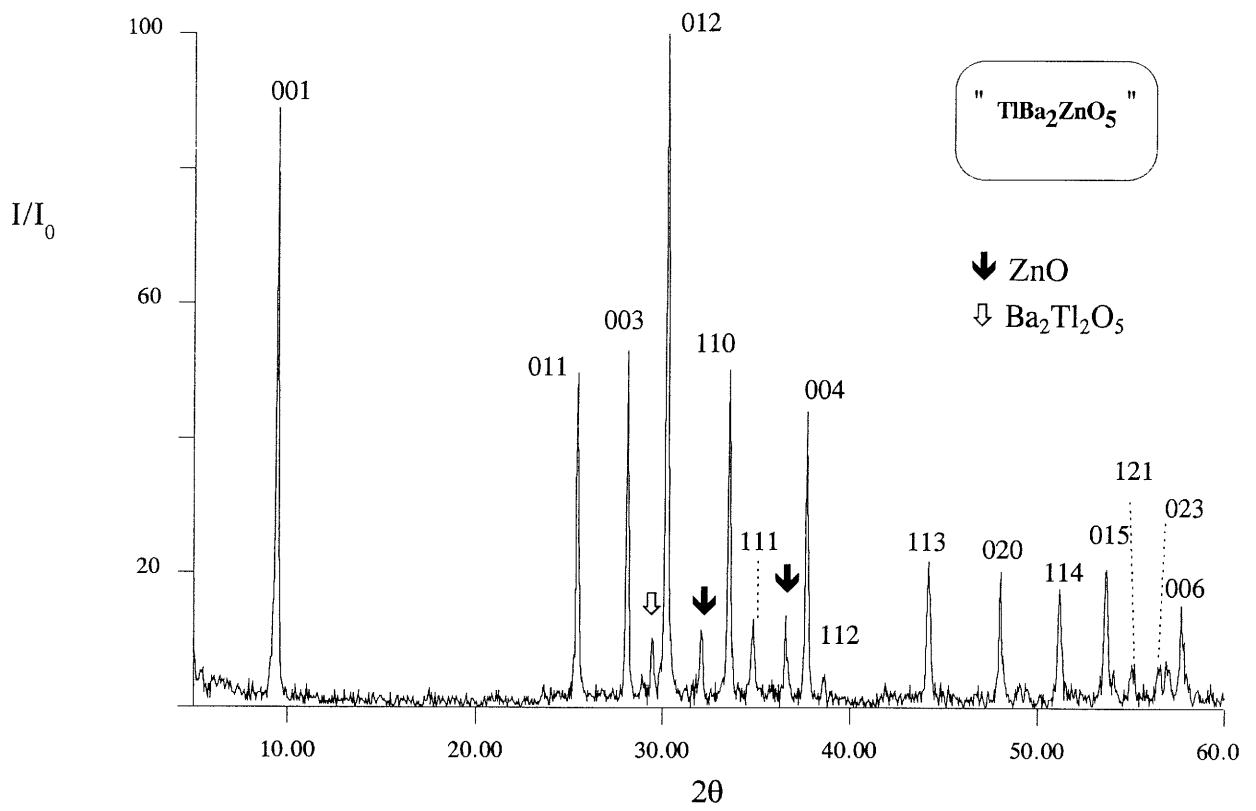


Figure II.5 : Diffractogrammes des rayons X de "TlBa₂ZnO₅" et de Ba₂Tl₂O₅

II.C.2. Préparation de " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ "

II.C.2.a. Mode opératoire

Grâce aux renseignements fournis par les expériences concernant la phase au zinc, nous avons pu aboutir rapidement à l'obtention d'une phase quasi pure.

Pour y parvenir, nous avons donc suivi le même mode opératoire que celui décrit précédemment. La source de magnésium utilisée est le carbonate MgCO_3 (Johnson Matthey, pureté puratronic) qui se dissout complètement dans l'acide nitrique dilué.

II.C.2.b. Résultats

Il existe une grande similitude entre les résultats obtenus pour le composé " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " et ceux concernant la phase " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ ". En effet, durant ces expériences, nous avons synthétisé une nouvelle phase de symétrie quadratique et de paramètres $a = 0,379$ nm et $c = 0,962$ nm. De plus, nous avons de nouveau été confrontée au problème de la formation de l'oxyde binaire $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$. Une fois encore, une réaction en plusieurs étapes a conduit à de meilleurs résultats qu'une réaction unique; nous avons en particulier obtenu une phase exempte d'impureté $\text{Ba}_2\text{Tl}_2\text{O}_5$.

La figure II.6 représente le cycle thermique qui nous a permis d'obtenir la phase la plus pure.

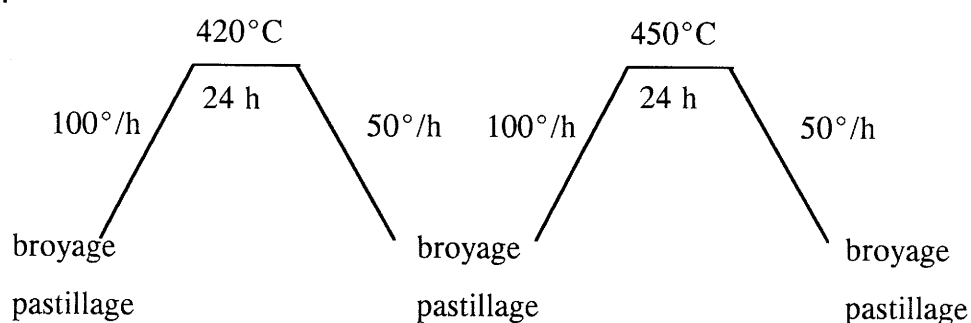


Figure II.6 : Traitement thermique optimal pour la préparation de " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ "

Le diffractogramme de rayons X du produit obtenu après ce traitement thermique est représenté sur la figure II.7.



Figure II.7 : Spectre de diffraction des rayons X de la phase " $TlBa_2MgO_5$ " .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] **R. Beyers, S. S. P. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, G. Gorman, T. C. Huang, S. La Placa**
Appl. Phys. Lett. 53(5), 432 (1988).
- [2] **I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer**
Physica C 175,183 (1991).
- [3] **H. C. Ku, M. F. Tai, J. B. Shi, M. J. Shieh, S. W. Hsu, G. H. Hwang, D. C. Ling, T. J. Watson-Yang, T. Y. Lin**
Jpn. J. Appl. Phys. 28, L923 (1989).
- [4] **J. S. Kim, J. S. Swinnea, H. Steinfink**
J. Less-Common Met. 156, 347 (1989).
- [5] **A. K. Ganguli, M. A. Subramanian**
J. Solid State Chem. 93, 250 (1991).
- [6] **E. Ohshima, M. Kikuchi, F. Izumi, K. Hiraga, T. Oku, S. Nakajima, N. Ohnishi, Y. Morii, S. Funahashi, Y. Syono**
Physica C 221, 261 (1994).
- [7] **S. Li, M. Greenblatt, A. J. Jacobson**
Mat. Res. Bull. 26, 229 (1991).
- [8] **M. H. Pan, M. Greenblatt**
Physica C 184, 235 (1991).
- [9] **G. H. Kwei, J. B. Shi, H. C. Ku**
Physica C 174, 180 (1991).

- [10] **M. H. Pan, M. Greenblatt**
Physica C 176, 80 (1991).
- [11] **C. Martin, D. Bourgault, C. Michel, J. Provost, M. Hervieu,
B. Raveau**
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 26, 1 (1989).
- [12] **T. Kaneko, T. Wada, A. Ichinose, H. Yamauchi, S. Tanaka**
Physica C 177, 153 (1991).
- [13] **E. Ohshima, M. Kikuchi, M. Nagoshi, R. Suzuki, S. Nakajima, K.
Nagase, Y. Syono**
Physica C 214, 182 (1993).
- [14] **Z. Z. Sheng, Y. F. Li, Y. Q. Tang, Z. Y. Chen, D. O. Pederson**
Solid State Communications 83, n° 3, 205 (1992).
- [15] **M. H. Whangbo, M. A. Subramanian**
J. Solid State Chem. 91, 403 (1991).
- [16] **M. Huve, C. Michel, C. Martin, M. Hervieu, A. Maignan,
J. Provost, B. Raveau**
Physica C 179, 214 (1991).
- [17] **M. A. Subramanian, G. H. Kwei, J. B. Parise, J. A. Goldstone, R. B.
Von Dreele**
Physica C 166, 19 (1990).
- [18] **T. Manako, Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Satoh, H. Igarashi**
Physica C 158, 143 (1989).

- [19] **D. Bourgault, C. Martin, C. Michel, M. Hervieu, J. Provost, B. Raveau**
J. Solid State Chem. 78, 326 (1989).
- [20] **M. A. Subramanian**
Mat. Res. Bull. 29, 119 (1994).
- [21] **F. Galasso, W. Darby**
J. Phys. Chem. 66, 1318 (1962).
- [22] **F. Galasso, W. Darby**
J. Phys. Chem. 67, 1451 (1963).
- [23] **D. Cubicciotti, F. J. Keneshea**
J. Phys. Chem. 71, 808 (1967).
- [24] **T. K. Jondo, R. Abraham, M. T. Cohen-Adad, J. L. Jorda**
J. Alloys and Compounds 186, 347 (1992).
- [25] **L. M. Lopato, Z. A. Yaremenko, S. G. Tresyatskii**
Ukr. Khim. Zh. 32, 437 (1966).
- [26] **R. V. Schenck, H. Müller-Buschbaum**
Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 197 (1974).
- [27] **W. Zhou, R. S. Liu, P. P. Edwards**
J. Solid State Chem. 87, 472 (1990).
- [28] **W. Zhou, R. S. Liu, P. P. Edwards**
J. Solid State Chem. 91, 32 (1991).

- [29] **M. J. Ruiz Aràgon, C. Rial, E. Moràn, J. B. Torrance, N. Menéndez, J. B. Tornero**
Solid State Ionics 63-65, 932 (1993).

CHAPITRE III

CARACTERISATION

III.A. Affinements des paramètres cristallins

III.B. Dosage iodométrique

III.B.1. Principe du dosage

III.B.2. Dosage des cations Tl^{3+}

III.B.3. Dosage de l'ensemble des porteurs de charge

III.B.4. Applications numériques

III.C. Spectrométrie Raman

III.C.1. Principe de l'analyse

III.C.2. Techniques expérimentales

III.C.3. Résultats expérimentaux

III.C.4. Conclusion

III.D. Microscopie électronique à transmission

III.E. Résonance paramagnétique électronique

III.D.1. Les trous électroniques dans BaO_2

III.D.2. Les trous électroniques dans " $TlBa_2ZnO_5$ "

III. CARACTERISATION

Les préparations décrites dans le chapitre II prouvent l'existence des composés de type 1201 de formulation approximative suivante : "TlBa₂ZnO₅", "TlBa₂MgO₅". Toutefois, une quantité non négligeable d'impuretés subsiste dans chacun des produits obtenus. Une tentative d'affinement par la méthode Rietveld [1] a montré que la pureté était insuffisante pour pouvoir déterminer les positions atomiques de chacun des deux oxydes. Aussi avons-nous utilisé d'autres techniques pour confirmer l'isotypie de nos composés avec la phase de formulation TlBa₂CuO₅. Dans un premier temps, nous avons affiné les paramètres cristallins de chacune des deux phases. Par la suite, une étude par microscopie électronique en transmission a confirmé nos résultats.

III.A. Affinement des paramètres cristallins

Les paramètres cristallins sont affinés grâce au programme Fullprof (option profile matching), à partir du spectre de diffraction des rayons X de poudre enregistré pas à pas et des valeurs approchées des paramètres de maille. Les raies des deux diffractogrammes s'indexent dans la symétrie quadratique. Les résultats obtenus concernant les deux composés étudiés sont regroupés dans le tableau III.1.

	a (nm)	c (nm)
"TlBa ₂ ZnO ₅ "	0,38119(6)	0,96233(8)
"TlBa ₂ MgO ₅ "	0,37947(8)	0,96231(10)

Tableau III.1 : Paramètres cristallins affinés des composés "TlBa₂ZnO₅" et "TlBa₂MgO₅"

Nous donnons aux tableaux III.2 et III.3 les valeurs des distances réticulaires observées pour ces deux composés.

Les deux oxydes possèdent quasiment le même paramètre c alors que la différence est plus importante pour les paramètres a. Ceci est dû au fait que la distance M - O (M =

Zn^{2+} , Mg^{2+}) influe fortement sur le paramètre a alors que le paramètre c est fortement dépendant des distances impliquant les autres cations du composé, en particulier Ba^{2+} . Les cations Zn^{2+} et Mg^{2+} en coordinence octaédrique possèdent respectivement un rayon ionique de 0,074 nm et 0,072 nm [2]. Le paramètre a traduit cette différence.

hkl	Distances réseau calculées (nm)	Distances réseau observées (nm)	2θ (°)
001	0,96233	0,96298	9,18
101	0,35440	0,35431	25,11
003	0,32078	0,32072	27,79
102	0,29879	0,29865	29,89
110	0,26955	0,26952	33,21
111	0,25954	0,25979	34,49
004	0,24058	0,24055	37,35
112	0,23515	0,23460	38,33
113	0,20636	0,20637	43,83
200	0,19060	0,19060	47,67
114	0,17949	0,17947	50,83
105	0,17181	0,17182	53,27
211	0,16786	0,16789	54,62
203	0,16386	0,16378	56,11
212	0,16069	0,16068	57,29
204	0,14940	0,14940	62,07
106	0,14784	0,14782	62,81
007	0,13748	0,13748	68,15

Tableau III.2 : Distances réticulaires du composé "TlBa₂ZnO₅"

hkl	Distances réseau calculées (nm)	Distances réseau observées (nm)	2θ (°)
001	0,9623	0,9632	9,18
101	0,35301	0,35302	25,21
003	0,32077	0,32080	27,79
102	0,29796	0,29794	29,97
110	0,26833	0,26831	33,37
111	0,25847	0,25840	34,68
004	0,24058	0,24058	37,35
112	0,23434	0,23429	38,39
113	0,20581	0,20579	43,97
200	0,18973	0,18973	47,92
114	0,17912	0,17910	50,95
105	0,17165	0,17165	53,34
211	0,16711	0,16708	54,91
203	0,16330	0,16320	56,30
212	0,16003	0,16008	57,55
204	0,14895	0,14894	62,29
106	0,14773	0,14783	62,87
116	0,13767	0,13760	68,07
215	0,12729	0,12730	74,50
206	0,12235	0,12234	77,96

Tableau III.3 : Distances réticulaires du composé "TlBa₂MgO₅"

III.B. Dosage iodométrique

Après avoir mis en évidence l'existence des deux composés "TlBa₂ZnO₅" et "TlBa₂MgO₅", la question de la stœchiométrie réelle en oxygène se pose pour ces composés. En effet, deux formulations distinctes peuvent être envisagées :

- une formulation TlBa₂M^{II}O_{4,5} où tous les anions seraient des ions O²⁻,
- une formulation TlBa₂M^{II}O₅ où une partie des anions serait des ions O⁻.

Pour pouvoir trancher entre les deux possibilités, nous avons tenté de doser les porteurs de charges par un dosage iodométrique.

III.B.1. Principe du dosage iodométrique

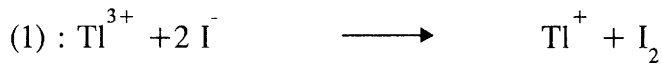
Le dosage iodométrique consiste à réduire les ions provenant du composé à doser, par l'iodure de potassium KI, puis à doser l'iode formée lors de cette attaque grâce au thiosulfate de sodium. Ce dosage nécessite toutefois de prendre certaines précautions. Par exemple, les réactions de réduction des ions doivent se faire sous atmosphère inerte afin d'éviter toute oxydation des anions par l'oxygène de l'air. En effet, ceci produirait une quantité supplémentaire d'iode I₂ qui fausserait les résultats.

Nous avons effectué ce dosage sur la phase au zinc et ceci en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons dosé uniquement les cations Tl³⁺ du composé. Dans un second temps, nous avons dosé l'ensemble des porteurs de charge.

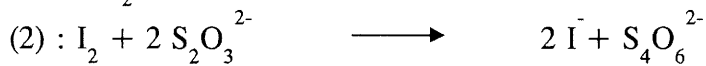
III.B.2. Dosage des cations Tl³⁺

La première étape consiste à dissoudre la phase "TlBa₂ZnO₅" dans de l'acide chlorhydrique dilué de concentration 6N. Les différentes espèces chimiques se retrouvent alors sous leur forme ionique dans la solution. Les ions O⁻, pour leur part, conduisent à un dégagement d'oxygène gazeux. Ce dégagement est d'ailleurs observable à l'oeil nu.

Une quantité mesurée d'iodure de potassium KI est alors introduite dans la solution. Dès lors, les ions I⁻ vont réduire tous les cations susceptibles de l'être, c'est-à-dire dans ce cas les ions Tl³⁺. Cette réduction se traduit par la réaction (1).



L'étape suivante consiste à doser par le thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, le nombre de moles d'iode I_2 formées (réaction (2)).



Si le dosage a été réalisé de façon suffisamment rapide, l'ensemble de l'iode formée provient de la réduction des ions Tl^{3+} ; (1) et (2) nous permettent d'écrire les égalités suivantes :

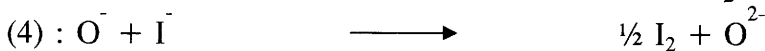
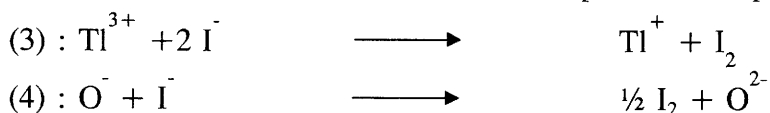
$$(3) : n_{\text{Tl}^{3+}} = n_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}.$$

Connaissant la concentration des différentes espèces dans la solution, la mesure du volume à l'équivalence de la réaction (2) nous permet de connaître $n_{\text{Tl}^{3+}}$.

III.B.3. Dosage de l'ensemble des porteurs de charges

Pour doser l'ensemble des porteurs de charges, il est nécessaire de recouvrir le composé " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " par l'iodure de potassium avant la mise en solution. Ainsi, dès la dissolution des espèces dans l'acide nitrique, les ions I^- réduiront les ions O^- avant qu'ils ne se transforment en oxygène gazeux.

Les deux réactions de réduction susceptibles de se produire sont :



Nous pouvons alors écrire : $n_{\text{I}_2}^{\text{total}} = n_{\text{Tl}^{3+}} + \frac{n_{\text{O}^-}}{2}$.

La suite de la manipulation est similaire à celle exposée précédemment; elle consiste à doser l'iode formée lors des réactions de réduction par le thiosulfate de sodium. La détermination du volume à l'équivalence nous permettra alors de calculer $n_{\text{I}_2}^{\text{total}}$.

Connaissant $n_{\text{Tl}^{3+}}$ grâce au premier dosage, nous pouvons alors calculer n_{O^-} .

III.B.4. Applications numériques

Nous avons réalisé deux dosages successifs sur la phase " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ ".

La masse de composé utilisée pour réaliser ces dosages était pour les deux expériences sensiblement la même. Les résultats sont regroupés au tableau III.4.

	Dosage n°1	Dosage n°2
Masse dosée de "TlBa ₂ ZnO ₅ "	29,8 mg	30,1 mg
n _{Tl³⁺} (moles)	4,9 10 ⁻⁵	4,8 10 ⁻⁵
n _{O⁻} (moles)	3 10 ⁻⁶	4,5 10 ⁻⁶
n _{O⁻} / n _{Tl³⁺}	0,061	0,094

Tableau III.4 : Valeurs numériques des dosages iodométriques effectués sur le composé "TlBa₂ZnO₅".

On constate donc qu'entre 5 et 10% du nombre maximum de trous situés sur les oxygènes et schématisés dans le texte par O⁻ existent dans le composé "TlBa₂ZnO₅" dont la formulation chimique serait alors TlBa₂ZnO_{4,55}. On ne peut toutefois exclure la délocalisation locale de trous sur plusieurs oxygènes, le pouvoir oxydant de ces trous étant alors insuffisant pour oxyder I⁻.

III.C. Spectrométrie Raman

Une étude par spectrométrie Raman sur poudre a été effectuée en collaboration avec Pham V. Huong et R. Cavagnat du laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux.

Nous nous proposons, lors de ces expériences, d'une part de vérifier que les composés " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ ", " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ " et $\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$ sont isostructuraux et, d'autre part, d'observer à l'échelle locale l'environnement des différents atomes.

III.C.1. Principe de l'analyse

La spectroscopie Raman est une méthode analytique non destructive, applicable à l'étude des molécules ou groupes d'atomes quel que soit leur état physique, à toute température et à toute pression. Pour un matériau solide, cette technique permet son identification à travers les vibrations caractéristiques de ses groupes fonctionnels ou leurs oscillations collectives (phonons).

Le dénombrement des vibrations actives en Raman, tout comme celles actives en absorption infrarouge conduit donc à l'établissement de corrélations directes entre spectre et structure. La fréquence, l'intensité et la forme des bandes qui sont associées à ces vibrations renseignent sur la nature, la localisation et la force d'interaction (liaisons) des atomes du matériau.

La spectroscopie Raman est communément appliquée à des échantillons de taille supérieure à 1 mm. Dans le cas d'échantillons plus petits tels que des poudres, des céramiques, des polycristaux ou cristaux, un microscope optique est associé au spectromètre Raman; l'analyse est alors appelée technique micro-Raman. Cette dernière méthode a été utilisée pour l'étude de nos composés.

III.C.2. Techniques expérimentales

Les spectres ont été enregistrés dans un domaine de fréquences compris entre 50 cm^{-1} et 700 cm^{-1} sur un spectromètre Dilor (modèle Omars 89) (figure III.1) fonctionnant aussi bien en diffusion Raman normale qu'en micro-Raman. Dans ce dernier cas, le spectromètre est couplé à un microscope optique de résolution spatiale $1 \mu\text{m}^2$. La détection multicanale est assurée par un détecteur CCD. Le laser est un modèle Spectra-Physics 200 à argon ionisé.

Tous les spectres ont été enregistrés à 300K avec une longueur d'onde excitatrice $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

Afin de lever toute ambiguïté sur les attributions des raies de vibrations, les spectres Raman des impuretés et phases parasites éventuelles (BaCO_3 , BaO_2 , ZnO , $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$) ont été enregistrés au préalable (figures III.2 et III.3).

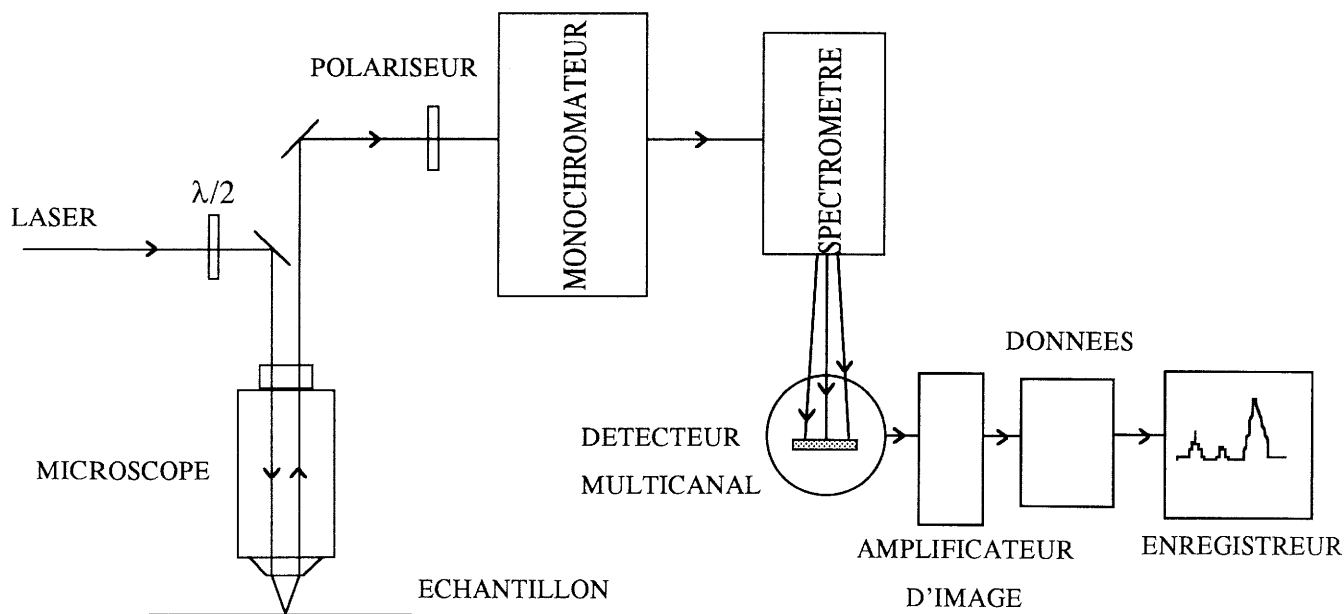
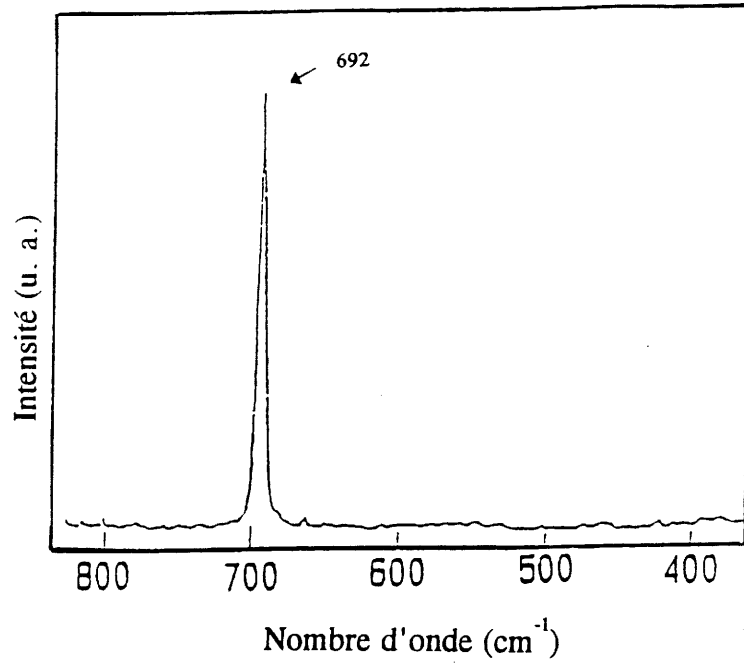


Figure III.1 : Représentation schématique du montage de micro-Raman

BaCO₃



BaO₂

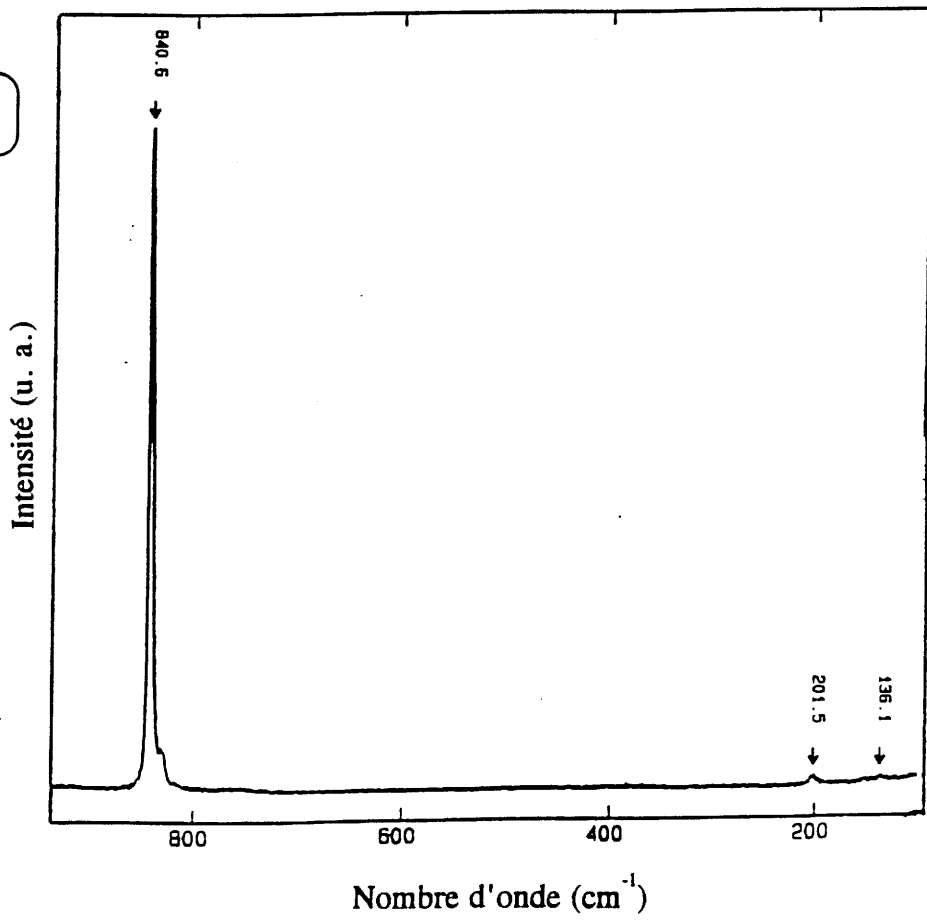


Figure III.2 : Spectres Raman de BaCO₃ et de BaO₂

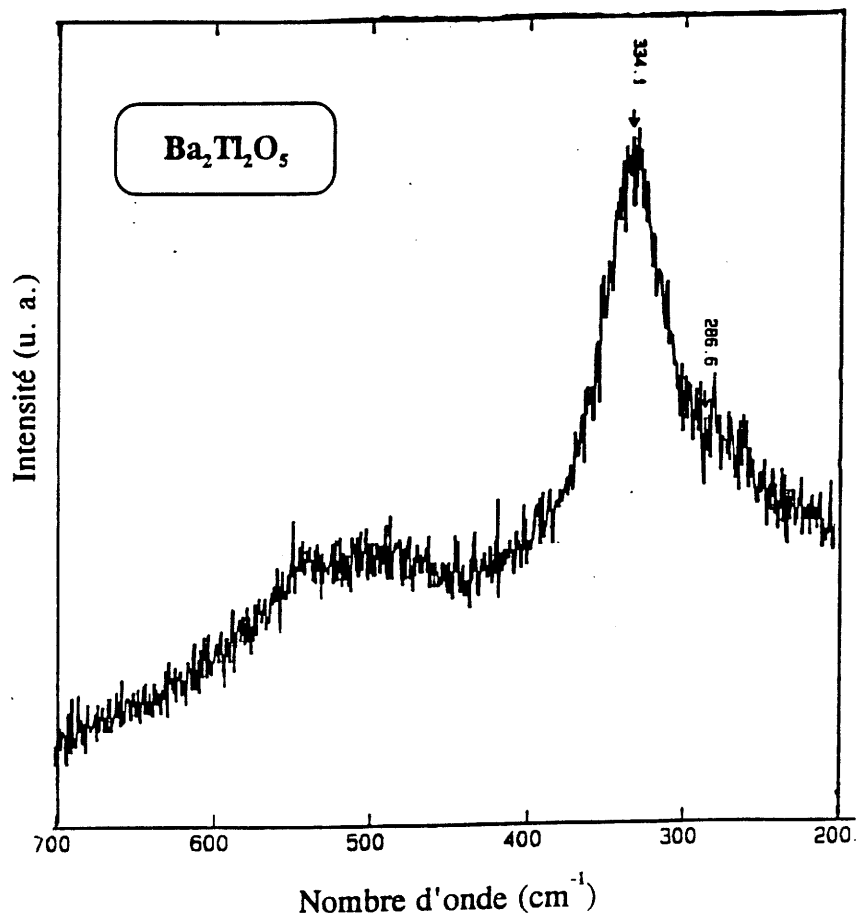
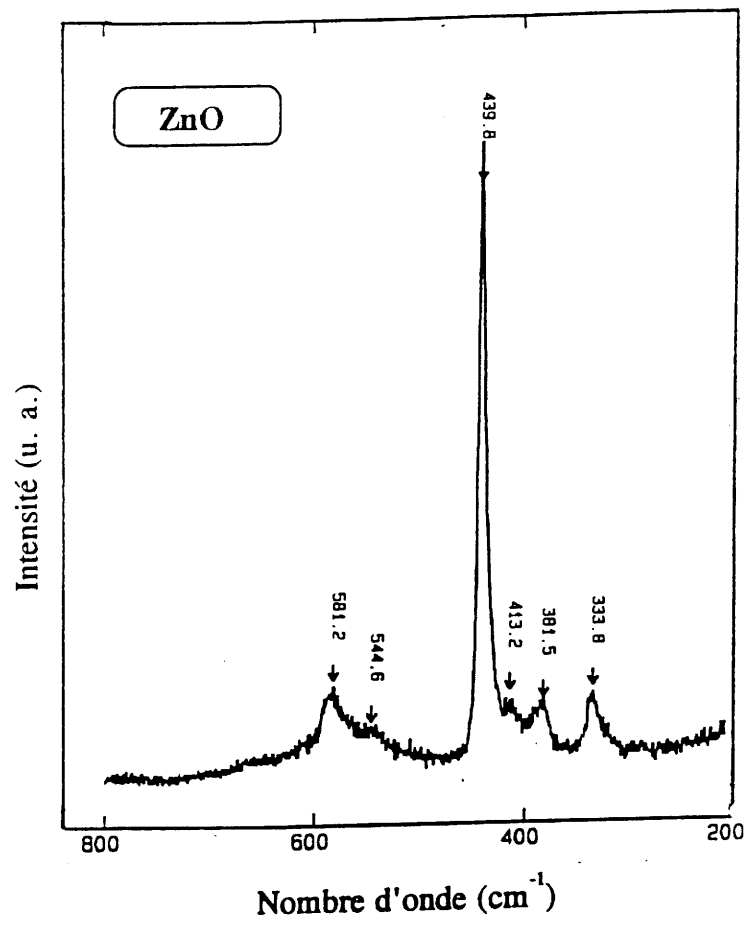


Figure III.3 : Spectres Raman de ZnO et de Ba₂Tl₂O₅

III.C.3. Résultats expérimentaux

III.C.3.a. Etude des oxydes $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$)

Une première étude par spectroscopie Raman sur monocristal des composés $TlBa_2CaCu_2O_7$ (ou 1212) et $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ (ou 1223) a été réalisée dans notre groupe [3]. Une attribution des spectres Raman avait alors été effectuée en accord avec la littérature. Nous reprenons ici quelques caractéristiques essentielles de ces cuprates à monocouche de thallium que nous étendons à la phase 1201.

Ces composés de structure quadratique appartiennent aux groupes spatiaux $P4/mmm$ dont le groupe ponctuel de symétrie D_{4h} est caractérisé par un centre d'inversion. En conséquence, les phonons au centre de la zone de Brillouin ne sont pas actifs, à la fois en Raman et en infrarouge; le tableau III.5 (voir aussi la figure III.4) indique le dénombrement des modes de vibration Raman pour chacune des phases 1201, 1212 et 1223. Les vibrations de symétrie A_{1g} et B_{1g} impliquent des déplacements le long de l'axe \bar{c} . Pour les modes de symétrie E_g , les mouvements des atomes s'accomplissent dans le plan (a,b). Ces derniers modes, vraisemblablement d'amplitudes très faibles, n'ont pas été observés, ni dans nos expériences d'alors, ni dans la littérature correspondante.

Composé	Modes actifs en Raman	Atomes vibrant selon la symétrie quadratique					
		A_{1g}					B_{1g}
1201	$2A_{1g} + 2E_g$		Ba		O2		
1212	$4A_{1g} + B_{1g} + 5E_g$		Ba	Cu	O1	O2	O1
1223	$5A_{1g} + B_{1g} + 6E_g$	Ca	Ba	Cu2	O2	O3	O2

L'indexation des atomes est donnée à la figure III.4

Tableau III.5 : Modes normaux de vibrations actifs en Raman et atomes pouvant vibrer selon les symétries A_{1g} et B_{1g}

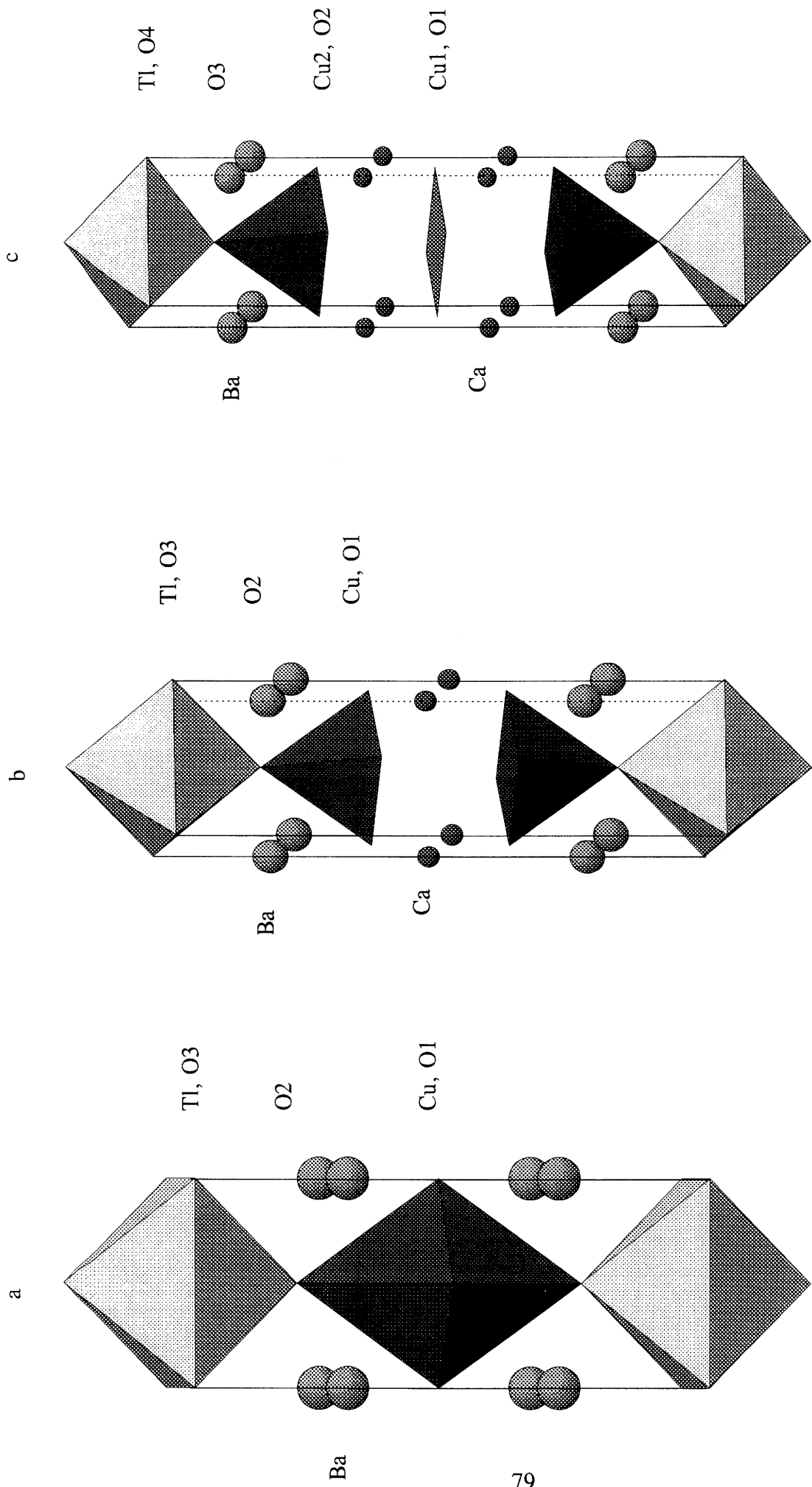


Figure III.4 : Structures des oxydes $TlBa_2CuO_5$ (a), $TlBa_2CaCu_2O_7$ (b) et $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ (c)

Les spectres Raman des phases 1212 et 1223 sont présentées à la figure III.5. Une attribution des divers modes sur la base des calculs de Burns et al. [4] et de Mori et al. [5] a été effectuée (tableau III.6). Nous y avons précisé chaque atome vibrant ainsi que ses proches voisins.

Les bandes Raman de hautes fréquences sont attribuables aux mouvements des atomes légers. Ainsi dans notre cas, les bandes de fréquences supérieures à 200 cm^{-1} reflètent les vibrations des atomes d'oxygène. Dans ces composés, l'atome d'oxygène pontant entre les atomes de thallium et de cuivre est fortement lié au cation Tl^{3+} puisqu'il s'en situe à une distance courte ($\approx 0,2\text{ nm}$). Nous avons donc attribué, pour les composés 1212 et 1223, les bandes de plus hautes fréquences 518 cm^{-1} et 523 cm^{-1} aux vibrations des atomes d'oxygène O2 et O3 essentiellement vis à vis de l'atome de thallium (figure III.4).

La bande de symétrie A_{1g} à 280 cm^{-1} pour la phase 1212 est attribuée sans ambiguïté à l'atome d'oxygène O1 formant le plan de base des pyramides de cuivre CuO_5 .

Les phonons de symétrie B_{1g} (282 cm^{-1} , 235 cm^{-1} dans 1212 et 1223) sont associés au deuxième mode de vibration de ce même atome d'oxygène.

Les bandes de plus basses fréquences sont produites par les mouvements des cations. Les calculs de Mori et al [5] montrent que les phonons de plus faibles fréquences sont attribuables à l'atome de baryum. Les bandes vers 116 cm^{-1} , 98 cm^{-1} dans les phases 1212 et 1223 reflètent donc les mouvements de cet atome le long de l'axe \bar{c} . Ces valeurs sont par ailleurs proches de sa fréquence de vibration dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (115 cm^{-1}).

Les bandes Raman restantes (143 cm^{-1} dans 1212, 148 cm^{-1} dans 1223) sont attribuées au cuivre en site pyramidal.

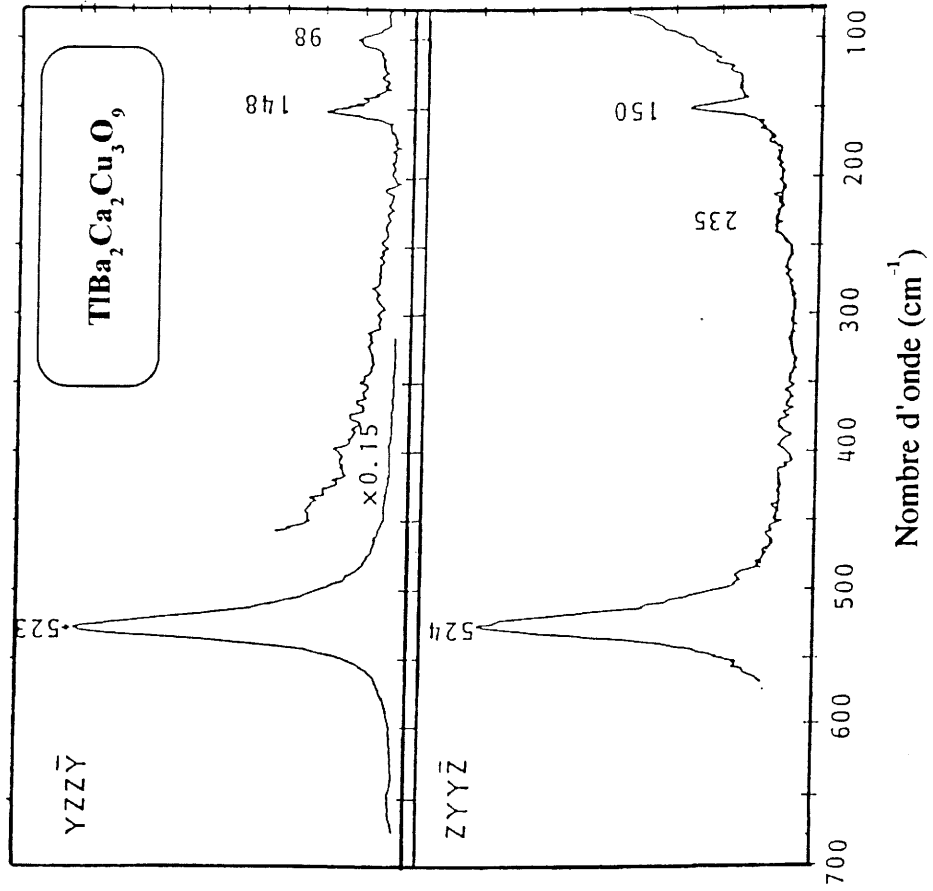
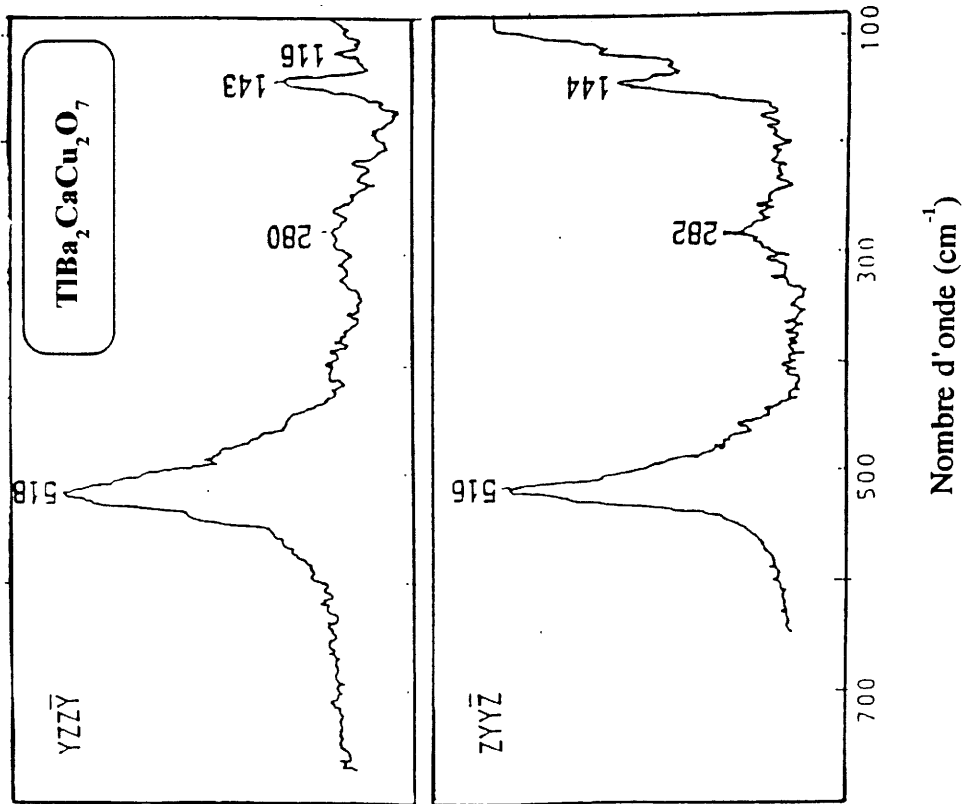


Figure III.5 : Spectres Raman de TlBa₂CaCu₂O₇ et de TlBa₂Ca₂Cu₃O₉

Composé	Symétrie A1g					Symétrie B1g
	116 cm ⁻¹	143 cm ⁻¹	280 cm ⁻¹	518 cm ⁻¹	282 cm ⁻¹	
1212	nombre d'onde	Ba	Cu	O1	O2	O1
	atome vibrant	O3	O2		Tl, Cu	
	proches voisins selon c	O1 x4	O1 x4	Cu x2	Ba x4	Cu x2
	autres proches voisins	O2 x4	O2 x4	Ca x2		Ca x2
1223	nombre d'onde	98 cm ⁻¹	Ca	148 cm ⁻¹	523 cm ⁻¹	235 cm ⁻¹
	atome vibrant	Ba		Cu2	O3	O2
	proches voisins selon c	O4		O3	Tl, Cu2	
	autres proches voisins	O2 x4	O1 x4	O2 x4	Ba x4	Cu2 x2
		O3 x4	O2 x4			Ca x2
						Ba x2

Tableau III.6 : Attribution des bandes Raman des phases 1212 et 1223

III.C.3.b. Etude des divers composés de type 1201

L'étude bibliographique réalisée au chapitre II.A.1 montre que ces composés ont rarement fait l'objet d'une étude par spectroscopie Raman. Il existe donc peu de références à ce sujet.

Les spectres Raman caractéristiques de "TlBa₂ZnO₅" et de "TlBa₂MgO₅" sont présentés à la figure III.6. Nous y avons joint les spectres du composé de type 1201 de formulation TlSr₂CuO₅ issu de l'une de nos préparations (figure III.7).

Les fréquences Raman de ces divers oxydes sont regroupées dans le tableau III.7. Nous y avons également mentionné les deux bandes observées pour TlBa₂CuO₅ par Burns et al. [7], les bandes de hautes fréquences signalées par Mertelj et al. [8] pour les dérivés substitués TlBaLaCuO₅ et TlSrLaCuO₅ ainsi que celles du composé "TlSr₂CoO₅" préparé au laboratoire par Coutanceau et al. [6].

Tous ces spectres ont en commun deux raies intenses pour les nombres d'onde d'environ 500 cm⁻¹ et 150 cm⁻¹. Certains composés présentent en plus des petites raies à des nombres d'onde intermédiaires.

Conformément au dénombrement des modes de vibration Raman pour une symétrie quadratique de groupe ponctuel D_{4h} correspondant à la structure de type 1201, deux bandes de symétrie A_{1g}, généralement intenses, sont attendues dans le spectre Raman, l'une caractérisant les vibrations de l'atome d'oxygène apical, l'autre celle de l'atome de baryum. Deux modes de symétrie E_g sont aussi attendus mais ils sont en général d'intensité faible. Ceci est le cas des oxydes TlBaLaCuO₅, TlSrLaCuO₅, TlBa₂CuO₅ et "TlSr₂CoO₅". Par contre, dans le cuprate TlSr₂CuO₅ et les dérivés au zinc et au magnésium apparaissent un épaulement de la bande de forte intensité située à haute fréquence et des bandes de faible intensité dans le domaine de fréquence étudié.

Ces autres bandes sont relativement larges et peu intenses. Une analyse de leurs positions montre qu'elles ne sont attribuables ni aux impuretés ni aux produits de départs pouvant exister ou subsister dans les échantillons examinés. Ainsi que nous l'avons précédemment signalé, les bandes de fréquences supérieures à 200 cm⁻¹ reflètent les mouvements des atomes d'oxygène; ainsi ces bandes correspondent aux vibrations des atomes d'oxygène du plan TlO (O3) et à ceux du plan équatorial du cuivre (O1). L'existence de ces raies traduit donc une distorsion par rapport à la symétrie quadratique.

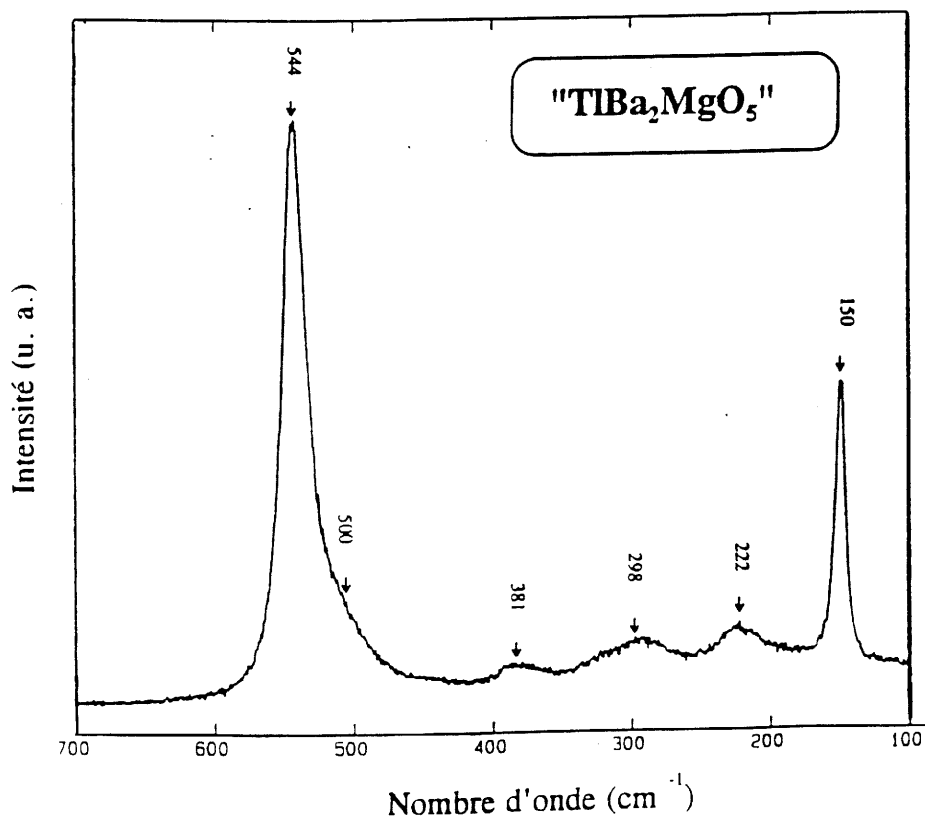
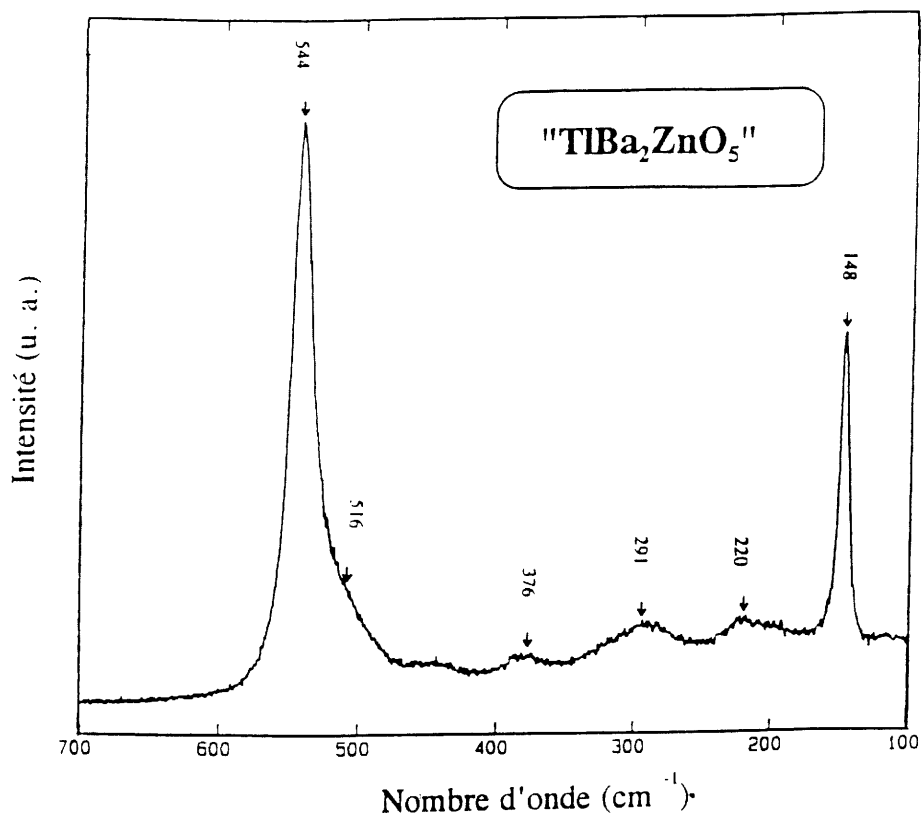


Figure III.6 : Spectres Raman de " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " et de " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ "

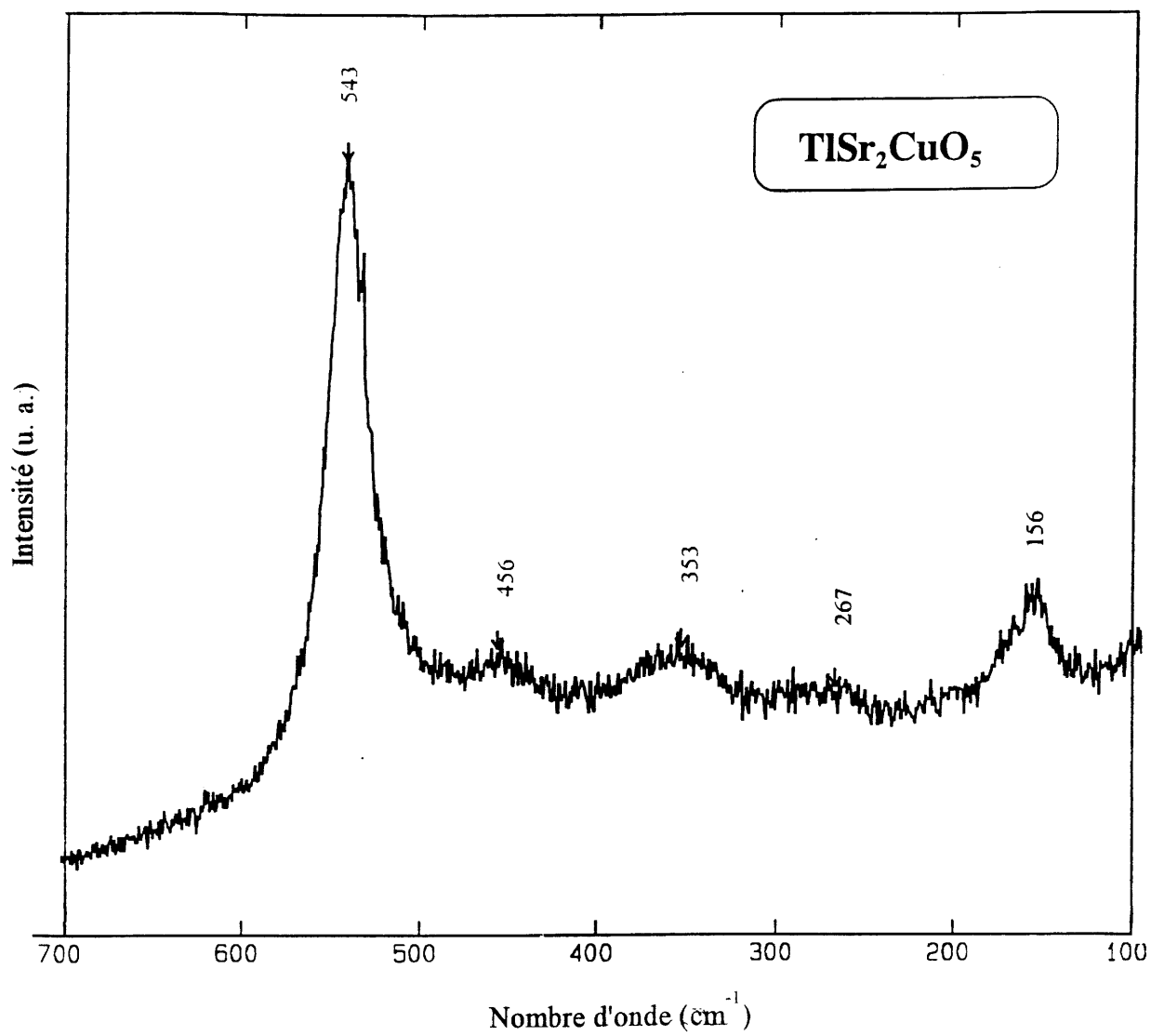


Figure III.7 : Spectres Raman de $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$

Composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)					Références
TlBa ₂ CuO ₅	133		480			[7]
TlLaBaCuO ₅		non mesuré		526		[8]
TlLaSrCuO ₅		non mesuré		542	543	[8]
TlSr ₂ CuO ₅	156	267	353	456		notre travail
TlSr ₂ CoO ₅		187		504		[6]
TlBa ₂ MgO ₅	150	222	298	381	544	notre travail
TlBa ₂ ZnO ₅	148	220	291	376	516	544

Les raies vers 150 cm⁻¹ et vers 543 cm⁻¹ sont évaluées à ± 3 cm⁻¹ alors que les autres bandes larges sont estimées à ± 7 cm⁻¹.

Tableau III.7 : Récapitulatifs des bandes Raman des composés de type 1201

De même, la bande de forte intensité, attribuée aux vibrations de l'oxygène apical O2, présente un épaulement qui met en évidence l'existence, pour celui-ci, de divers environnements avec des distances interatomiques O2-cation (Tl, M) différentes. Parmi les hypothèses pouvant être formulées, citons des lacunes sur les sites oxygène ou la présence d'anions O⁻ dans le plan TlO ou MO₂, ce qui entraîne des déplacements de l'atome d'oxygène apical.

Considérons à présent les deux bandes Raman les plus intenses de chacun des spectres. En premier lieu, considérons la bande de faible fréquence (aux environs de 150 cm⁻¹), attribuée au mouvement du cation divalent. De façon générale, le tableau III.7 montre que cette bande se situe à des nombres d'onde plus élevés pour l'atome de strontium (156, 187 cm⁻¹) que pour le baryum (133, 141, 150 cm⁻¹). Ceci est en accord avec la loi de variation des fréquences de vibration en fonction de la masse réduite de l'oscillateur. En effet, celle-ci indique que la fréquence de vibration diminue avec la masse de l'atome en mouvement ($M_{Ba} = 137,34$ et $M_{Sr} = 87,62$). Notons toutefois que, dans un réseau solide, le mouvement de chaque atome entraîne aussi celui des atomes environnants. Ainsi, l'atome d'oxygène apical vibre à des fréquences différentes selon les masses des atomes environnants. Nous observons ce phénomène pour les composés TlBa₂CuO₅ (480 cm⁻¹) et TlSr₂CuO₅ (543 cm⁻¹) mais aussi pour les composés TlBaLaCuO₅ (526 cm⁻¹) et TlSrLaCuO₅ (542 cm⁻¹).

Considérons les bandes Raman principales de TlSr₂CuO₅ et de TlSr₂CoO₅. La bande Raman attribuée au mouvement de l'atome de strontium est plus élevée en fréquence pour le composé au cobalt (187 cm⁻¹) que pour le composé au cuivre (156 cm⁻¹). A l'inverse, la bande Raman attribuée au mouvement de l'atome d'oxygène apical possède une fréquence plus importante pour le composé au cuivre (543 cm⁻¹) que pour le composé au cobalt (506 cm⁻¹). Ces évolutions inversées montrent que la masse des atomes n'est pas le seul paramètre qui influe sur les vibrations des atomes. Il est aussi nécessaire de considérer des paramètres structuraux tels que la taille des atomes, les distances interatomiques ainsi que la densité de charge sur les liaisons.

Comparons les résultats concernant TlBa₂CuO₅, "TlBa₂ZnO₅" et "TlBa₂MgO₅". Les deux derniers composés possèdent des spectres Raman similaires; les vibrations du composé au cuivre sont, quant à elles, nettement inférieures en fréquence. Les masses atomiques des éléments Mg, Cu, Zn sont respectivement de 24,30 g, de 63,54 g et de 65,39 g. Celles-ci

sont donc relativement faibles comparées à celles des éléments thallium (204,37) et baryum (137,37). Les cations Zn^{2+} , Mg^{2+} et Cu^{3+} influenceront donc faiblement sur les mouvements de l'atome d'oxygène apical. Ceci explique que la fréquence de vibration de l'atome d'oxygène apical soit peu sensible à la nature du métal.

III.C.4. Conclusion

L'apport de la spectrométrie Raman nous a permis de montrer que les composés " $TlBa_2ZnO_5$ " et " $TlBa_2MgO_5$ " comportent des spectres Raman similaires, impliquant une isotypie structurale.

De plus, l'apparition de bandes de faible intensité dans le domaine de haute fréquence (vibration des atomes d'oxygène) traduit un abaissement de symétrie lié à des déplacements, à l'échelle locale, des atomes d'oxygène et des atomes environnants. Toutefois, à partir de l'analyse du spectre de poudre de diffraction des rayons X, nous n'avons pu mettre en évidence ni surstructure ni déformation structurale. La diffraction des rayons X ne conduit qu'à une symétrie macroscopique moyenne alors qu'à l'échelle locale un abaissement de symétrie devient détectable par spectroscopie vibrationnelle.

La présence de l'épaule de la bande caractéristique de l'oxygène apical et son intensité relativement importante nous a conduit à effectuer une étude complémentaire de $TlBa_2ZnO_5$ sur plusieurs cristallites issus d'expériences différentes (figure III.8). Cette figure montre que l'intensité de l'épaule de la bande située à 540 cm^{-1} varie en fonction du cristallite étudié contrairement aux trois bandes larges, et donc qu'il ne provient pas du même phénomène que ces dernières. Cette variation met en évidence, à l'échelle locale, une distribution des liaisons autour de l'atome d'oxygène apical non uniforme au sein du composé " $TlBa_2ZnO_5$ ". Il est donc possible d'envisager la présence soit de lacunes d'oxygène, soit d'anions O^- ou encore la coexistence des deux, mais il n'est pas possible de trancher sur la base des résultats de spectrométrie Raman.

Ainsi que nous l'avons signalé au paragraphe II.A.1, Oshima et al. [9], lors de l'étude de la phase $TlSr_2CuO_x$, ont mis en évidence la présence de lacunes d'oxygènes dans le plan équatorial CuO_2 . Celles-ci peuvent être soit ordonnées (impliquant une surstructure orthorhombique avec doublement du paramètre b), soit désordonnées conduisant à une

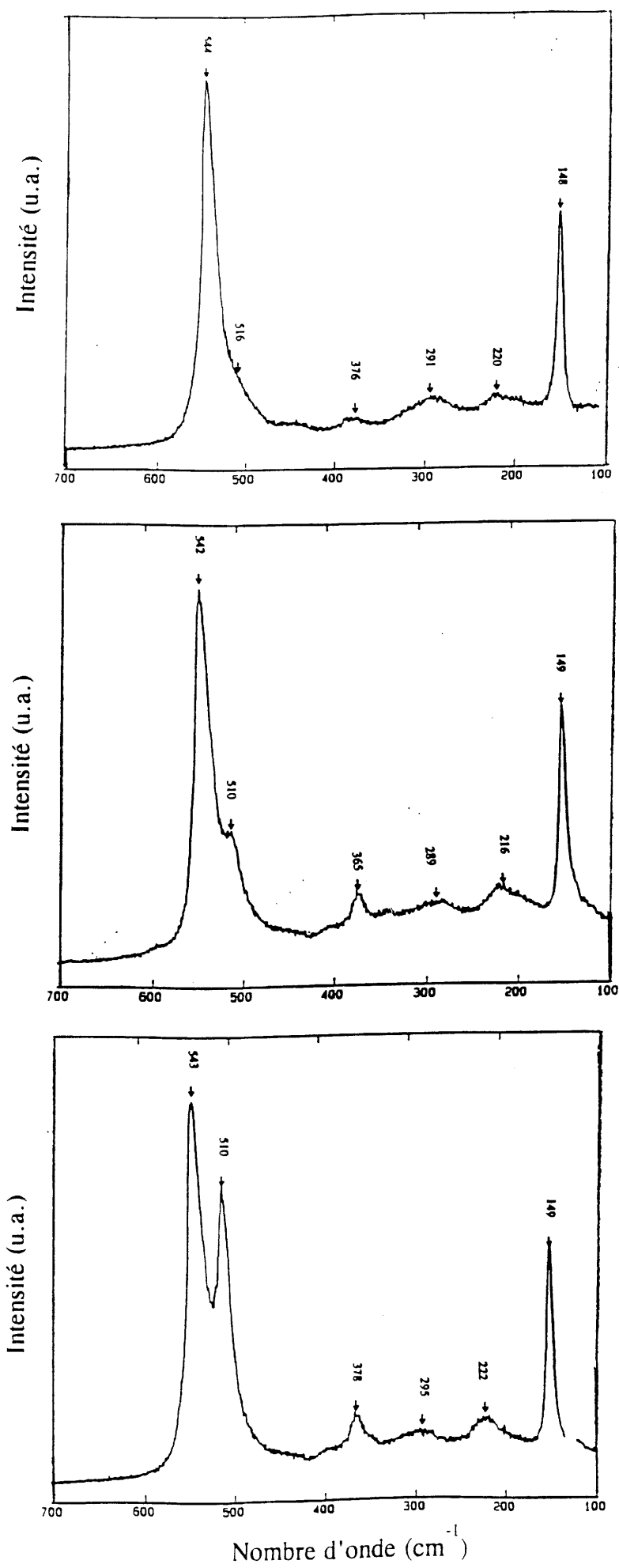


Figure III.8 : Spectres Raman de trois cristallites de " $TIBa_2ZnO_5$ "

maille moyenne orthorhombique. Une étude par microscopie électronique s'impose donc afin de vérifier la symétrie à l'échelle locale.

III.D. Microscopie électronique à transmission

III.D.1. Techniques expérimentales

L'étude par microscopie électronique à transmission a été réalisée en collaboration avec J. C. Grenier. Elle a été menée à l'aide d'un appareil de type JEOL 2000FX équipé d'un porte échantillon à double inclinaison. L'échantillon sous forme d'une poudre finement broyée est déposé sur une grille de cuivre.

III.D.2. Principe de la détermination structurale

Nous rappelons que le phénomène de diffraction associe une réflexion à chaque famille de plans (hkl) du réseau caractérisée par leur distance réticulaire $d_{h,k,l}$. La diffraction se produit quand un nœud 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 paramètres du réseau réciproque. Le facteur de forme, fonction de l'épaisseur du cristal, transforme les nœuds du réseau réciproque en bâtonnets lorsqu'un plan est tangent à la sphère d'Ewald. Ces deux effets expliquent que le cliché de diffraction électronique soit la représentation d'un plan du réseau réciproque. La distance réticulaire d'un de ces plans se calcule alors de la façon suivante : $\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{|g|}{K}$ où g est la distance la plus courte dans le réseau réciproque et K la constante du microscope.

L'indexation des clichés consiste donc tout d'abord à déterminer les distances g , puis à proposer une indexation sur la base des données de diffraction des rayons X. Le réseau réciproque peut alors être construit, une confirmation des résultats étant obtenue en mesurant les angles entre les familles de plans réticulaires.

III. D.3. Résultats et discussion

Nous avons utilisé la technique de microscopie électronique à transmission (M.E.T.) pour caractériser les composés " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " et " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ ". Les clichés concernant " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " sont représentés à la figure III.9, ceux concernant " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ " à la figure III.10.

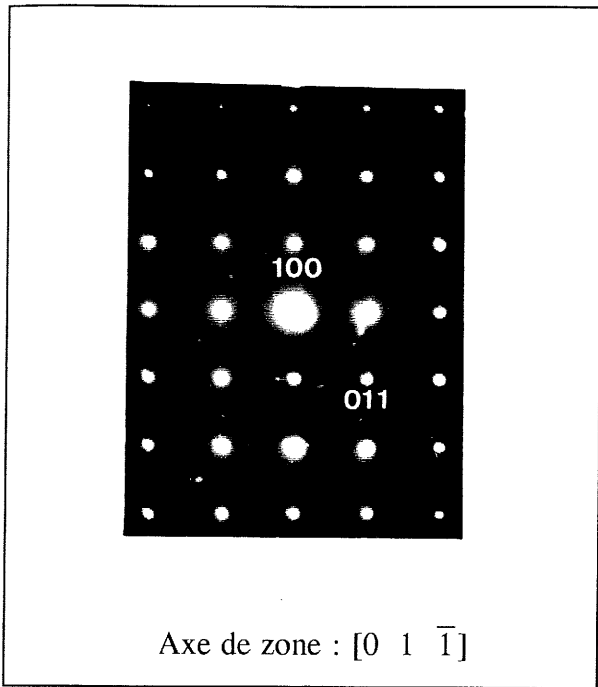
Au cours de ces expériences, des problèmes se sont posés pour obtenir des clichés de bonne qualité. En effet, une partie majoritaire des cristallites étudiés ne diffracte pas de façon suffisante pour être caractérisée par cette technique. Ce phénomène pourrait être lié à l'instabilité des phases " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " et " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ ", conduisant à leur décomposition partielle sous un faisceau réducteur, dans un ultra-vide et associés à l'élévation de température de l'échantillon. En effet, ces expériences ont été réalisées avec un porte échantillon à température ambiante. Toutefois, du fait de la forte résistivité électrique des composés, il est probable que la température effective de mesure soit très supérieure pour les cristallites d'épaisseur importante. Ceci est d'ailleurs confirmé par la présence de halos de diffusion sur certains clichés (figures III.9 (a), (d) et III.10. (b)). Ces halos de diffusion n'apparaissent pas quand l'épaisseur de l'échantillon est suffisamment faible.

La microscopie électronique à transmission confirme, dans chacun des deux composés étudiés, la présence d'impuretés puisque l'ensemble des taches obtenues ne s'indexe pas dans le même système cristallin. Cependant, l'indexation des taches relatives aux composés " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " et " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ " a pu être réalisée sur la base d'une maille quadratique ; la détermination des paramètres confirme les valeurs annoncées après analyse par diffraction X, c'est-à-dire $a \approx 0,38$ nm et $c \approx 0,96$ nm dans les deux cas. La construction des réseaux réciproques est alors en accord avec le groupe spatial $P4/mmm$ quadratique.

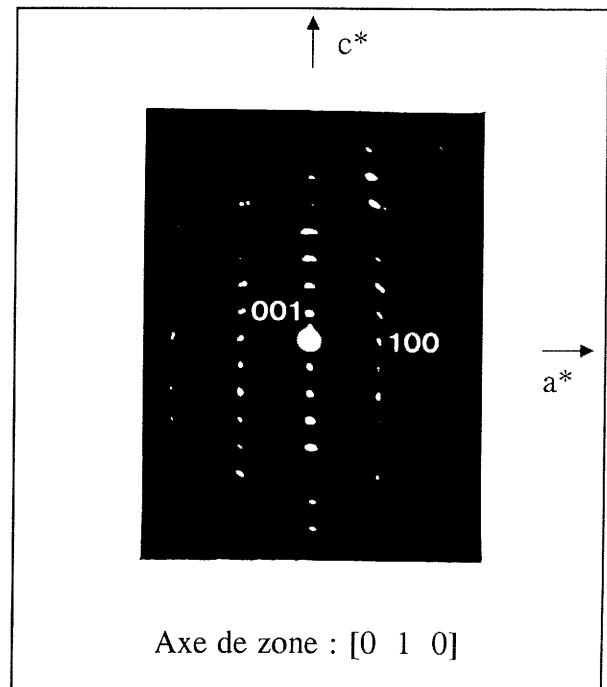
La caractérisation de ces produits par spectrométrie Raman nous a laissé présager l'existence d'une distorsion des deux mailles quadratiques à l'échelle locale (paragraphe III.C); la microscopie électronique devrait donc en rendre compte. Certains clichés comportent des taches de diffraction ne s'indexant pas dans la maille quadratique. Cependant, en l'état actuel de nos observations, nous ne pouvons pas conclure à l'existence d'une surstructure. En effet, d'une part cette surstructure, si elle existe, ne semble pas découler d'une simple déformation du réseau quadratique et d'autre part, les taches supplémentaires ne sont pas observables sur l'ensemble des clichés, peut être à cause de la

présence des halos de diffusion. Ce phénomène pouvant provenir de l'élévation de température de l'échantillon, nous envisageons des expériences utilisant un porte échantillon refroidi à 100K. Elles devraient nous permettre une observation plus précise de toute surstructure éventuelle.

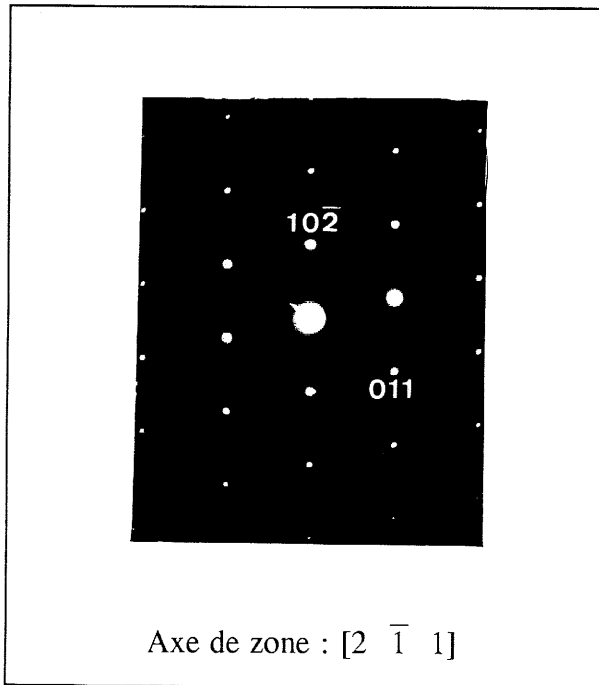
(a)



(b)



(c)



(d)

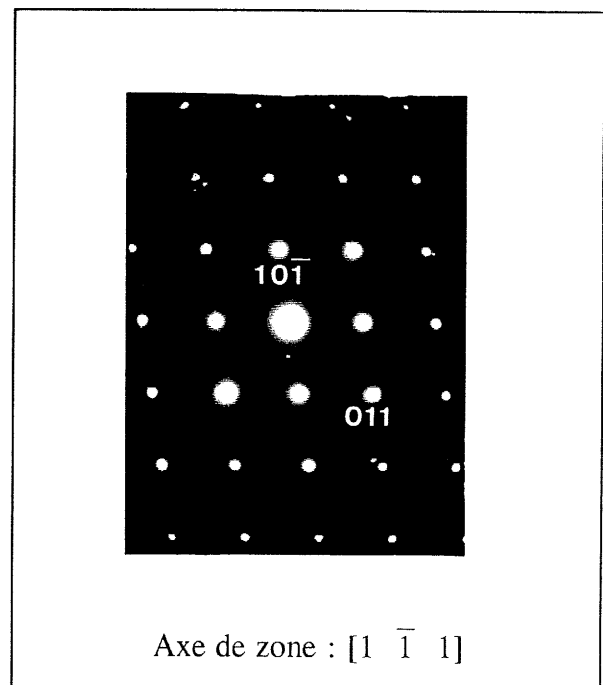
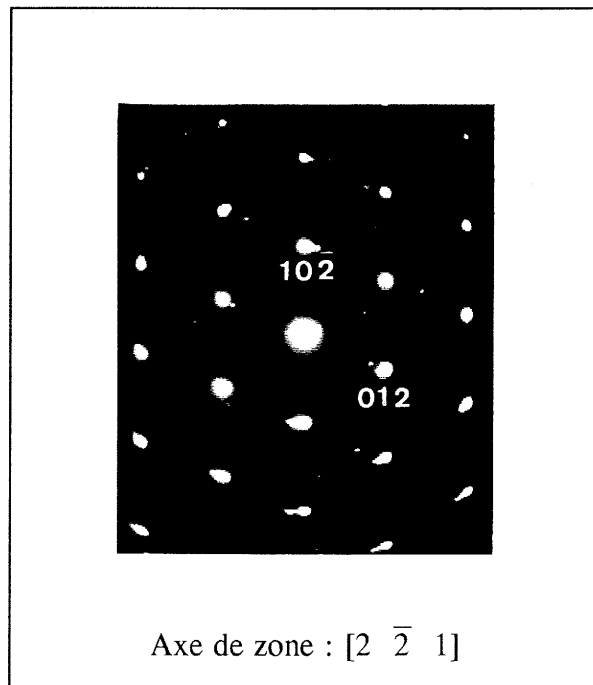
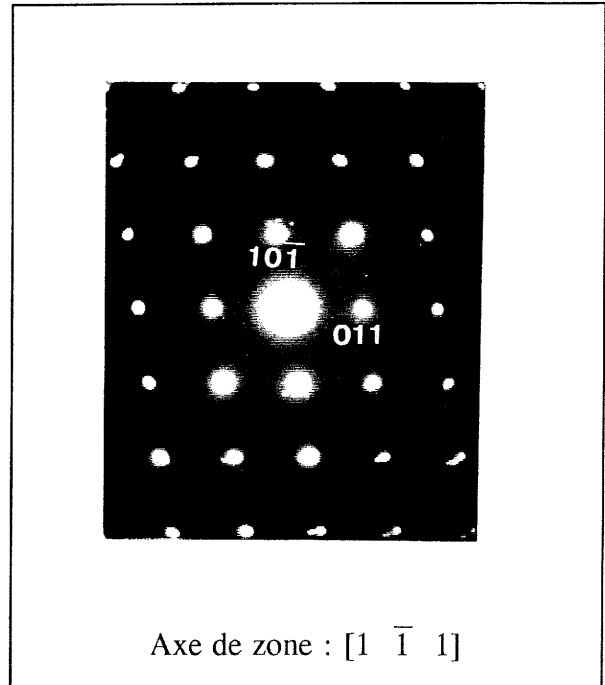
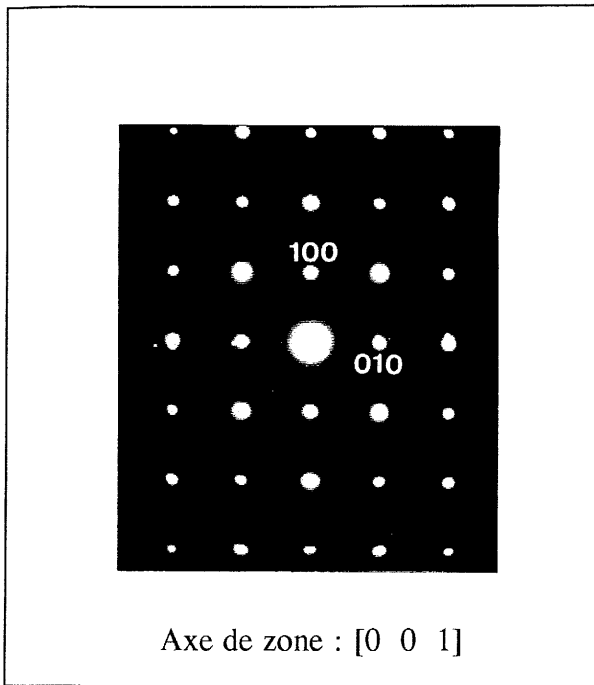


Figure III.9 : Clichés de diffraction électronique de la phase "TlBa₂ZnO₅"

(a)

(b)



(c)

Figure III.10 : Clichés de diffraction électronique de la phase "TlBa₂MgO₅"

III.E. Résonance paramagnétique électronique (RPE)

L'analyse par RPE a été réalisée en collaboration avec D. Gourier de l'E.N.S.C.P.

Les spectres RPE en bande X ont été enregistrés à la température ambiante et à basses températures sur un spectromètre Bruker (E.N.S.C.P. et Centre de Recherche Paul Pascal).

Le spectre du composé "TlBa₂MgO₅" (figure III.11) présente une structure hyperfine caractéristique du manganèse (spin nucléaire I=5/2) comme impureté dans la poudre étudiée. Un deuxième signal se trouve cependant au centre du spectre observé ($g \approx 2$), mais en raison de la structure hyperfine parasite, nous n'avons pas pu étudier son comportement en température.

Nous avons donc mené cette étude plus particulièrement sur le dérivé au zinc mais également sur le peroxyde de baryum BaO₂ dans le but d'observer des signaux provenant de trous électroniques sur les oxygènes.

III.E.1. Les trous électroniques dans BaO₂

Le spectre RPE du peroxyde de baryum est représenté à la figure III.12.

Rappelons que le peroxyde BaO₂ présente une structure de symétrie quadratique et de paramètres $a=0,3816$ nm et $c=0,6851$ nm. Les ions constituant ce composé sont le cation divalent Ba²⁺ et l'anion peroxyde O₂²⁻ de spin électronique S=0. La structure cristalline est de type marcssite (structure de type NaCl distordue avec $c/a \gg 1$). Chaque anion O₂²⁻, de forme non sphérique ($d_{O-O} \approx 0,15$ nm) est entouré de six cations Ba²⁺ formant un octaèdre allongé (figure III.13), ces anions sont donc situés dans un site de symétrie D_{4h}.

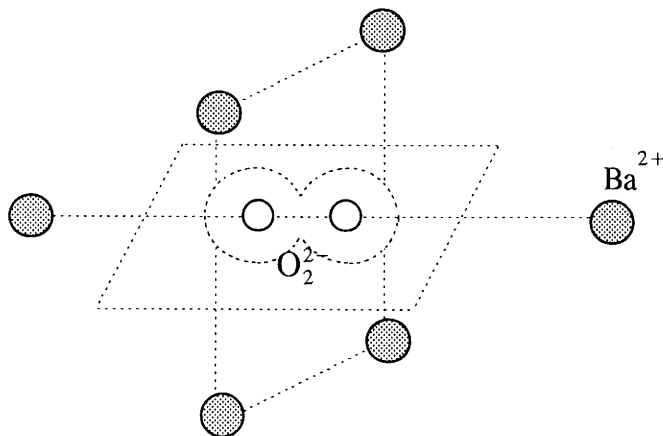


Figure III.13 : Polyèdre de coordination des anions O₂²⁻ dans le peroxyde BaO₂

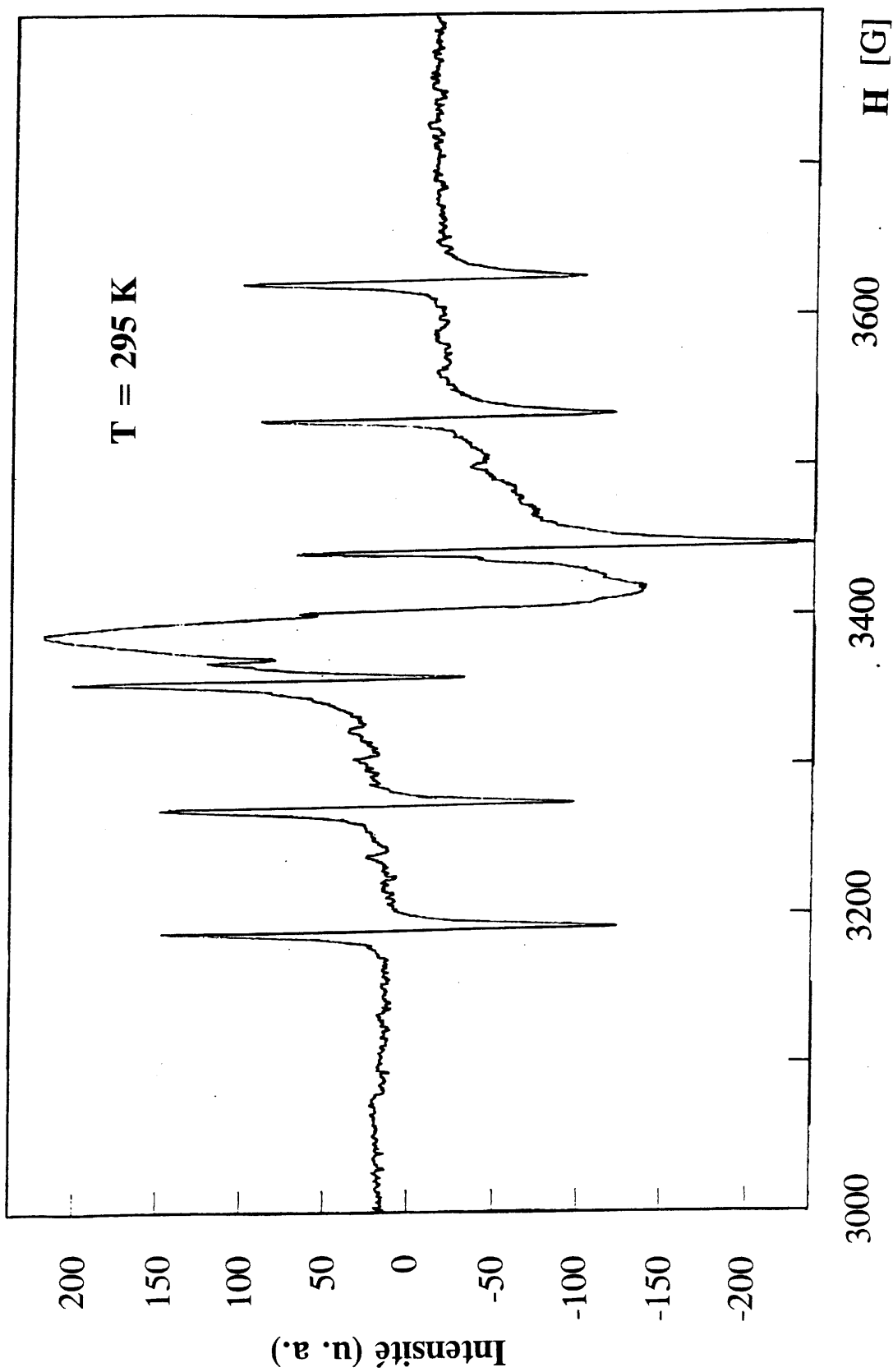


Figure III.11 : Spectre RPE de " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ "

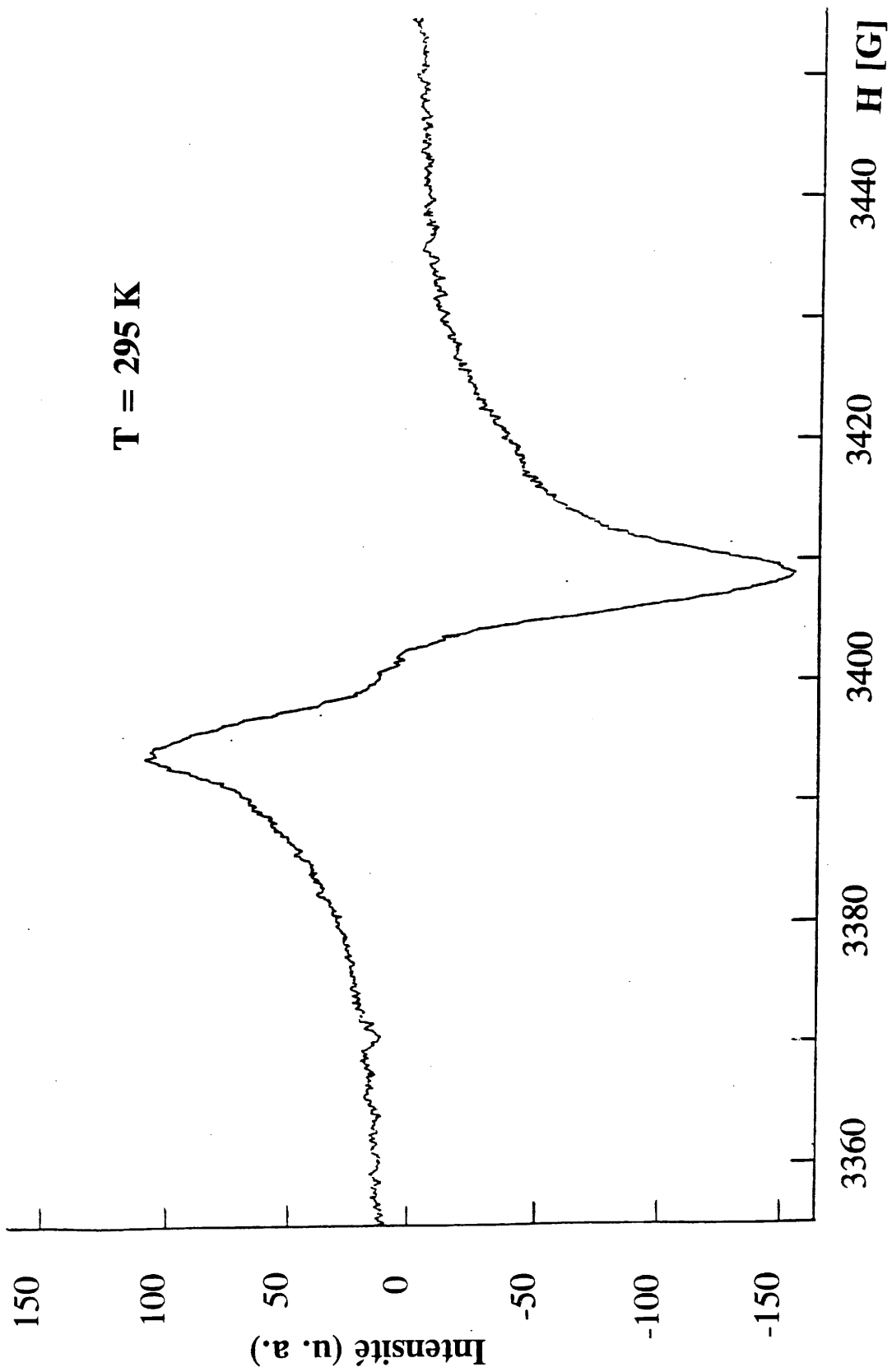


Figure III.12 : Spectre RPE de BaO₂

Le signal apparaissant sur le spectre RPE de BaO₂ est assez complexe et varie avec la température. Il pourrait être attribué à deux espèces correspondant toutes les deux à un trou électronique sur un anion peroxyde. Ceci revient donc à considérer l'existence d'anion O₂⁻ (superoxyde) de spin électronique S=1/2 au sein du composé. On mesure alors g_⊥ = 2,000 pour les deux espèces, g_∥ = 2,008 pour la première espèce et g_∥ = 2,014 pour la seconde.

Considérons l'anion O₂⁻ libre; sa configuration électronique est (1σ_g)²(1σ_u)²(2σ_g)²(2σ_u)²(3σ_g)²(1π_u^{*})⁴(1π_g^{*})³. On peut donc prévoir théoriquement les inégalités suivantes : g_∥ (g_z) >> g_e et g_⊥ (g_x, g_y) < g_e, plus exactement on obtient : g_∥ = 4,00 et g_⊥ = 0.

Les valeurs expérimentales (très différentes des valeurs théoriques pour l'ion O₂⁻ libre) montrent la levée de dégénérescence des orbitales π_g^{*}. Or, l'ion O₂⁻ dans BaO₂ se situe en symétrie D_{4h}, symétrie associée à des orbitales π_g^{*} dégénérées. Seul un défaut cationique peut ainsi lever la dégénérescence (figure III.14). Ces observations prouvent donc l'existence soit de lacune cationique, soit d'impureté monovalente substitutionnelle située à proximité de l'anion O₂⁻.

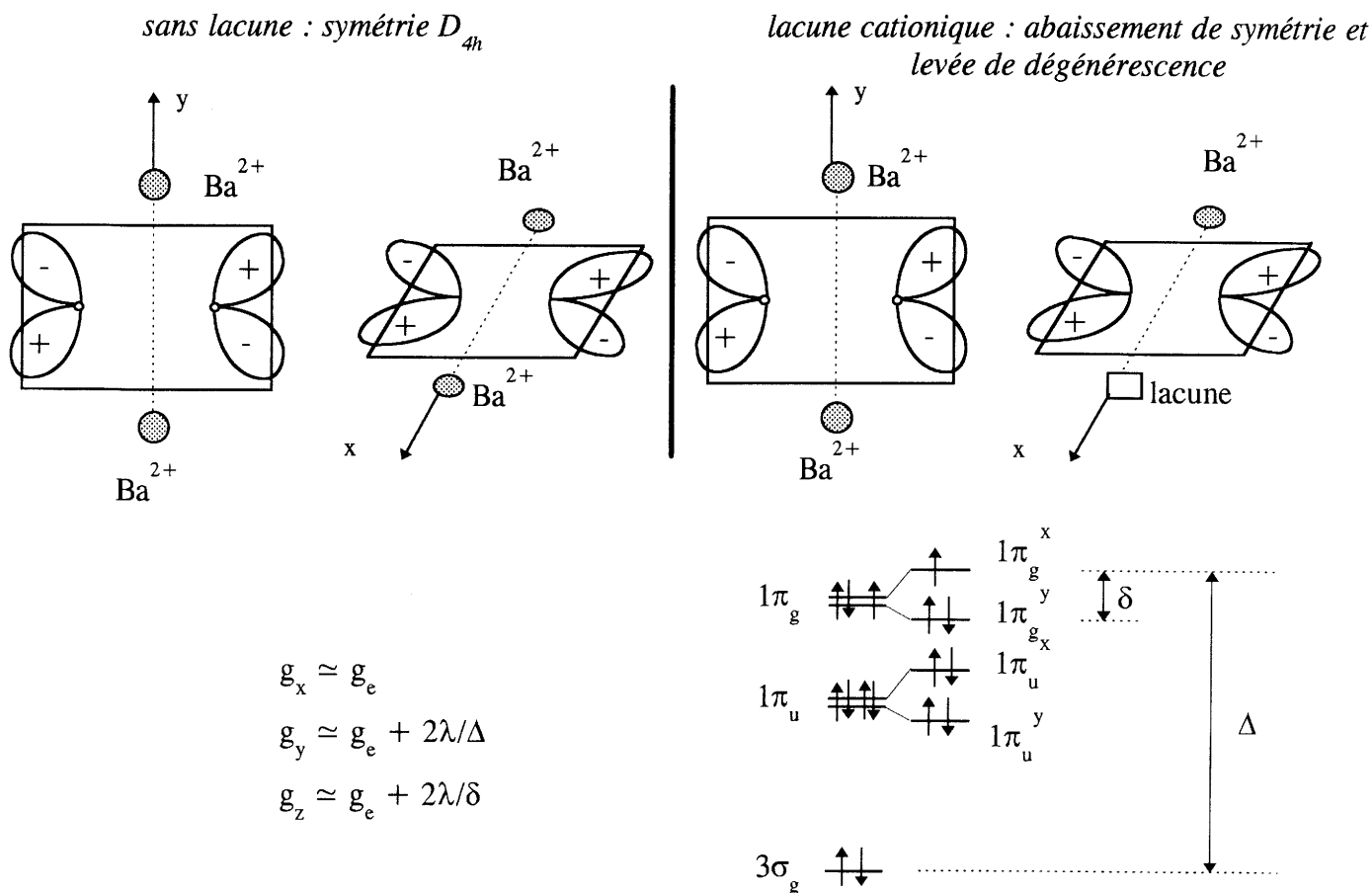


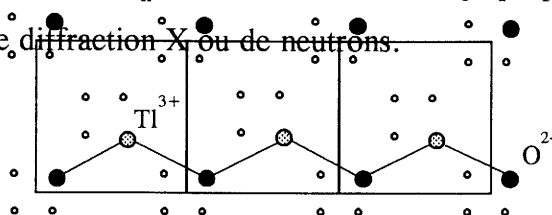
Figure III.14 : orbitales π_g^{*} de l'anion O₂⁻ dans le peroxyde BaO₂

III.E.2. Les trous électroniques dans "TlBa₂ZnO₅"

Le spectre RPE de cet oxyde est représenté à la figure III.15. Plusieurs signaux sont observables. Notons que le signal situé autour de 1500 Gauss est attribuable à une impureté magnétique identifiée comme du fer trivalent, il n'est donc pas utile d'en préciser la structure pour l'étude des porteurs de charge (trous électroniques) du composé "TlBa₂ZnO₅".

Le signal qui nous intéresse plus particulièrement se situe entre 3250 et 3400 Gauss. En effet, ce signal est constitué de plusieurs raies dont la plus intense ($g=2,006$) est la composante perpendiculaire d'un spectre dont la composante parallèle semble présenter une structure hyperfine résolue. Or, seuls les noyaux du thallium possèdent un spin nucléaire non nul $I=1/2$ en abondance naturelle suffisante. Ainsi, il est très probable que cette structure hyperfine soit due à deux atomes de thallium plus ou moins équivalents.

Dans cette hypothèse, les composantes g du défaut électronique sont $g_{//}=2,049$ et $g_{\perp}=2,006$; ceci impliquerait la localisation du trou électronique dans une orbitale de type π . En conséquence, ce signal pourrait être imputable aux atomes d'oxygène situés dans le plan équatorial TlO et qui sont seuls situés à des distances raisonnables des atomes de thallium. L'oxygène apical du groupement linéaire $(\text{TlO}_2)^-$ ne pourrait être concerné puisqu'il est proche d'un seul atome de thallium. Cette observation confirmerait donc la distorsion à courte distance de ce plan initialement de type NaCl, distorsion conduisant à la formation, dans ce plan, de chaînes $(\text{TlO})_n^{n+}$. comme cela a été déjà proposé par plusieurs auteurs sur la base de résultats de diffraction X ou de neutrons.



Ces résultats préliminaires doivent être confirmés par une simulation numérique. Ils confirment cependant nos hypothèses de départ relatives à l'existence dans ces structures de type cuprates, de trous électroniques sur les oxygènes. Toutefois, la RPE ne peut rendre

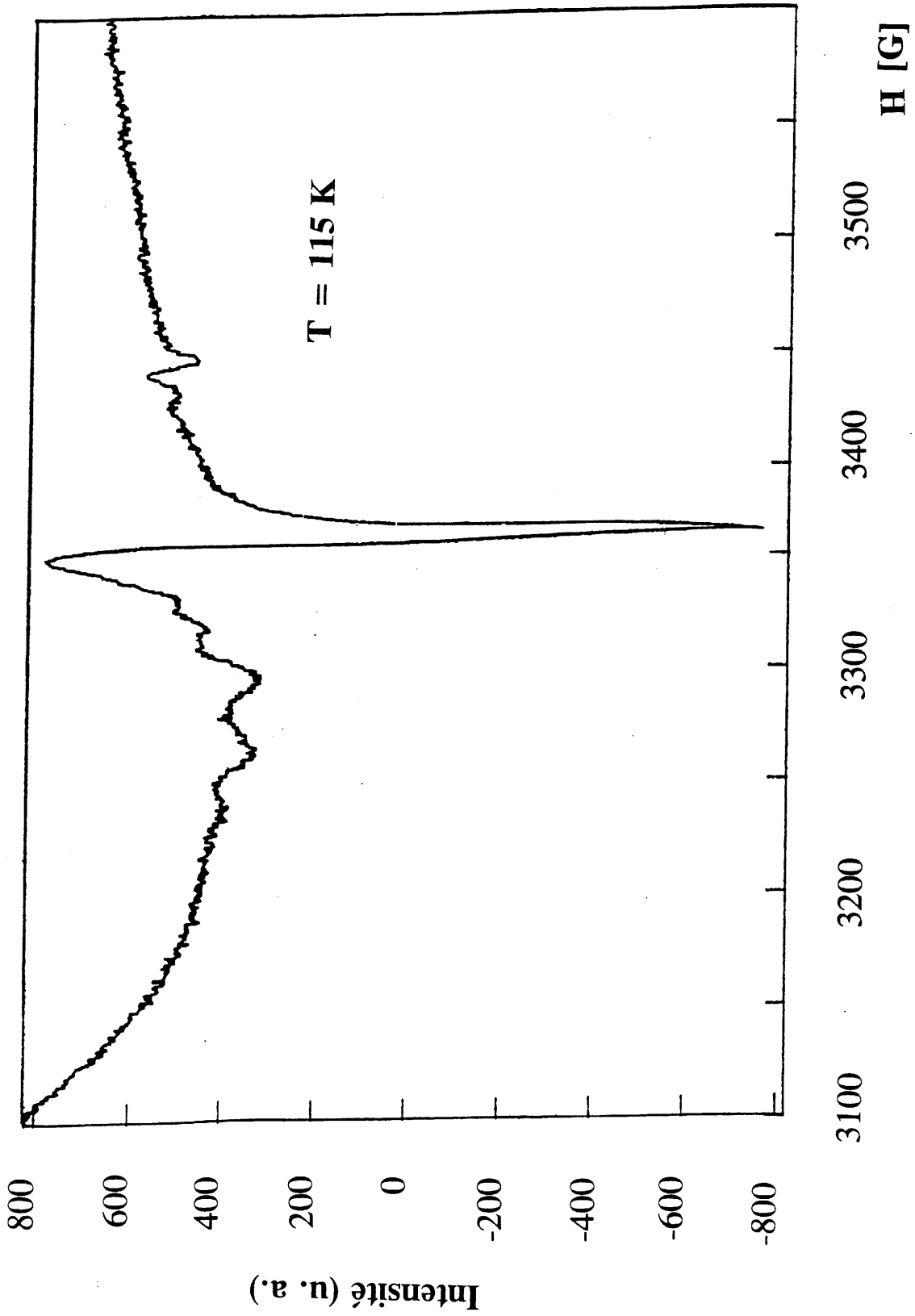


Figure III.15 : Spectre RPE de " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ "

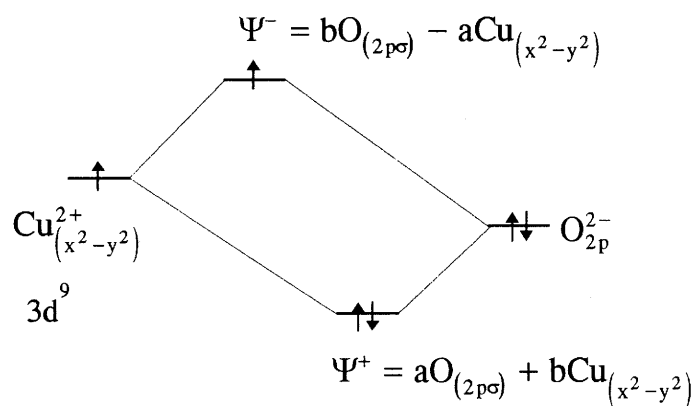
BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] "A program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis"
Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting, Toulouse p.127
- [2] **R. D. Shannon et C. T. Prewitt**
Acta Cryst. B25, 925 (1969).
- [3] **J. C. Frison**
Thèse à l'Université de Bordeaux I (1990).
- [4] **G. Burns, P. Strobel, G. V. Chandrashekhar, F. H. Dacol,
F. Holtzberg, M. W. Shafer**
Phys. Rev. B 39, 2245 (1989).
- [5] **T. Mori, K. Nakaoka, S. Onari, T. Arai**
Sol. Stat. Comm. 72, n°1, 125 (1989).
- [6] **M. Coutanceau, J. P. Doumerc, J. C. Grenier, P. Maestro,
M. Pouchard, T. Seguelong**
C. R. Acad. Sci. Paris, t. 320, Série Iib, 675 (1995).
- [7] **G. Burns, M. K. Crawford, F. H. Dacol, N. Herron**
Physica C 170, 80 (1990).
- [8] **T. Mertelj, A. Sundaresan, L. C. Gupta, M. Sharon, D. Mihailovic**
Sol. Stat. Comm. 88, n°4, 271 (1993).
- [9] **E. Ohshima, M. Kikuchi, F. Izumi, K. Hiraga, T. Oku, S. Nakajima,
N. Ohnishi, Y. Morii, S. Funahashi, Y. Syono**
Physica C 221, 261 (1994).

CHAPITRE IV

DISCUSSION

L'objet de ce travail concernait l'étude des porteurs de charge des cuprates supraconducteurs. A ce jour, la plupart des résultats relatifs à ce sujet fait essentiellement état d'une valence mixte du cuivre puisqu'ils sont basés sur l'existence du seul anion oxygène O^{2-} . Cependant, la grande majorité des résultats d'absorption X au voisinage du seuil K de l'oxygène ou du seuil L du cuivre décrit les trous de dopage comme localisés sur les ions oxygène, décrivant par exemple l'état de cuivre +III ($3d^8$) comme un mélange des configurations $\alpha <3d^8> + \beta <3d^9, \underline{L}> + \gamma <3d^{10}, \underline{\underline{L}}>$. L'écriture \underline{L} traduit (un) trou électronique dans les ligands. Toutefois, une telle écriture peut ne traduire qu'un état de covalence de la liaison Cu-O puisque les orbitales Ψ^- , à demi occupées, contiennent des états appartenant à l'oxygène ($b \neq 0$). Il en serait évidemment autrement si des états exclusivement oxygène non liants étaient partiellement vides (O^-).



Nous avons donc émis l'hypothèse qu'une valence mixte anionique pouvait également être envisagée, ceci impliquant la coexistence de plusieurs anions de l'oxygène au sein des oxydes de cuivre supraconducteurs. Notre objectif était donc de mettre en évidence la présence d'anions O^- au sein de tels oxydes. Pour y parvenir, nous avons choisi de mener cette étude sur des composés isotypes des cuprates supraconducteurs mais exempts d'éléments de transition afin d'éliminer la contribution des orbitales $d_{x^2-y^2}$ de ces derniers.

Les calculs, décrits au chapitre I, prouvent que les oxydes $TlBa_2ZnO_x$ et $TlBa_2MgO_x$ possèdent les critères nécessaires pour répondre à nos attentes. En effet, l'existence de trous électroniques sur l'oxygène est envisageable du point de vue des énergies mises en jeu. Ces composés ont donc été préparés (chapitre II) puis caractérisés (chapitre III).

Bien que nous n'ayons pas pu effectuer d'affinement des positions atomiques par la méthode Rietveld, les résultats mentionnés au chapitre III montrent que ces oxydes sont isotypes du cuprate $TlBa_2CuO_5$. La formulation chimique, $TlBa_2CuO_5$, nécessite pour respecter la loi de neutralité électrique que les ions du cuivre soient à l'état trivalent. A l'inverse, la formulation $TlBa_2MO_5$ ne peut convenir pour les dérivés au zinc et au magnésium puisqu'ils sont constitués par les ions divalents Zn^{2+} et Mg^{2+} . Deux situations compatibles à la fois avec la structure de type 1201 et avec la neutralité électrique des composés sont alors à envisager :

- la première consiste en la présence d'un certain nombre de lacunes au sein du réseau oxygéné menant à la formulation chimique $TlBa_2MO_{4,5\Box_{0,5}}$,
- la seconde est basée sur l'existence d'anions O^- et correspond à la formulation chimique $TlBa_2M(O^{2-})_4O^-$.

Ainsi, la mise en évidence d'anions O^- revient à conforter la seconde hypothèse, nous nous sommes attachée à cette étude.

Envisageons le premier cas, c'est à dire la présence de lacunes d'oxygène et d'anions uniquement O^{2-} ; la formulation chimique associée est $TlBa_2MO_{4,5\Box_{0,5}}$. Dans ce cas, pour neuf atomes d'oxygène, il existe une lacune. Une telle proportion de lacunes devrait conduire à un ordre structural à une échelle macroscopique. Rappelons à ce propos l'étude effectuée par Oshima et al. sur le composé 1201 de formulation $TlSr_2CuO_{5-\delta}$ (paragraphe II.A.1) dans laquelle ces auteurs ont mis en évidence un abaissement de symétrie lié à un ordonnancement des lacunes d'oxygène ($\delta \simeq 0,5$). En effet, celles-ci, localisées dans les plans (CuO_2), entraînent un doublement du paramètre b et donc une maille orthorhombique pour une formulation $TlSr_2CuO_{4,50}$.

Dans l'état actuel de notre étude, nous pouvons dire :

- que la structure macroscopique moyenne est quadratique, de type 1201 (diffraction des rayons X, MET),
- qu'à l'échelle locale, il y a vraisemblablement un abaissement de symétrie (spectrométrie Raman).

Toutefois, aucune distorsion de la maille n'a pu être mise en évidence. En conséquence, il semble qu'il n'existe pas d'ordre structural, à l'échelle de plusieurs mailles,

pour les lacunes d'oxygène. Il est donc peu probable qu'une formulation $\text{TlBa}_2\text{MO}_{4,5}\square_{0,5}$ associée à un réseau ordonné de lacunes puisse être envisagée.

Considérons à présent le deuxième cas possible. Il correspond à la coexistence des anions O^{2-} et O^- dans les composés $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_x$ et $\text{TlBa}_2\text{MgO}_x$. L'étude par spectrométrie Raman a laissé présager l'existence, à l'échelle microscopique, d'une distribution de liaisons non homogène autour de l'atome d'oxygène apical selon le cristallite de " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " étudié, atome d'oxygène dont les vibrations sont essentiellement liées à l'atome de thallium. De plus, l'étude RPE révèle, pour ce même composé, un signal attribuable à des trous électroniques sur l'oxygène (en faible quantité cependant). Enfin, un dosage chimique nous a permis de mettre en évidence, pour le composé " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ ", l'existence d'espèces capables de réduire les ions I^- et distinctes des cations Tl^{3+} .

Il paraît tout à fait réaliste d'attribuer ces différents résultats à la présence d'anions O^- dans le dérivé au zinc. Pourtant, si l'existence de tels ions semble acquise, elle n'explique pas totalement les résultats obtenus lors des différentes expériences effectuées, en particulier le faible taux d'ions O^- obtenu par dosage chimique (entre 5 et 10% par mole).

Cependant, il est important de souligner que le comportement de ces anions dans le réseau reste encore inconnu. En effet, les ions O^- peuvent exister en tant que tel sous forme de défauts, mais leur tendance à l'association est grande. On connaît bien sûr leur association par deux pour former des ions peroxydes. Dans ce cas où les trous électroniques s'associent deux à deux et se délocalisent sur deux atomes d'oxygène proches, leur caractère diamagnétique ($S=0$) les rend donc "invisibles" en susceptibilité magnétique et en RPE.

Envisageons maintenant le cas d'une délocalisation de deux trous électroniques sur un groupe d'atomes d'oxygène d'un même plan MO_2 d'un composé tel que TlBa_2MO_x (quatre par exemple, puisque la faible valeur du paramètre a de la maille conduit à des distances O-O faibles). Pour un tel groupement $-(\text{O}_4)^{6-}$ - un diagramme d'orbitales moléculaires donnerait pour les orbitales $\text{O}_{2p\pi}$, le schéma présenté à la figure IV.1 montrant bien le caractère antilient O-O des orbitales moléculaires de plus haute énergie. Cet effet pourrait être accentué par une déformation coopérative du réseau des atomes d'oxygène comme selon la figure IV.2.

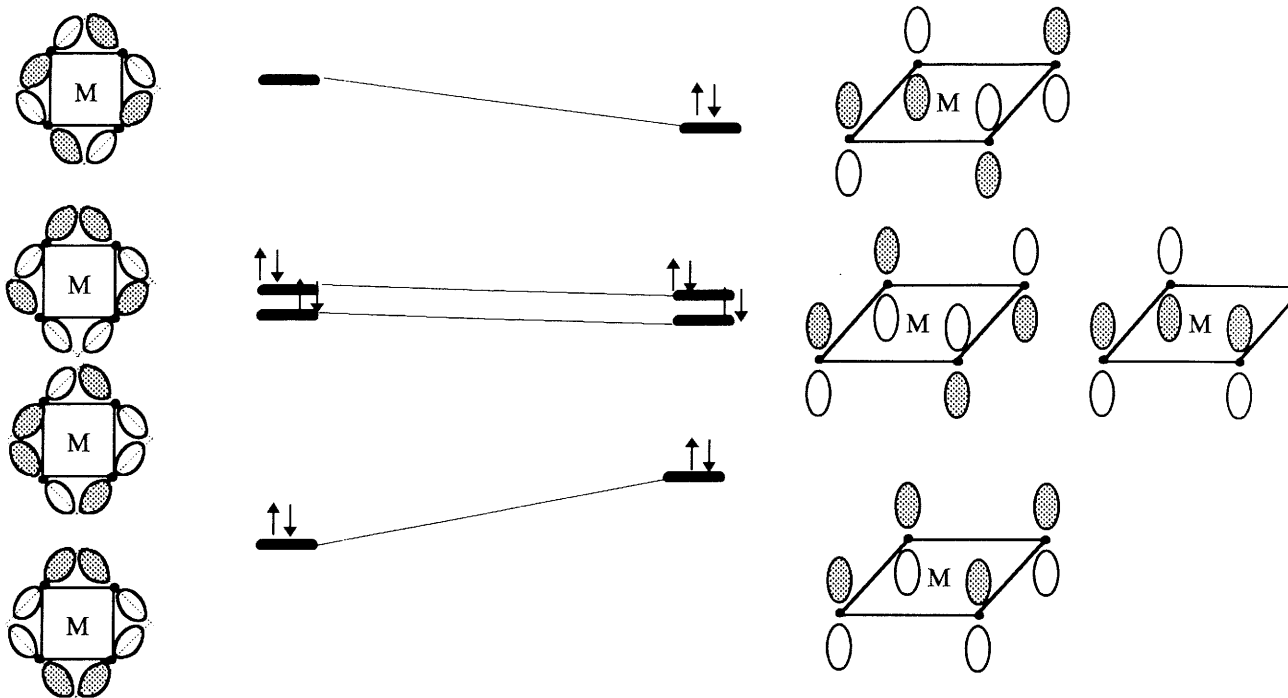


Figure IV.1 : Diagramme d'orbitales moléculaires

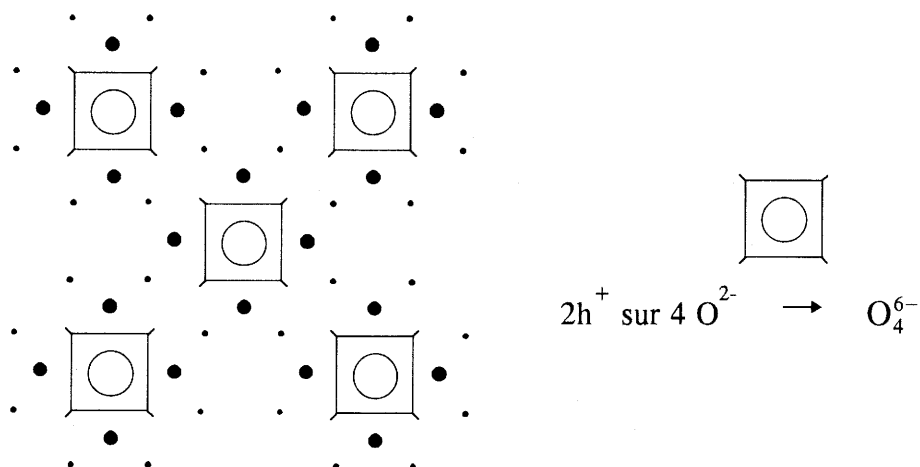


Figure IV.2 : Déformation du réseau des atomes d'oxygène

On observe alors que la formation des trous électroniques accompagne la déstabilisation en énergie de l'orbitale dans laquelle ils se situent. Cette déstabilisation sera d'autant plus grande que le nombre d'ions O^{2-} sur lesquels les deux trous se délocalisent sera élevé. En conséquence, pour des trous électroniques délocalisés sur un groupement $(O^{2-})_n$, soit $O_n^{(2n-2)-}$, le pouvoir oxydant diminuera avec l'augmentation de n puisque le degré d'oxydation moyen des atomes d'oxygène sera $-(2-2/n)$ et que le niveau des orbitales

O_{2p} est d'autant moins stable que l'on se rapproche de l'état O^{2-} ($n \rightarrow \infty$). Ces trous, associés pourraient donc ne pas être détectés par dosage iodométrique.

L'hypothèse précédente (association des trous électroniques) conduit à éliminer des ions O^- libres par rapport à la formulation chimique $TlBa_2M(O^{2-})_4O^-$. Les spectres RPE révèlent cependant l'existence de tels anions. Où pouvons nous les situer sur la base de nos résultats ?

Rappelons brièvement l'enchaînement structural des composés $TlBa_2MO_x$ (de type 1201). Il peut se décrire comme une série de feuillets d'octaèdres TlO_6 et CuO_6 à sommets communs et séparés par des atomes de baryum. Il existe donc trois types d'atome d'oxygène dans la maille. Le premier est localisé dans les plans de base des octaèdres TlO_6 , le second correspond aux atomes des plans équatoriaux des octaèdres MO_6 , le troisième est l'atome commun aux deux polyèdres précités, encore appelé oxygène apical.

Le trou électronique détecté en RPE semble situé à égale distance de deux atomes de thallium. Dans la maille idéale, l'oxygène du plan MO_2 est bien entouré par deux atomes de thallium mais la distance Tl-O est trop élevée si l'on considère qu'elle est comparable à celle calculée pour $TlBa_2CuO_5$ (Tl-O \approx 0,5 nm). De plus l'oxygène apical n'est proche que d'un atome de thallium (ou quatre pour les deuxièmes plus proches voisins). Il ne peut donc s'agir que des atomes d'oxygène du plan équatorial TlO dans l'hypothèse habituellement admise que ces plans TlO (de type NaCl) sont transformés en chaînes TlO (on passe de quatre à deux proches voisins Tl). Dans ce cas, le défaut associé à ces trous électroniques pourrait être une lacune de thallium. Ces explications seraient également en accord avec l'observation par spectrométrie Raman d'un épaulement à haute fréquence puisque celui-ci traduit plus particulièrement l'influence de l'atome de thallium sur l'atome d'oxygène apical.

Ainsi, dans l'état actuel de notre étude, il est possible d'expliquer les résultats décrits au chapitre II par la présence, dans les composés $TlBa_2MO_x$, d'ions O^- situés dans les plans TlO et de trous électroniques associés sur les sites oxygénés des plans MO_2 de la structure. Toutefois, on ne peut éliminer une situation intermédiaire qui consisterait en la coexistence à la fois de trous électroniques O^- et de lacunes désordonnées d'oxygène.

PARTIE B

SYNTHÈSE ET STRUCTURE D'UN
OXYCHLORURE DE STRONTIUM ET DE
TELLURE : $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$

I. INTRODUCTION

II. METHODE EXPERIMENTALE

II.A. Synthèse du composé pulvérulent

II.B. Synthèse des monocristaux

III. DETERMINATION STRUCTURALE

III.A. Caractérisations préliminaires

III.B. Résolution structurale

IV. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

IV.A. Polyèdres cationiques

IV.B. Polyèdres anioniques

IV.C. Organisation de la structure

V. DISCUSSION

V.A. Situation de l'atome de chlore Cl(3)

V.B. Comparaison et discussion des structures $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ et de
 $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$

V.C. Préparations des phases $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$ et $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$

VI. CONCLUSION

I. INTRODUCTION

La première partie de ce travail (partie A) porte sur la compréhension du phénomène de conduction dans les oxydes de cuivre supraconducteurs. Lors de cette étude, nos investigations nous ont amenée à effectuer des expériences de croissance cristalline par transport en phase vapeur sur la famille Tl/Sr/Ca/Cu/O en utilisant TeCl_4 comme agent de transport.

Tous les essais tentés se sont avérés négatifs quant à l'obtention de monocristaux supraconducteurs. Cependant, au cours de plusieurs manipulations, de petits cristaux blancs transparents sont apparus au niveau de la charge contenue dans le tube de transport.

Une analyse par microsonde de Castaing a permis de révéler que cette phase cristallisée était un oxychlorure mixte de strontium et de tellure de formulation $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$. L'intérêt récent pour les composés du tellure, et plus particulièrement dans le domaine optoélectronique (non linéarité dans les verres à base de TeO_2 [1]), nous a conduite à effectuer une étude structurale complète de ce composé. Les composés du tellure IV se caractérisent par la présence du doublet $5(\text{sp})^2$ non engagé fortement polarisable.

Après avoir résolu la structure cristalline de la phase $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$, une comparaison a pu être établie avec le composé isotype de notre phase de formulation $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$, étudié par D. HOTTENTOT et al. [2]. La divergence des résultats concernant l'occupation de certains sites du chlore dans ces deux composés souligne la nécessité d'une discussion.

Nous exposerons tout d'abord la préparation du composé $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ par voie directe. Nous traiterons ensuite de la résolution de sa structure cristalline et nous comparerons les résultats obtenus avec ceux du composé isotype au barium. Nous étendrons enfin cette étude aux phases originales homologues du brome $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$ et $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$.

II. METHODE EXPERIMENTALE

Les premiers cristaux de la phase étudiée sont apparus comme phase parasite au cours d'essais de croissance cristalline de la phase de formulation : $\text{TlSr}_2\text{CuO}_5$ plus communément appelée "1201". La technique de cristallogenèse utilisée était celle de transport en phase vapeur avec le tétrachlorure de tellure TeCl_4 comme agent de transport. Grâce à une analyse par microsonde de Castaing, nous avons pu déterminer la composition exacte de ce composé. La connaissance de la stoechiométrie des éléments composant la phase nous a alors permis de réaliser une synthèse directe de l'oxychlorure $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$.

II.A Synthèse du composé pulvérulent

En raison du caractère hygroscopique des composés du strontium, la préparation initiale des poudres se déroule en boîte à gants sèche. Les produits SrO (Strem Chemicals, pureté 99,95%), SrCl_2 (Ceyrac, pureté 99,9%) et TeO_2 (Aldrich, pureté 99%) sont pesés en proportions stœchiométriques, mélangés dans un mortier d'agate puis introduits dans un tube de silice. Celui-ci est ensuite scellé sous vide primaire. Après un traitement thermique de 24 heures à 700°C , le contenu du tube est caractérisé par diffraction des rayons X. Le diffractogramme (figure II.1) met en évidence la présence d'une seule phase appartenant au système cubique, son paramètre a pu être affiné par la méthode des moindres carrés ($a = 1,5944(2)$ nm). Les distances réticulaires observées et calculées sont rassemblées dans le tableau II.1.

Par la suite, nous avons observé que ce composé présentait une fusion congruente à $1100 \pm 5^\circ\text{C}$. Dès lors, des essais de croissances cristallines ont été entrepris.

II.B Synthèse des monocristaux

La croissance cristalline se fait selon la méthode Bridgmann. Le mélange des réactifs, préparé comme précédemment, est introduit dans un creuset de platine puis scellé sous argon sec. Ce dernier est d'abord chauffé à 700°C pendant 12 heures afin de faire réagir les

produits de départ, puis il est porté au-dessus de la température de fusion de l'oxychlorure. Enfin un déplacement lent (3 mm.h^{-1}) du creuset relativement à un gradient de température (20°C.cm^{-1}) permet le refroidissement contrôlé et donc l'obtention des monocristaux.

Le spectre de diffraction des rayons X des cristaux broyés est identique à celui de la poudre (figure II.1). Les cristaux obtenus sont présentés à la figure II.2.

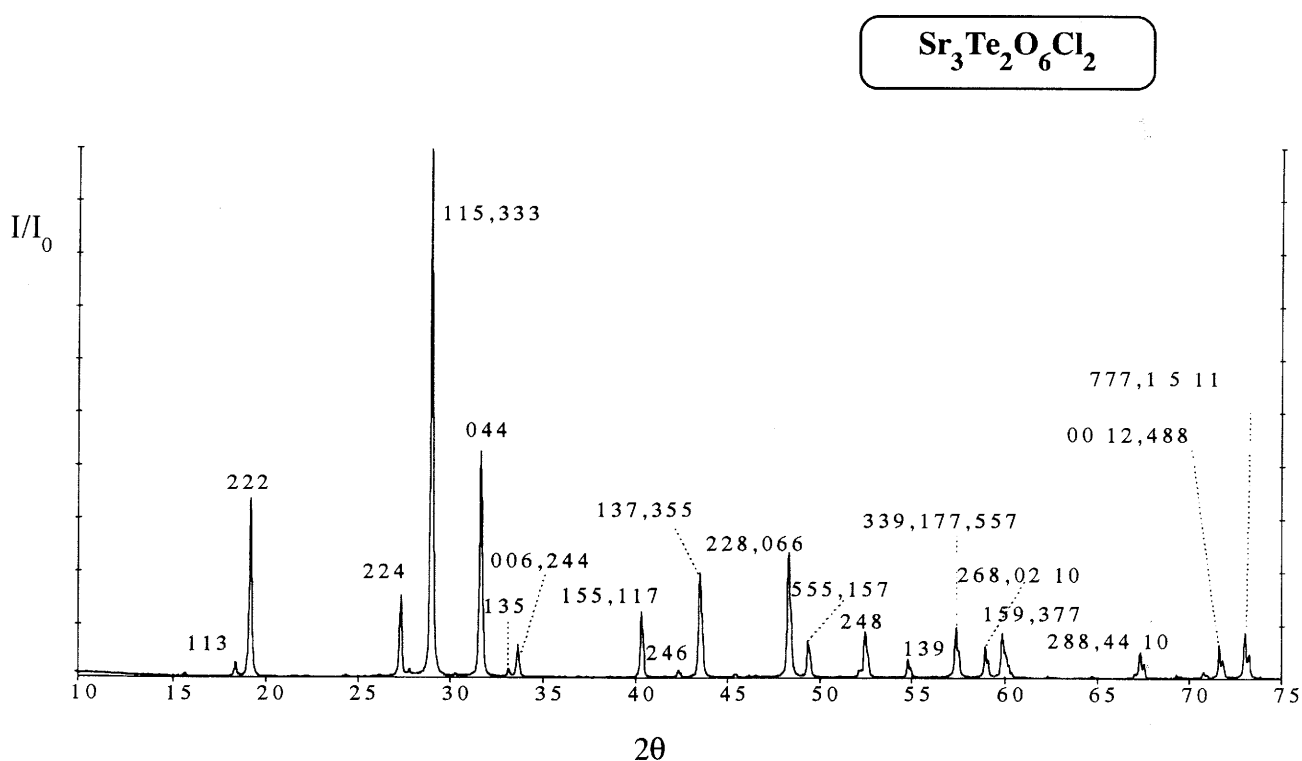
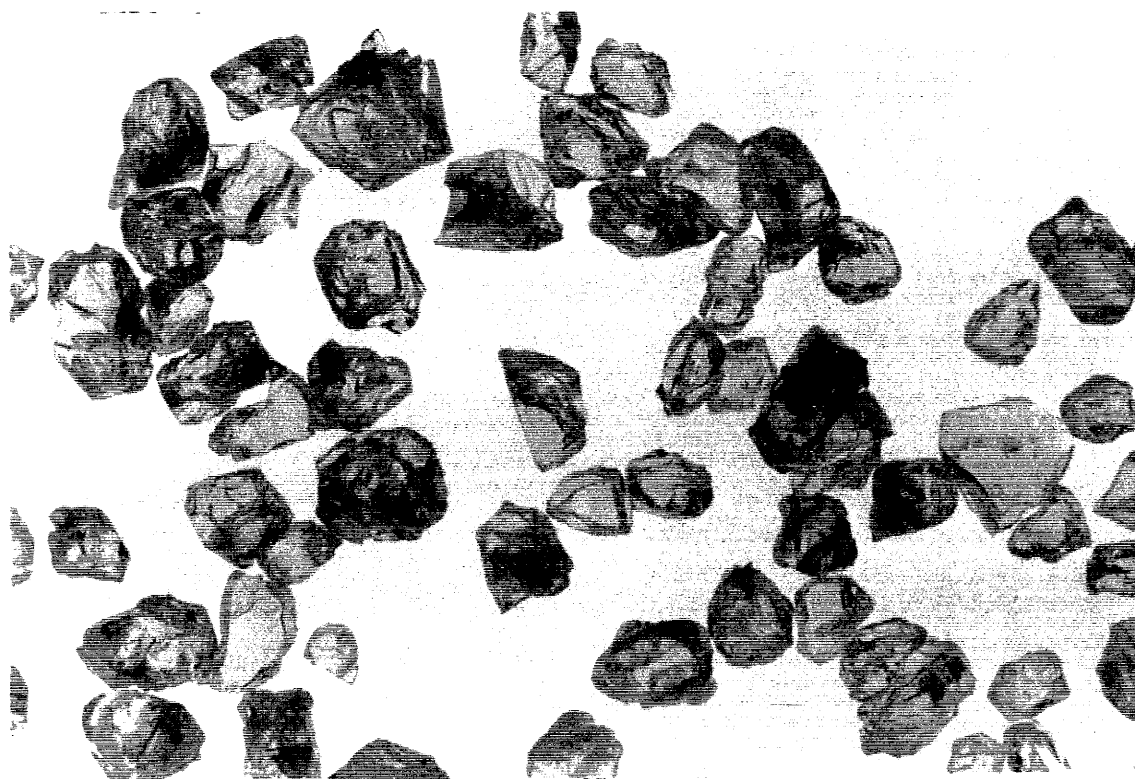


Figure II.1 : Diffractogramme de $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$

h k l	d calculées (nm)	d observées (nm)	2θ (°)	100 x I/I ₀
3 1 1	0,4812	0,4820	18,39	3
2 2 2	0,4607	0,4611	19,23	33
4 2 2	0,3258	0,3258	27,35	15
5 1 1, 3 3 3	0,30717	0,30711	29,05	100
4 4 0	0,28215	0,28211	31,69	43
5 3 1	0,26979	0,26970	33,19	2
6 0 0, 4 4 2	0,26602	0,26596	33,67	6
5 5 1, 7 1 1	0,22350	0,22344	40,33	13
6 4 2	0,21329	0,21305	42,39	2
7 3 1, 5 5 3	0,20779	0,20764	43,55	19
8 2 2, 6 6 0	0,18810	0,18809	48,35	23
5 5 5, 7 5 1	0,18430	0,18430	49,41	7
8 4 2	0,17415	0,17419	52,49	9
9 3 1	0,16732	0,16735	54,81	3
9 3 3, 7 7 1, 7 5 5	0,16041	0,16042	57,39	9
8 6 2, 10 2 0	0,15651	0,15654	58,95	6
9 5 1, 7 7 3	0,15430	0,15431	59,89	9
8 8 2, 10 4 4	0,13892	0,13892	67,64	5
12 0 0, 8 8 4	0,13301	0,13299	70,79	2
7 7 7, 11 5 1	0,13164	0,13164	71,63	7

Tableau II.1 : Distances réticulaires et intensités relatives pour $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$



(a)

— = 2 mm



(b)

— = 1 mm

Figure II.2 : (a) monocristaux pour l'analyse structurale

(b) blocs monocristallins

III. RESOLUTION STRUCTURALE

III.A Caractérisations préliminaires

Après avoir isolé quelques monocristaux de la phase, nous avons pu mener à bien une étude radiocristallographique en utilisant les méthodes suivantes :

- la méthode du cristal tournant,
- la méthode de la chambre de Weissenberg,
- la méthode de la chambre de Buerger.

Ces techniques de caractérisation ont confirmé que le composé cristallisait dans le système cubique, dans le groupe de Laüe $m\bar{3}m$ avec pour paramètre $a \approx 1,59$ nm. De plus, les différents clichés du réseau réciproque obtenus ont mis en évidence les règles d'existence des taches de diffraction suivantes :

h, k et l sont de même parité,

$0kl$: $k+l = 4n$,

hhl : $h+l = 2n$,

$00l$: $l = 4n$.

De telles conditions sur les indices de Miller couplées au groupe de Laüe $m\bar{3}m$ ne permettent qu'un seul groupe d'espace : $Fd\bar{3}m$.

Enfin, la mesure de la masse volumique ($\rho_{\text{obs}} = 4,44 \text{ g cm}^{-3}$) a permis de déterminer le nombre de groupements formulaires par maille Z d'après la formule suivante :

$$Z = \frac{\rho V N}{M} \quad \text{où } M \text{ est la masse molaire de}$$

$\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$, ρ sa masse volumique, N le nombre d'Avogadro et V le volume de la maille.

On calcule $Z = 15,8$. Avec $Z = 16$, on obtient $\rho_x = 4,49 \text{ g/cm}^3$.

Munie de ces informations, nous avons pu entreprendre la résolution structurale proprement dite.

III.B Résolution structurale

Résoudre une structure consiste à trouver les positions des différents atomes dans la maille. Pour y parvenir, nous avons d'abord procédé à une collecte des intensités diffractées

par un monocristal à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles CAD4 Enraf Nonius. Ce dernier est équipé d'un monochromateur à lame de graphite permettant de sélectionner la radiation K_{α} de l'anticathode de molybdène ($\lambda = 0,07107$ nm). Les conditions d'enregistrement sont indiquées dans le tableau III.1.

CONDITIONS D'ENREGISTREMENT	
Longueur d'onde	$\lambda_{K_{\alpha}} = 0,07107$ nm
Système cristallin	cubique
Groupe d'espace	$F d \bar{3} m$
Paramètre de maille	$a = 1,5944(2)$ nm
Z	16
ρ_{obs}	$4,44$ g.cm ⁻³
Limites d'enregistrement	1/8 d'espace réciproque ($\theta_{max} = 40^{\circ}$) $-28 \leq h \leq 28$ $0 \leq k \leq 28$ $0 \leq l \leq 28$
Nombre de réflexions mesurées	4956
Nombre de réflexions indépendantes	$273 \{F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)\}$
Rint	0,036

Tableau III.1 : Conditions d'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal de $Sr_3Te_2O_6Cl_2$

La correction d'absorption a été effectuée en assimilant le cristal à une sphère de rayon $R = 7,4 \times 10^{-3}$ cm ($\mu x R \approx 1,59$). Les positions atomiques ont été déterminées par déconvolution de la fonction de Patterson couplée à la méthode de l'atome lourd (les ions Sr^{2+} et Te^{4+} sont localisés, puis les ions Cl^{-} et O^{2-} par fonction différence successive). Les valeurs de ces positions ont ensuite été affinées. Tous les calculs ont été effectués à l'aide du programme SHELX76 [3]. Les facteurs de désaccord finaux sont :

$$R = 0,0183 \text{ et } R_w = 0,0239.$$

Les valeurs finales des paramètres de positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents sont données dans le tableau III.2.

Atome	Site	Symétrie du site	Taux d'occupation du site	X/a	Y/b	Z/c	B _{eq} ou B _{iso} (*)(Å ²)
Te	32e	.3m	1	0,2828(1)	0,2828(1)	0,2828(1)	1,79(2)
Sr	48f	2..mm	1	0,3227(1)	0,1250	0,1250	1,18(2)
O	96g	..m	1	0,2122(2)	0,2122(2)	0,8338(3)	2,5(2)
Cl(1)	8a	$\bar{4}3m$	1	0,1250	0,1250	0,1250	1,63(4)
Cl(2)	16c	$\bar{3}m$	1/2	0	0	0	1,35(9)
Cl(3)	96h	..2	1/6	0	0,7292(4)	-0,7292(4)	3,1(2)*

Tableau III.2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de Sr₃Te₂O₆Cl₂

IV. DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Le composé possède quatre ions différents. Les cations Sr^{2+} et Te^{4+} ainsi que l'anion O^{2-} se positionnent chacun sur un seul site. L'anion Cl^- a un comportement bien différent puisqu'il est distribué sur trois sites, cette répartition soulignant toute l'originalité de ce composé. L'ensemble des distances interatomiques est regroupé dans le tableau IV.1. La projection de la maille sur le plan (100) est représentée à la figure IV.1.

Te-O	0,1862 nm	x3
Te-Cl(1)	0,4358 nm	
Te-Cl(2)	0,4569 nm	x3
Te-Cl(3)	0,3288 nm/0,3572 nm/0,3835 nm	
Sr-O	0,2734(3) nm	x4
	0,2468(4) nm	x2
Sr-Cl(1)	0,3152(1) nm	
Sr-Cl(2)	0,3048(1) nm	(x0,x1,x2)
Sr-Cl(3)	0,3599 nm/0,4019 nm/0,4399 nm	
Te-Te	0,4158 nm	
Sr-Te	0,3615 nm/0,3943 nm	
Sr-Sr	0,4157 nm/0,4458 nm	
Cl(1)-O	0,3729 nm	x12
Cl(1)-Cl(2)	0,3452 nm	x4
Cl(1)-Cl(3)	0,6215 nm/0,6627 nm	
Cl(2)-O	0,2784 nm/0,4817 nm	
Cl(2)-Cl(3)	0,5168 nm/0,5418 nm/0,5886 nm	
Cl(3)-O	0,3269 nm/0,3460 nm/0,3540 nm	
	0,3886 nm/0,3957 nm/0,4117 nm	

Tableau IV.1 : Principales distances interatomiques

IV.A Polyèdres cationiques

IV.A.1 Autour de l'atome de tellure

Aucun atome de chlore ne figure dans l'environnement de l'atome de tellure. L'ion Te^{4+} occupe le sommet d'un trièdre quasiorthogonal (l'angle O-Te-O de ce trièdre est de $94,76^\circ$) composé de trois atomes d'oxygène à des distances Te-O de 0,1862(4) nm (figure IV.2). Les distances Te-O suivantes sont de 0,4452 nm, elles ne peuvent donc pas être considérées comme des liaisons, même faibles. Les pyramides à base triangulaire de l'atome de tellure sont donc isolées les unes des autres.

Il est aussi possible de décrire l'environnement du tellure sous forme de tétraèdre en tenant compte du doublet libre $5(\text{sp})^2$. Trois sommets sont alors occupés par des atomes d'oxygène et le quatrième par la paire non liée de l'atome de tellure. Celui-ci n'est pas au centre de gravité du tétraèdre mais à proximité du sommet occupé par le doublet. En tenant compte des règles de Gillespie [4], on voit bien que le doublet inerte de l'atome de tellure repousse fortement les électrons de la liaison Te-O et provoque la fermeture de l'angle O-Te-O très inférieur à celui du tétraèdre régulier. La contribution p au doublet ne semble pas être dominante. Ce type de coordination a été observé dans divers composés du tellure, nous donnons à titre de comparaison les distances Te-O et les angles O-Te-O rencontrés dans des structures de ce type dans le tableau IV.2. Nous pouvons noter que les distances Te-O de ces motifs de coordination sont plus courtes que celles correspondant à des structures où l'atome de tellure est tétracoordonné ($\approx 0,198$ nm). Il est donc possible d'attribuer un caractère covalent certain à ces liaisons Te-O.

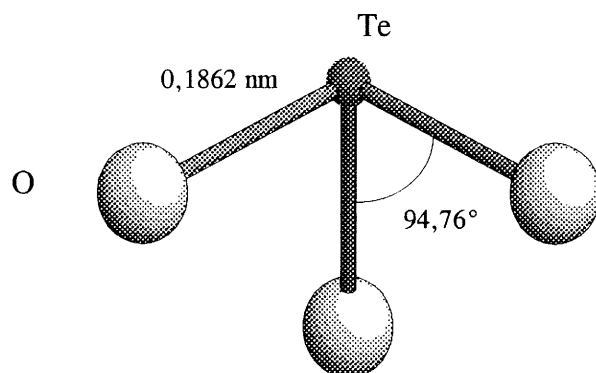


Figure IV.2 : Polyèdre de coordination de l'atome de tellure

Composé	Référence	Te-O _A (nm)	Te-O _B (nm)	Te-O _C (nm)	\angle O _A -Te-O _B (°)	\angle O _B -Te-O _C (°)	\angle O _A -Te-O _C (°)
CuTeO ₃	[5]	0,186	0,189	0,189	95,5	92,6	95,5
ZnTeO ₃	[6]	0,186	0,188	0,190	98,2	95,3	95,1
BaTeO ₃ ·H ₂ O	[7]	0,186	0,185	0,186	98,9	102,7	96,5
CuTeO ₃ ·2H ₂ O	[8]	0,182	0,188	0,188	102,0	96,1	98,1
Te ₂ V ₂ O ₉	[9]	0,184	0,186	0,192	100,4	94,4	90,3
Ba ₃ Te ₄ O ₁₁	[10]	0,188	0,1857	0,1849	102,0	98,6	97,2

Tableau IV.2 : Distances et angles interatomiques pour la coordinence 3 de l'atome de tellure

IV.A.2 Autour de l'atome de strontium

Le polyèdre de coordination de l'atome de strontium comprend six atomes d'oxygène et deux de chlore statistiquement (figure IV.3). Ils se répartissent de la façon suivante :

- quatre atomes d'oxygène sont dans un même plan, tous situés à 0,2734(3) nm de l'atome de strontium,
- deux atomes d'oxygène sont situés au-dessus de ce plan, à 0,2468(4) nm du cation,
- deux sites de l'atome de chlore Cl(2) sont situés chacun à 0,3048(1) nm en dessous du plan basal des atomes d'oxygène, un seul est occupé de façon statistique,
- un atome de chlore Cl(1) est situé à une distance de 0,3152(1) nm de l'atome de strontium, dans la direction [100] (ou [010], [001]).

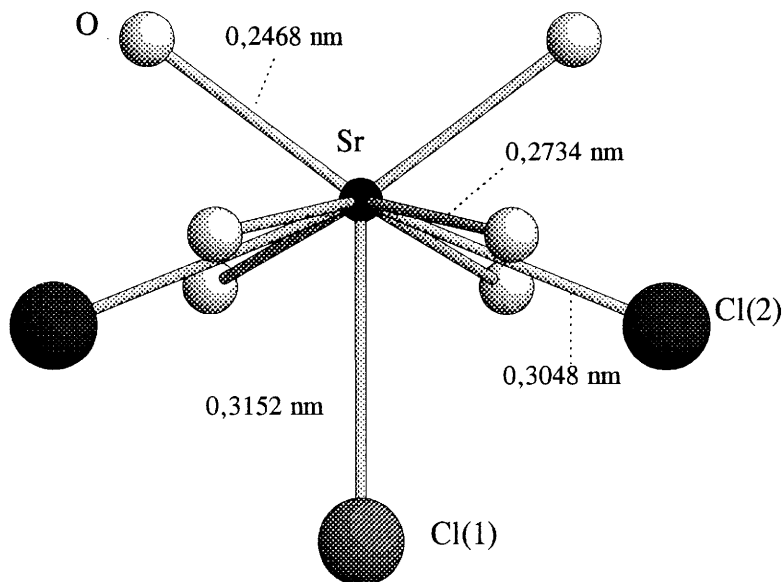


Figure IV.3 : Polyèdre de coordination de l'atome de strontium et distances associées

IV.B Polyèdres anioniques

IV.B.1 L'atome de chlore Cl(1)

Il se trouve au centre d'un octaèdre régulier dont les sommets sont occupés par des atomes de strontium et que nous pouvons formuler $\{\text{Cl}(1)\text{Sr}_6\}^{11+}$. La distance Sr-Cl(1) est de 0,3152(1) nm.

IV.B.2 L'atome de chlore Cl(2)

Il a pour proches voisins six atomes de strontium formant un octaèdre $\{\text{Cl}(2)\text{Sr}_6\}^{11+}$:

- trois d'entre eux partagent un même atome de chlore Cl(1),
- trois autres sont liés à un deuxième atome de chlore Cl(1) (tableau IV.1).

IV.B.3 L'atome de chlore Cl(3)

En considérant les distances cation-chlore Cl(3) les plus courtes regroupées dans le tableau IV.3, il apparaît que cet atome est faiblement lié aux deux cations de la structure.

Distance Te-Cl(3)	0,3288 nm
Distance Sr-Cl(3)	0,3599 nm

Tableau IV.3 : Distances cations-chlore Cl(3).

Nous traiterons de la situation particulière de cet atome au paragraphe V.A.

IV.B.4 L'atome d'oxygène

Il est situé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par un atome de tellure et trois atomes de strontium (tableau IV.1). Parmi ces derniers, deux appartiennent à un même octaèdre $(\text{Cl}(1)\text{Sr}_6)^{11+}$, le troisième appartient à un autre octaèdre $(\text{Cl}(1)\text{Sr}_6)^{11+}$.

IV.C Organisation de la structure

Comme nous l'avons vu précédemment, l'atome de chlore Cl(1) est situé au centre d'un octaèdre régulier dont les sommets sont occupés par des atomes de strontium. Ces polyèdres cationiques $(\text{Cl}(1)\text{Sr}_6)^{11+}$ s'organisent au sein de la maille en un réseau de type diamant représenté à la figure IV.4. Cet assemblage d'octaèdres peut servir de base pour décrire la structure cristalline du composé $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$.

L'environnement de chaque octaèdre $(\text{Cl}(1)\text{Sr}_6)^{11+}$ est constitué par :

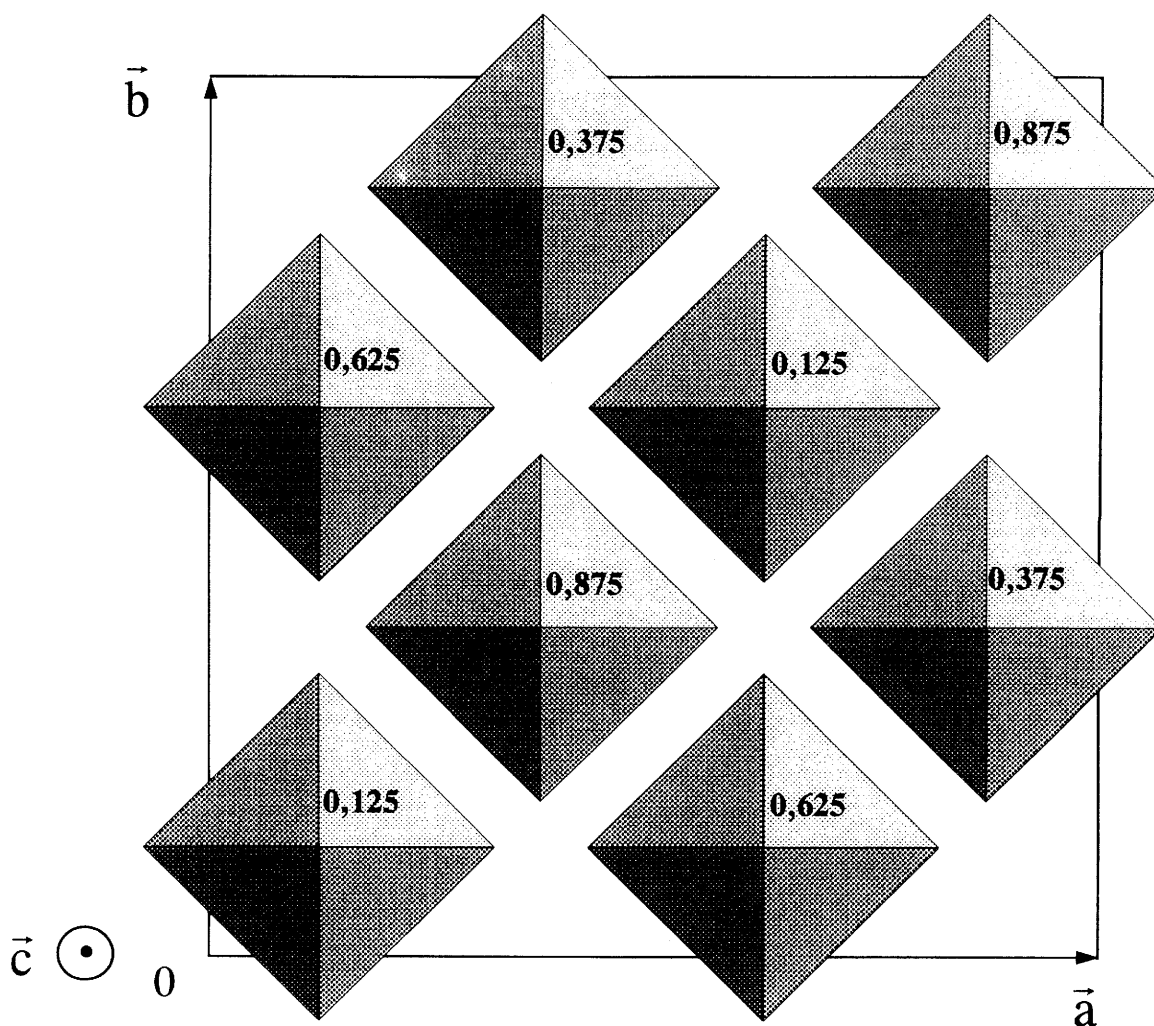
- quatre trièdres $\{\text{TeO}_3\}^{2-}$ dont chaque base pyramidale est parallèle à une face de l'octaèdre (figure IV.5 (a)),

- quatre atomes de chlore Cl(2) formant un tétraèdre (figure IV.5 (b)).

La figure IV.6 montre quatre positions de l'atome Cl(3) selon la direction (001) autour du groupement décrit ci-dessus.

Une autre description de la structure peut être envisagée. En effet, comme nous l'avons précédemment signalé, les atomes de chlore Cl(1) et Cl(2) sont chacun situés dans un environnement octaédrique constitué d'atomes de strontium. Ces octaèdres $\{\text{ClSr}_6\}$ décrivent en fait un réseau de type cristoballite (les octaèdres $\{\text{Cl}(1)\text{Sr}_6\}$ occupent les positions du silicium et les octaèdres $\{\text{Cl}(2)\text{Sr}_6\}$ occupent les positions de l'oxygène) laissant apparaître dans les directions [110], [101] et [011], de vastes cavités où s'insèrent les groupements $\{\text{TeO}_3\}^{2-}$ et les ions $\text{Cl}(3)^-$. La figure IV.7 représente une projection sur le plan (110) de l'enchaînement de ces polyèdres (les octaèdres $\{\text{Cl}(2)\text{Sr}_6\}$ échangeant des faces communes avec les octaèdres $\{\text{Cl}(1)\text{Sr}_6\}$).

La figure IV.8 montre une vue en perspective de l'assemblage tridimensionnel des octaèdres $\{\text{ClSr}_6\}$. Dans les deux dernières figures, les atomes de chlore Cl(3) sont représentés dans leur position idéale dans un souci de clarté. La formulation $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ peut alors s'écrire : $\{\text{Cl}(1)\text{Sr}_6\}^{11+} \{\text{TeO}_3\}_4^{2-} \{\text{Cl}(2)\}_{2/2} \{\text{Cl}(3)^-\}_2$.



La cote de l'atome central Cl(1) de chaque octaèdre est indiquée en gras.

Figure IV.4 : Position des octaèdres $(\text{Cl}(1)\text{Sr})^{11+}$ dans la maille

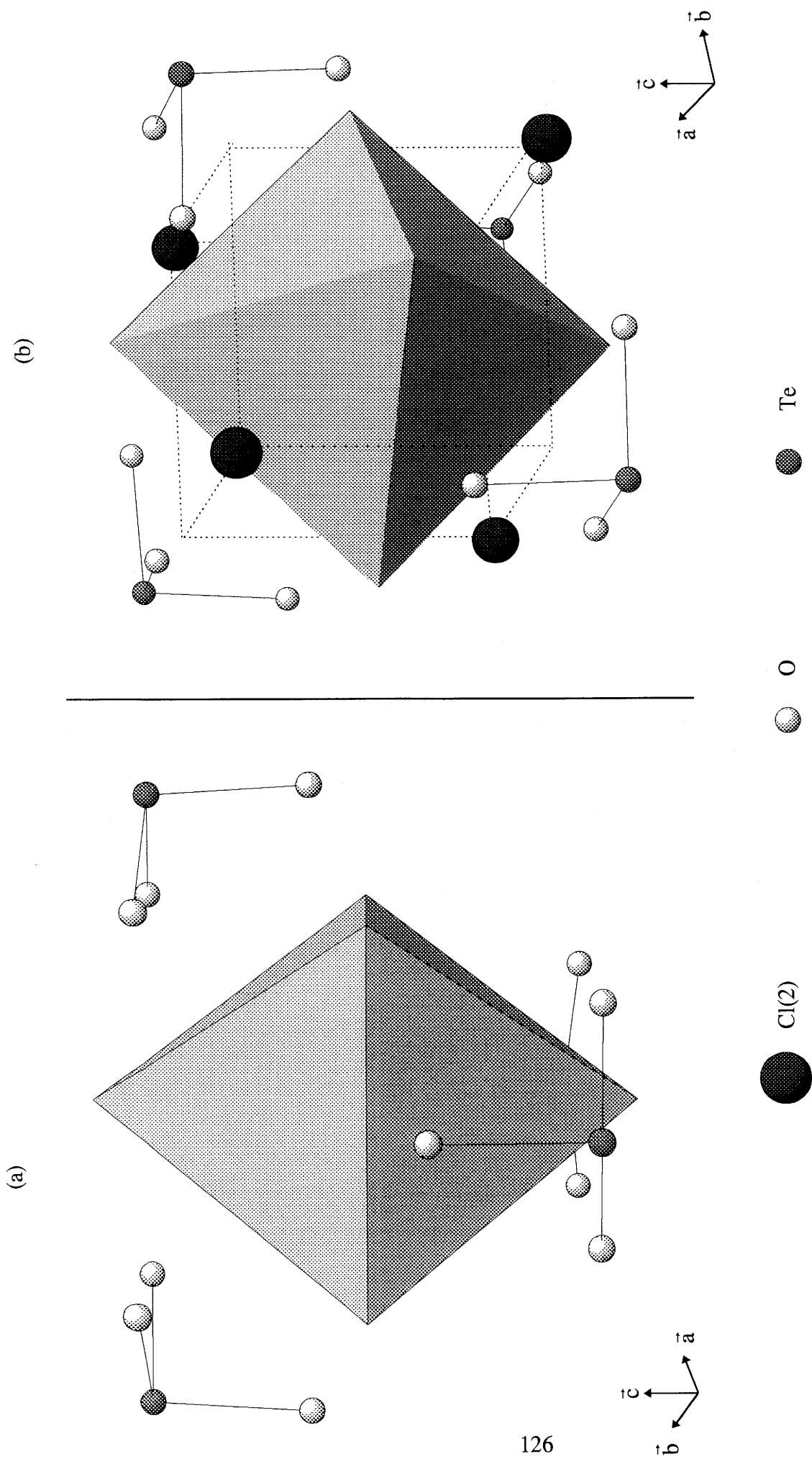


Figure IV.5 : Environnement d'un octaèdre $(Cl(1)Sr_6)^{II+}$

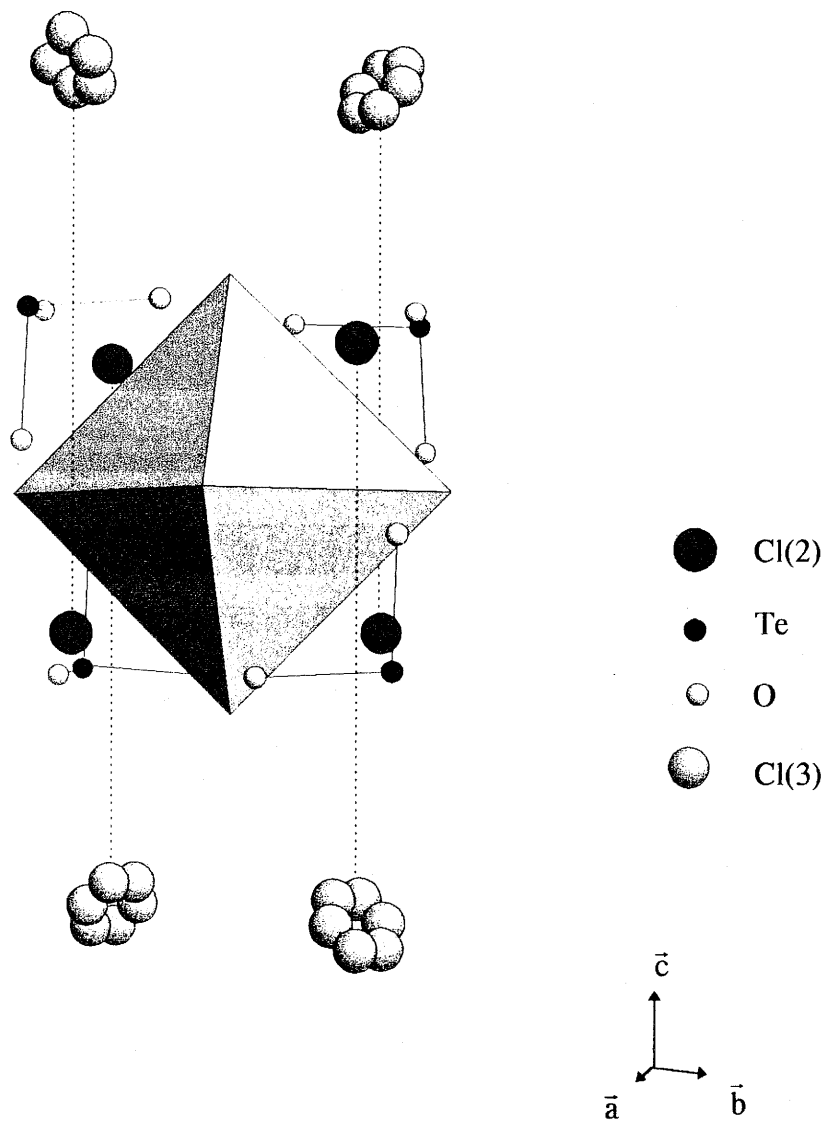
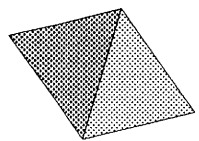
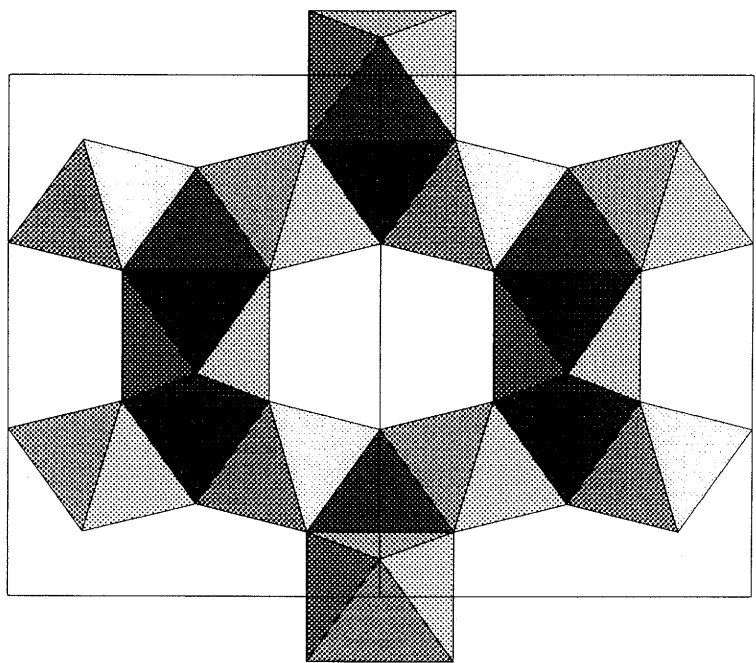
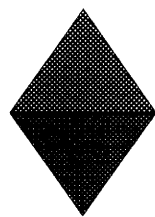


Figure IV.6 : Octaèdre $(Cl(1)Sr)_6^{11+}$ et positions des autres atomes



Octaèdre $\{Cl(2)Sr_6\}$



Octaèdre $\{Cl(1)Sr_6\}$

Figure IV.7 : Projection sur le plan (110) de l'enchaînement des octaèdres ($ClSr_6$)

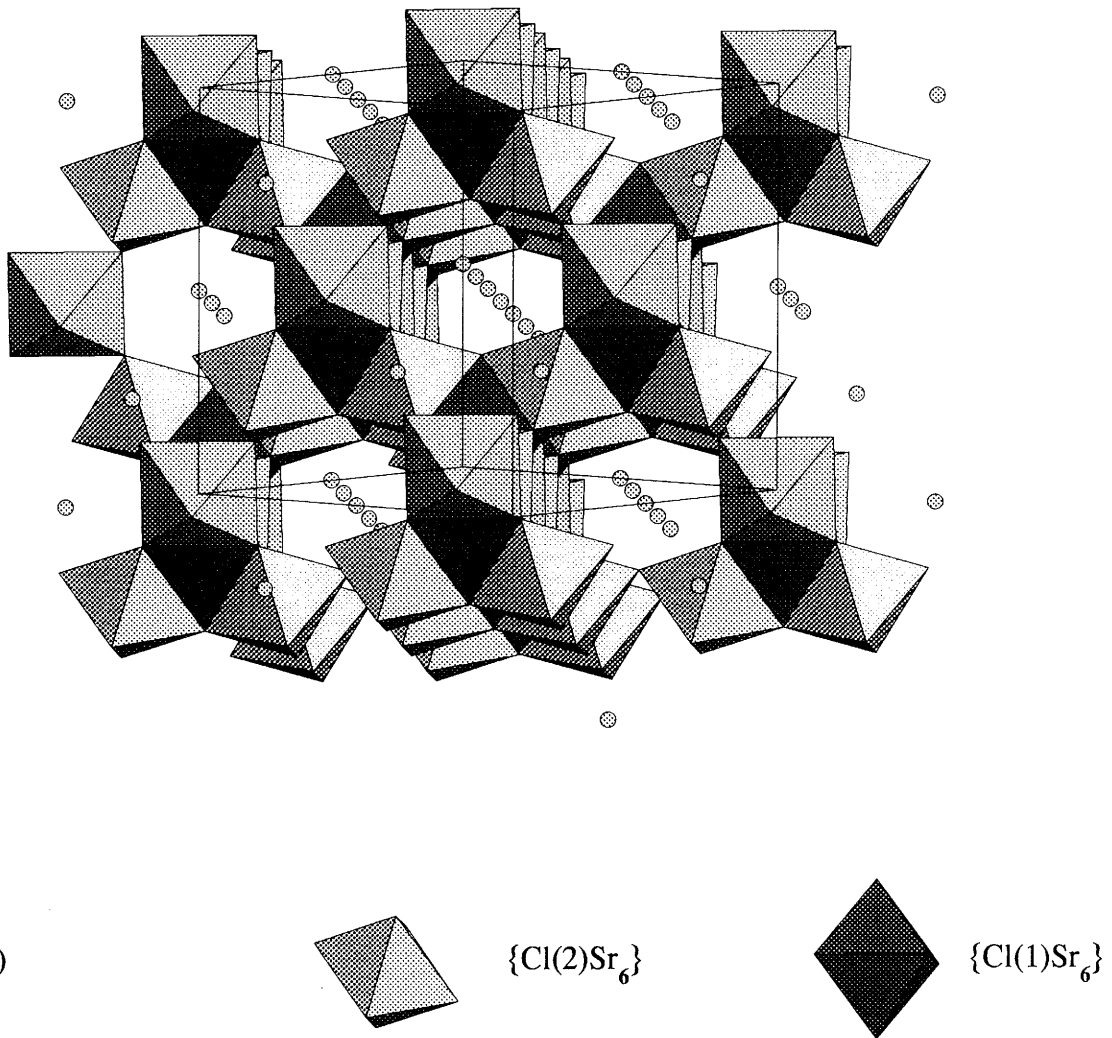


Figure IV.8 : Vue en perspective de l'assemblage tridimensionnel d'octaèdres $\{ClSr_6\}$ laissant apparaître les cavités dans lesquelles se situent les atomes Cl(3) et les trièdres $(TeO_3)^{2-}$ non représentés

V. DISCUSSION

V.A Situation de l'atome de chlore Cl(3)

L'atome de chlore Cl(3) est entouré par six atomes de strontium et six atomes de tellure ; les distances Cl(3)-cations plus proches voisins (rassemblées au tableau IV.1) sont largement supérieures à la somme des rayons ioniques $r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Sr}^{2+}} = 0,307$ nm et $r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Te}^{4+}} = 0,233$ nm [11]. Les distances Cl(3)-anions (O, Cl(1) et Cl(2)) sont également très importantes. Elles sont respectivement de 0,346 nm, de 0,621 nm et de 0,517 nm.

Ainsi, l'atome de chlore Cl(3) semble faiblement lié aux différents cations de la structure

Cette situation bien qu'originale de l'atome de chlore Cl(3) n'est pas inédite. Hottentot et Loospra [2] ont observé le même phénomène pour la phase homologue au baryum $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ dont nous discuterons dans le paragraphe suivant. Cet atome de chlore isolé a été également observé lors de la détermination structurale du composé $\text{Sb}_3\text{TeO}_6\text{Cl}$ [12]. Cette structure peut en effet être décrite comme un enchaînement de bipyramides trigonales distordues dont l'une des positions équatoriales correspond à la paire libre, formant des couches parallèles de formulation $(\text{Sb}_3\text{TeO}_6)^{n+}$ perpendiculaires à l'axe \vec{c} , entre lesquelles sont insérés des ions Cl^- isolés. Les distances cation (Sb ou Te)-Cl sont dans ce cas-ci de 0,3387 nm, tandis que les sommes des rayons ioniques correspondantes sont de $r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Sb}^{3+}} = 0,257$ nm et de $r_{\text{Cl}^-} + r_{\text{Te}^{4+}} = 0,247$ nm [11].

Signalons également l'existence du composé $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ étudié par Burns et al. [13] qui possède un atome de fluor, non lié aux cations Na^+ et Zr^{2+} et situé en position statistique dans un environnement original puisqu'il se trouve dans une cage cuboctaédrique formée par les autres anions F^- de la phase. Le même type de cavité a été observé par Brunton dans $\text{CsU}_6\text{F}_{25}$ [14] et par Laval et al. dans $\text{PbZr}_6\text{F}_{22}\text{O}_2$ [15]. En effet, ces fluorures

se caractérisent par un enchaînement tridimensionnel d'antiprismes UF_8 et ZrF_7O respectivement, qui engendre deux types de cavités :

- la première, plus volumineuse, peut être décrite comme un prisme hexagonal hexacapé et abrite un ion monovalent (Cs^+) ou divalent (Pb^{2+}) en coordinence $12 + 16$,

- la seconde, cuboctaédrique, contient deux sites atomiques de l'atome de fluor. Dans le cas de CsU_6F_{25} , ces deux positions sont occupées simultanément, dans celui de $PbZr_6F_{22}O_2$, un seul anion F^- est distribué de façon statistique sur les deux sites possibles.

Dans les composés $Na_7Zr_6F_{31}$, $PbZr_6F_{22}O_2$ et CsU_6F_{25} , l'atome de fluor occupant la cavité cuboctaédrique présente des distances courtes avec des atomes de fluor appartenant au réseau d'antiprismes (0,224 nm, 0,222 nm et 0,21 nm respectivement) ce qui n'est pas le cas pour l'atome Cl(3) au sein des oxychlorures étudiés.

V.B Comparaison et discussion des structures de $Ba_3Te_2O_6Cl_2$ et de

$Sr_3Te_2O_6Cl_2$

V.B.1 Structure de $Ba_3Te_2O_6Cl_2$

La structure de cet oxychlorure a été déterminée en 1983 par Hottentot et Loopstra [2]. Ses caractéristiques sont les suivantes :

<i>Système cristallin :</i>	cubique
<i>Paramètre :</i>	$a = 1,6689(4)$ nm
<i>Groupe d'espace :</i>	$Fd\bar{3}m$
<i>Volume de la maille :</i>	$4,648$ nm ³
<i>Groupement formulaire par maille :</i>	$Z = 16$
<i>Masse volumique :</i>	$4,77$ g.cm ⁻³

Les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique concernant ce composé sont donnés dans le tableau V.1.

Atome	Site	Symétrie du site	Taux d'occupation du site	X/a	Y/b	Z/c	$B_{iso}(*)(\text{Å}^2)$
Te	32e	.3m	1	0,21789(7)	0,21789(7)	0,21789(7)	2,14(3)
Ba	48f	2..mm	1	0,42599(8)	0,1250	0,1250	1,63(2)
O	96g	..m	1	0,2120(6)	0,2120(6)	0,3288(8)	3,4(3)
Cl(1)	8b	$\bar{4}3m$	1	0,3750	0,3750	0,3750	2,0(3)
Cl(2)	16d	$\bar{3}m$	1	0,5	0,5	0,5	4,5(3)
Cl(3)	96h	..2	1/12	-0,022(2)	0	0,022(2)	3,0(9)

Tableau V.1 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ [2]

V.B.2 Comparaison et discussion

Les deux composés sont isotypes et les principales différences entre les deux structures proviennent de la distribution des atomes de chlore sur les différents sites. En effet, dans le cas du composé au baryum, l'atome de chlore Cl(2) occupe entièrement le site 16d et l'atome de chlore Cl(3) occupe $1/12^{\text{ème}}$ des positions du site 96h. La coordinence de l'atome de baryum est alors de 9. En ce qui concerne le composé au strontium, nous avons déjà montré que l'atome de chlore Cl(2) occupe à moitié le site 16c de façon statistique alors que l'atome de chlore Cl(3) occupe $1/6^{\text{ème}}$ des positions de son site 96h. Dans ce cas, la coordination de l'atome de strontium est de 8.

Dans le but de valider notre hypothèse, nous avons effectué, au moyen du programme SHELX76 [3], un calcul d'affinement des positions atomiques du composé $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ avec les taux d'occupation donnés par Loopstra et al. pour le composé $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$. Ce dernier a conduit aux valeurs d'agitation thermique suivantes : $B(\text{Cl}(2)) = 7,29 \text{ \AA}^2$, $B(\text{Cl}(3)) = -0,007 \text{ \AA}^2$. La valeur trop importante concernant l'atome de chlore Cl(2) indique une trop grande occupation du site, l'agitation thermique négative de l'atome de chlore Cl(3) montre que le taux d'occupation du site n'est pas assez élevé. De plus, nous avons également effectué des calculs avec affinement à la fois des taux d'occupation des sites de Cl(2) et de Cl(3) et de leur agitation thermique. Ils ont conduit aux valeurs des taux d'occupation suivantes:

-pour Cl(2) 0,482(11),

-pour Cl(3) 0,163(3).

Ces résultats confirment donc, pour le composé $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$, la nécessité d'une occupation partielle statistique aussi bien du site de l'atome de chlore Cl(3) que celui du site de l'atome de chlore Cl(2). Cette différence entre ces deux composés ne peut être attribuée qu'à l'écart entre les rayons ioniques des atomes de strontium ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 0,126 \text{ nm}$) et de baryum ($r_{\text{Ba}^{2+}} = 0,142 \text{ nm}$) et de leurs coordinences (respectivement 8 pour l'atome de strontium, 9 pour celui de baryum), en raison de la similitude par ailleurs des deux structures. Afin de lever cette ambiguïté, il nous a semblé intéressant de remplacer les ions Cl^- par les anions de rayons ioniques supérieurs Br^- et I^- , il sera ainsi possible de contrôler l'existence des phases isotypes et d'en observer l'influence sur les taux d'occupation des sites. Notre choix s'est porté en premier lieu sur l'anion Br^- dont le rayon ionique est de

0,196 nm, celui de l'anion Cl^- étant de 0,181 nm. Nous avons donc entrepris la préparation de nouvelles phases de formulation $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$ et $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$.

V.C Préparation des phases $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$ et $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$.

Les modes opératoires utilisés pour l'élaboration des poudres et des monocristaux sont les mêmes que ceux décrits aux paragraphes II.A. et II.B. En effet, les poudres ont été élaborées en tubes scellés d'or ou de platine portés à 700°C. Les monocristaux, pour leur part, ont été obtenus par refroidissement lent (10°/heure) après chauffage dans un tube scellé de platine. Ces phases ont été caractérisées par diffraction des rayons X. Elles s'indexent toutes les deux dans le système cubique. Les paramètres après affinement sont de 1,607 nm pour la phase $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$ et de 1,682 nm pour la phase $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$. Les diffractogrammes de rayons X sont donnés à la figure V.1. L'étude radiocristallographique des monocristaux obtenus est en cours.

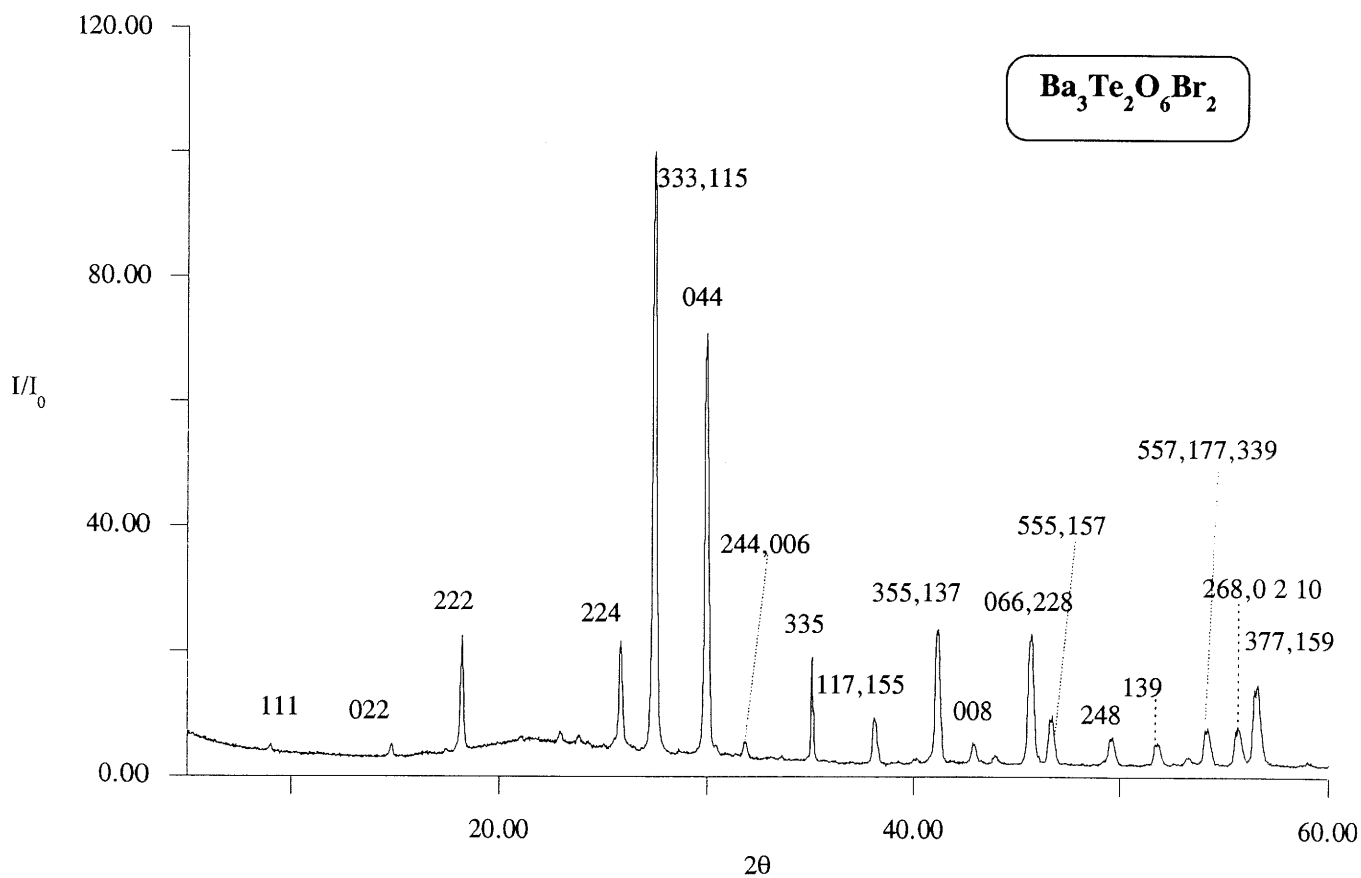
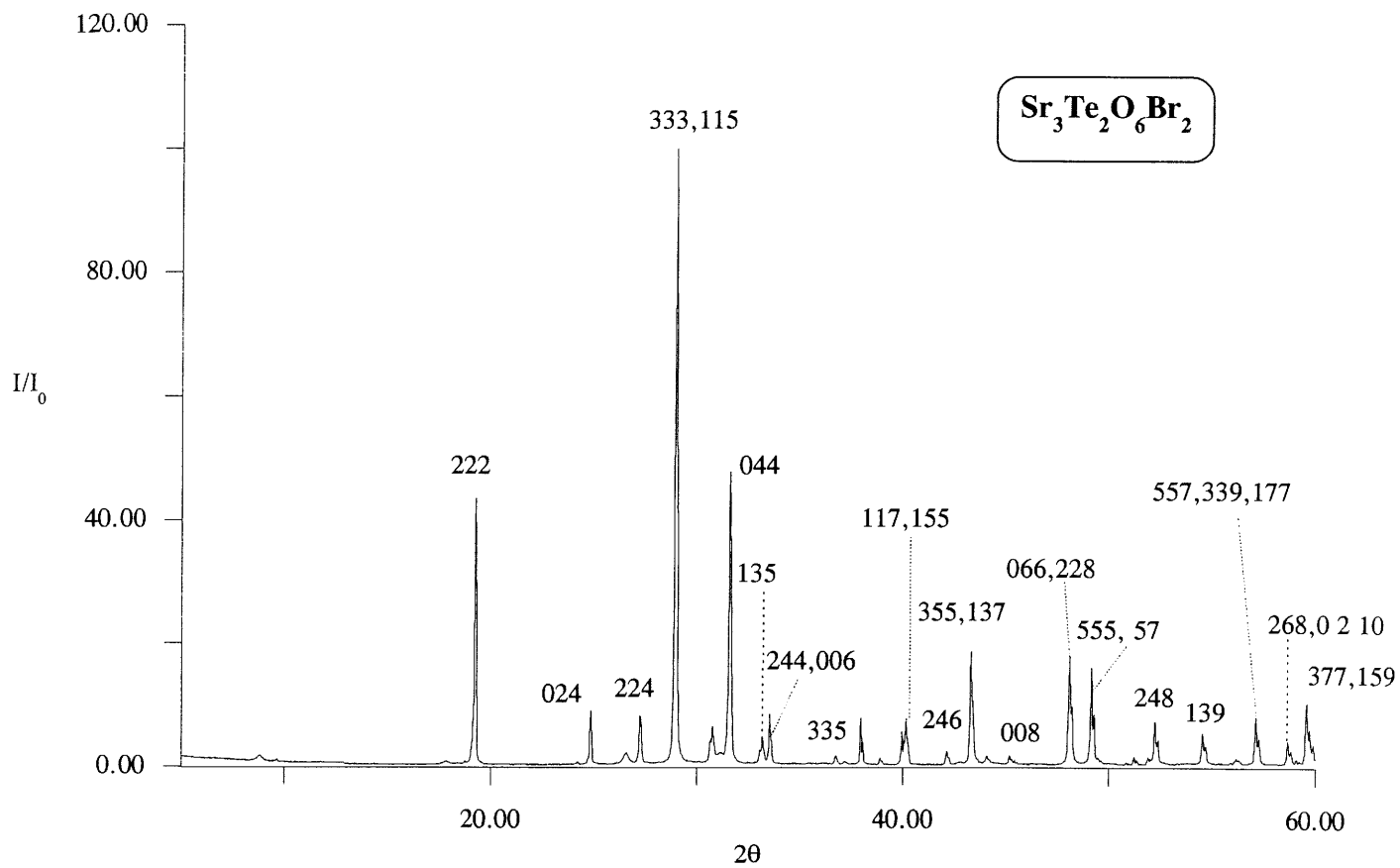


Figure V.1 : Diffractogramme des rayons X des phases Sr₃Te₂O₆Br₂ et Ba₃Te₂O₆Br₂

VI. CONCLUSION

Une nouvelle phase, $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$, a été préparée et étudiée. Sa structure cristalline a été résolue. Cet oxychlorure se démarque de son homologue $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ par une distribution différente des atomes de chlore sur les différents sites atomiques liée aux différences de taille des cations Sr^{2+} et Ba^{2+} . Les études en cours concernant les phases isotopes $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$ et $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$ nous permettront de comparer les données structurales de cette famille d'oxyhalogénures mixtes de formulation $\text{A}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{X}_2$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), et ainsi de préciser les conditions d'existence de l'anion non lié au sein de cette structure.

Actuellement, d'autres essais de préparation sont tentés visant à obtenir les phases homologues $\text{A}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{I}_2$. Enfin, des mesures de conductivité ionique (propriétés de transport et RMN du chlore) ainsi qu'une étude optique sont envisagées sur ces phases.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] **A. Berthereau**
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1995).
- [2] **D. Hottentot, B. O. Loopstra**
Acta Cryst. C39, 1600 (1983).
- [3] **G. M. Sheldrick**
Shelx76, Program for Crystal Structure Determination
University of Cambridge (1976).
- [4] **R. J. Gillespie, R. S. Nyholm**
Q. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957).
- [5] **O. Lindqvist**
Acta Chem. Scand. 26, 1423 (1972).
- [6] **K. Hanke**
Naturwissenschaften 53, 273 (1966).
- [7] **B. R. Nielsen, R. G. Hazell, S. E. Ramussen**
Acta Chem. Scand. 25, 3037 (1971).
- [8] **A. Zemmann, P. Zemmann**
Acta Cryst. 15, 698 (1962).
- [9] **J. Darriet, J. Galy**
Cryst. Struct. Comm. 2, 237 (1973).

- [10] **D. Hottentot, B. O. Loopstra**
Acta Cryst. C39, 320 (1983).
- [11] **R. D. Shannon et C. T. Prewitt**
Acta Cryst. B25, 925 (1969).
- [12] **J. A. Alonso, E. Gutiérrez-Puebla, A. Jerez, A. Monge,
C. Ruiz-Valero**
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1633 (1985).
- [13] **J. H. Burns, R. D. Ellison et H. A. Levy**
Acta Cryst. B24, 230 (1968).
- [14] **G. Brunton**
Acta Cryst. B27, 245 (1971).
- [15] **J. P. Laval, B. Frit**
Revue de Chimie Minérale, t.20, 368 (1983).

CONCLUSION GÉNÉRALE

- L'objectif de la première partie de ce travail concernait l'étude de la nature des porteurs de charge au sein des cuprates supraconducteurs. Nous nous proposons de prouver l'existence de trous électroniques sur les atomes d'oxygène de ces oxydes.

Pour y parvenir, nous avons décidé de mener cette étude non pas sur des oxydes de cuivre mais sur des composés homologues ne contenant pas d'éléments de transition. Cette option facilitait notre étude puisqu'elle permettait d'identifier le type des porteurs de charge potentiels, éliminant la possibilité d'une valence mixte cationique.

Une approche théorique a alors permis de justifier ce choix (chapitre I). Sur la base de calculs de structures de bandes à partir du modèle ionique et de la méthode EHTB, nous avons établi le lien entre un cuprate supraconducteur de référence (La_2CuO_4) et des composés modèles de formulation TlBa_2MO_x .

Dans le chapitre II, nous avons tenté de mettre au point un protocole expérimental visant à préparer les oxydes " $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_5$ " et " $\text{TlBa}_2\text{MgO}_5$ ". Nous avons ainsi montré que des composés de type 1201 ne contenant pas de cuivre pouvaient être stabilisés.

Plusieurs techniques ont alors été utilisées pour caractériser les composés étudiés (chapitre III). Toutefois, une résolution structurale complète par la méthode Rietveld n'a pu être réalisée en raison de la présence d'impuretés dans nos échantillons.

Les résultats relatifs à la diffraction des rayons X, à la microscopie électronique et aussi à la spectrométrie Raman convergent vers une structure de type cuprate 1201, c'est à dire de symétrie quadratique et de paramètres cristallins $a \approx 0,38$ nm et $c \approx 0,96$ nm.

Un dosage chimique et une étude par RPE ont permis de vérifier nos hypothèses initiales puisqu'elles ont révélé la présence de porteurs de charge O^- dans les échantillons étudiés. Ces porteurs de charge n'ont pourtant pas pu être localisés ni quantifiés de façon précise dans ce manuscrit.

L'exploitation des résultats obtenus nous a cependant permis d'émettre des hypothèses concernant la formulation chimique des composés $\text{TlBa}_2\text{ZnO}_x$ et $\text{TlBa}_2\text{MgO}_x$. Ainsi, nous envisageons la coexistence d'anions O^- et de lacunes sur les sites des atomes d'oxygène.

Nous pensons également que les trous électroniques O^- peuvent être non associés, par exemple au voisinage de lacunes de thallium mais le plus souvent associés par deux dans les feuillets MO_2 , échappant ainsi aux investigations classiques. Des travaux de spectroscopie d'absorption X au seuil K de l'oxygène seraient cependant susceptibles d'apporter réponse à ce problème.

Par ailleurs, dans le but de connaître le taux exact d'oxygène contenu dans les composés étudiés, il est possible d'envisager des mesures par analyse thermogravimétrique. En effet, la perte de masse mesurée lors de la décomposition thermique pourrait être reliée à la stoechiométrie en oxygène et confirmer les résultats obtenus par dosage chimique. Toutefois, notons qu'il n'existe pas d'état de référence à ce sujet, notamment en ce qui concerne le comportement de l'oxyde de thallium volatil. Ainsi, la perte de masse ne pourra pas être attribuée au seul départ d'oxygène.

De nouvelles expériences visant à obtenir des poudres exemptes d'impuretés sont donc envisagées. De tels échantillons permettraient un affinement structural par la méthode Rietveld et la connaissance plus précise de la formulation de nos composés, en particulier la stœchiométrie exacte de chacun des constituants.

Ce travail constitue une première approche originale vers la compréhension des espèces et mécanismes mis en jeu dans les oxydes supraconducteurs.

- Dans une deuxième partie, une famille structurale d'oxyhalogénures d'éléments alcalins et de tellure et de formulation chimique $A_3Te_2O_6X_2$, a été mise à jour.

Notre étude a porté plus précisément sur le composé $Sr_3Te_2O_6Cl_2$ dont la résolution structurale complète a été effectuée.

Sa structure très particulière peut se décrire comme un assemblage de type cristobalite d'octaèdres Sr_6Cl . Les octaèdres $Sr_6Cl(1)$ représentent le silicium et le chlore $Cl(2)$ associe ces octaèdres comme l'oxygène associe les atomes de silicium dans la cristobalite. Au sein de ce réseau cationique de formulation $(Sr_6Cl_2)^{10+}$, sont insérés les trièdres $(TeO_3)^{2-}$ et les

atomes de chlore Cl(3). Une autre particularité de cette structure est l'existence de ces atomes Cl(3) qui ne présentent pas de liaisons fortes avec le réseau.

Nous envisageons de poursuivre cette étude par une analyse en résonance magnétique nucléaire des différents atomes de chlore de cet oxychlorure en vue de déterminer leur mobilité ionique.

Deux autres membres de la famille $A_3Te_2O_6X_2$ ont également été isolés durant nos recherches : $Sr_3Te_2O_6Br_2$ et $Ba_3Te_2O_6Br_2$.

Une suite à ce travail consistera en la résolution structurale complète des composés au brome. Enfin, nous envisageons la détermination des propriétés optiques et de conductivité ionique de ces différents composés.

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

PARTIE A

Chapitre I

Figure I.1 : Structures cristallines idéalisées des composés $Tl_m Ba_2 Ca_{n-1} Cu_n O_{2n+m+2}$ ($m=1,2$ et $n=1,2,3$)	p.8
Figure I.2 : Diagramme d'énergies des espèces et influence du potentiel de Madelung	p.11
Figure I.3 : Effet du champ cristallin sur les énergies des orbitales atomiques	p.12
Figure I.4 : Différents effets affectant les niveaux d'énergie des ions et lien avec la structure de bandes d'énergie	p.13
Figure I.5 : Classification des oxydes de métaux de transition selon Zaanen-Sawatsky-Allen	p.14
Figure I.6 : Classification de Zaanen-Sawatsky-Allen des oxydes de métaux de transition en fonction des valeurs de U et Δ	p.15
Tableau I.1 : Paramètres cristallins du composé La_2CuO_4	p.18
Tableau I.2 : Positions atomiques idéalisées pour le composé La_2CuO_4	p.18
Tableau I.3 : Energies d'ionisation et affinités électroniques	p.19
Tableau I.4 : Valeurs calculées des potentiels de Madelung pour les sites atomiques du composé La_2CuO_4	p.19
Figure I.7 : Energies des orbitales externes des divers ions du composé La_2CuO_4 (modèle ionique)	p.20
Tableau I.5 : Energie des différents transferts électroniques possibles dans le modèle ionique pour le composé La_2CuO_4	p.21
Tableau I.6 : Paramètres cristallins du composé $TlBa_2CuO_5$ donnés par Beyers et al. et utilisés pour $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)	p.22
Tableau I.7 : Positions atomiques utilisées pour les composés $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)	p.23
Tableau I.8 : Energies d'ionisation	p.23
Tableau I.9 : Valeurs des potentiels de Madelung pour les sites atomiques des composés $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)	p.23
Tableau I.10 : Energie des transferts électroniques possibles dans le modèle ionique pour les composés $TlBa_2MO_5$ ($M=Zn, Mg$)	p.24

Figure I.8 : Energies des orbitales externes des divers ions des composés $TlBa_2MO_5$ (M=Zn, Mg)	p.25
Tableau I.11 : Energie des orbitales atomiques de base	p.26
Figure I.9 : Courbes de densités d'états totale et partielles du composé La_2CuO_4	p.28
Figure I.10 : Courbes de densités d'états totale et partielles du composé La_2CuO_4	p.30
Figure I.11 : Population de recouvrement des orbitales cristallines du composé La_2CuO_4	p.31
Figure I.12 : Orbitales cristallines (b) et densité électronique associée (a) du composé La_2CuO_4 en haut des bandes 2p de l'oxygène	p.32
Figure I.13 : Courbes de densités d'états des composés $TlBa_2MO_5$ (M=Zn, Mg)	p.34
Figure I.10 : Courbes de densités d'états partielles des composés $TlBa_2MO_5$ (M=Zn, Mg) (bandes à caractère 2p)	p.36
Figure I.15 : Courbes de densité d'états totale et projetées sur $O_{\acute{e}q}$ (Zn,Mg) pour les composés $TlBa_2MO_5$ (M=Zn, Mg)	p.37
Figure I.16 : Densités électroniques associées aux orbitales cristallines de haut de bandes 2p pour les composés $TlBa_2MO_5$ (M=Zn, Mg)	p.38
Figure I.17 : Population de recouvrement dans les bandes 2p pour les composés $TlBa_2MO_5$ (M=Zn, Mg)	p.40

Chapitre II

Tableau II.1 : Récapitulatif des méthodes de préparation de la phase $TlBa_2CuO_5$ selon différents auteurs	p.46
Tableau II.2 : Récapitulatif des méthodes de préparation de la phase $TlSr_2CuO_5$ selon différents auteurs	p.47
Tableau II.3 : Paramètres structuraux du composé $Tl_2Sr_4Cu_2O_y$	p.49
Figure II.1 : Répartition des atomes de cuivre et d'oxygène dans les plans CuO_2	p.49
Tableau II.4 : Distances interatomiques du composé $Tl_2Sr_4Cu_2O_y$	p.50
Figure II.2 : Diagramme de phase BaO - $TlO_{1,5}$ établi par Jondo et al.	p.55
Figure II.3 : Cycle thermique optimal pour la préparation de " $TlBa_2ZnO_5$ "	p.58

Figure II.4 : Diffractogrammes des rayons X de BaO ₂ , ZnO et de Tl ₂ O ₃	p.59
Figure II.5 : Diffractogrammes des rayons X de "TlBa ₂ ZnO ₅ " et de Ba ₂ Tl ₂ O ₅	p.60
Figure II.6 : Cycle thermique optimal pour la préparation de "TlBa ₂ MgO ₅ "	p.61
Figure II.7 : Spectre de diffraction des rayons X de la phase "TlBa ₂ MgO ₅ "	p.62

Chapitre III

Tableau III.1 : Paramètres cristallins affinés des composés "TlBa ₂ ZnO ₅ " et "TlBa ₂ MgO ₅ "	p.68
Tableau III.2 : Distances réticulaires du composé "TlBa ₂ ZnO ₅ "	p.69
Tableau III.3 : Distances réticulaires du composé "TlBa ₂ MgO ₅ "	p.70
Tableau III.4 : Valeurs numériques des dosages iodométriques effectués sur le composé "TlBa ₂ ZnO ₅ "	p.73
Figure III.1 : Représentation schématique du montage de micro-Raman	p.75
Figure III.2 : Spectres Raman de BaCO ₃ et de BaO ₂	p.76
Figure III.3 : Spectres Raman de ZnO et de Ba ₂ Tl ₂ O ₅	p.77
Tableau III.5 : Modes de vibrations actifs en Raman et atomes pouvant vibrer selon les symétries A _{1g} et B _{1g}	p.78
Figure III.4 : Structures des oxydes TlBa ₂ CuO ₅ (a), TlBa ₂ CaCu ₂ O ₇ (b) et TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	p.79
Figure III.5 : Spectres Raman de TlBa ₂ CaCu ₂ O ₇ et TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₉	p.81
Tableau III.6 : Attribution des bandes Raman des phases 1212 et 1223	p.82
Figure III.6 : Spectres Raman de "TlBa ₂ ZnO ₅ " et "TlBa ₂ MgO ₅ "	p.84
Figure III.7 : Spectres Raman de TlSr ₂ CuO ₅	p.85
Tableau III.7 : Récapitulatifs des bandes Raman des composés de type 1201	p.86
Figure III.8 : Spectres Raman de trois cristallites de "TlBa ₂ ZnO ₅ "	p.89
Figure III.9 : Clichés de diffraction électronique de la phase "TlBa ₂ ZnO ₅ "	p.93
Figure III.10 : Clichés de diffraction électronique de la phase "TlBa ₂ MgO ₅ "	p.94
Figure III.11 : Spectre RPE de "TlBa ₂ MgO ₅ "	p.96
Figure III.12 : Spectre RPE de BaO ₂	p.97
Figure III.13 : Polyèdre de coordination des anions O ₂ ²⁻ dans le peroxyde BaO ₂	p.95

Figure III.14 : Orbitales π_g^* de l'anion O_2^- dans le peroxyde BaO_2	p.98
Figure III.15 : Spectre RPE de " $TlBa_2ZnO_5$ "	p.100

Chapitre IV

Figure IV.1 : Diagramme d'orbitales moléculaires	p.106
Figure IV.2 : Déformation du réseau des atomes d'oxygène	p.106

PARTIE B

Figure II.1 : Diffractogramme de $Sr_3Te_2O_6Cl_2$	p.112
Tableau II.1 : Distances réticulaires et intensités relatives pour $Sr_3Te_2O_6Cl_2$	p.113
Figure II.2 : (a) monocristaux pour l'analyse structurale (b) dlocs monocristallins	p.114
Tableau III.1 : Conditions d'enregistrement des intensités diffractées par un monocristal de $Sr_3Te_2O_6Cl_2$	p.116
Tableau III.2 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de $Sr_3Te_2O_6Cl_2$	p.117
Tableau IV.1 : Principales distances interatomiques	p.118
Figure IV.1 : Projection de la maille sur le plan (001)	p.119
Figure IV.2 : Polyèdre de coordination de l'atome de tellure	p.120
Tableau IV.2 : Distances et angles interatomiques pour la coordinence 3 de l'atome de tellure	p.121
Figure IV.3 : Polyèdre de coordination de l'atome de strontium et distances associées	p.122
Tableau IV.3 : Distances cations-chlore(3)	p.123
Figure IV.4 : Position des octaèdres $(Cl(1)Sr_6)^{11+}$ dans la maille	p.125
Figure IV.5 : Environnement d'un octaèdre $(Cl(1)Sr_6)^{11+}$	p.126
Figure IV.6 : Octaèdre $(Cl(1)Sr_6)^{11+}$ et positions des autres atomes	p.127
Figure IV.7 : Projection sur le plan (110) de l'enchaînement des octaèdres $(ClSr_6)$	p.128

- Figure IV.8 : Vue en perspective de l'assemblage tridimensionnel d'octaèdres (ClSr_6)
laissant apparaître les cavités dans lesquelles se situent les atomes de chlore
 $\text{Cl}(3)$ et les trièdres $(\text{TeO}_3)^{2-}$ non représentés p.129
- Tableau V.1 : Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique de $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ p.132
- Figure V.1 : Diffractogrammes des rayons X des phases $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ et $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ p.135

ANNEXES

I. ANALYSES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

I.A. Diffractomètre à compteur

Les diffractogrammes X sont enregistrés à l'aide d'un spectrogoniomètre à poudre Philips PW 1050, automatique, utilisant le rayonnement K_{α} d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), un compteur proportionnel et une baie de mesure PW1710. L'enregistrement est effectué en 2θ , de 5 à 100 degrés, par pas de $0,02^{\circ}$.

I.B. Détermination structurale

I.B.1. Etude des échantillons pulvérulents

Les diffractogrammes X sont enregistrés avec la longueur d'onde K_{α} du cuivre à l'aide d'un diffractomètre à poudre automatique Philips PW 1050 utilisant un compteur proportionnel et une baie de mesure PW1710.

Le faisceau diffracté, passant à travers une fente de largeur 0,2 mm, est intercepté par un monochromateur en graphite. L'acquisition des données de diffraction est effectuée suivant la technique de Bragg-Brentano par pas de $0,02^{\circ}$ avec un temps de comptage de 11,7 s.pas⁻¹, pour des variations de 2θ de 10 à 120° .

Une fine couche de produit est tassée dans le porte-échantillon; une seconde couche tamisée à 40 μm est superposée à la première dans le but de minimiser les effets d'orientations préférentielles. Les spectres sont enregistrés à température ambiante.

I.B.2. Affinements de structure

I.B.2.a. Etude sur poudre

Les structures cristallines sont affinées par la méthode Rietveld (1). Cette méthode permet d'affiner la structure cristalline d'échantillons polycristallins à partir de leur diagramme de diffraction X en minimisant, par la méthode des moindres carrés, la fonction suivante :

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

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

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

- les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, taux d'occupations et facteurs d'agitation thermique),
- les paramètres de profil des raies :
 - η de la fonction de profil de raies du type pseudo-Voigt ,
 - u, v, w coefficients de la loi de variation de la largeur de raie à mi-hauteur H_j en fonction de l'angle θ_i : $H_j^2 = u \cdot \text{tg}^2 \theta_i + v \cdot \text{tg} \theta_i + w$,
 - les coefficients d'asymétrie des pics,
- les paramètres relatifs au fond continu.

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

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

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

- le résidu du diagramme :

$$R_p = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i(\text{obs.}) - y_i(\text{cal.})|^2}{\sum_i y_i(\text{obs.})}},$$

- 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 :

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

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

I.B.2.b. Etude sur monocristal

Les paramètres de maille et le groupe d'espace sont déduits des études sur films (cristal tournant, Buerger, Weissenberg). L'enregistrement des intensités a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD4 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène.

Les corrections d'absorption et de Lorentz sont appliquées aux réflexions non nulles. L'affinement de la structure est effectuée grâce au programme SHELX (3). Le schéma de pondération $w = \frac{1}{\sigma^2(F_o)}$ a été adopté.

Les facteurs de diffusion et les termes de dispersion anormale sont tirés des Tables internationales [4].

Les facteurs de reliabilité utilisés dans ce cas sont :

$$R = \frac{\sum (|F_o - F_c|)}{\sum F_o},$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum w |F_o - F_c|^2}{\sum w F_o^2}}.$$

II. SPECTROMETRIE RAMAN

La spectroscopie Raman permet, pour un matériau solide, son identification à travers les vibrations caractéristiques de ses groupes fonctionnels ou leurs oscillations collectives (phonons).

Le dénombrement des vibrations actives en Raman, tout comme celles actives en absorption infrarouge, conduit donc à l'établissement de corrélations directes entre spectres et structure. La fréquence, l'intensité et la forme des bandes qui sont associées à ces vibrations renseignent sur la nature, la localisation et la force d'interaction (liaisons) des atomes du matériau.

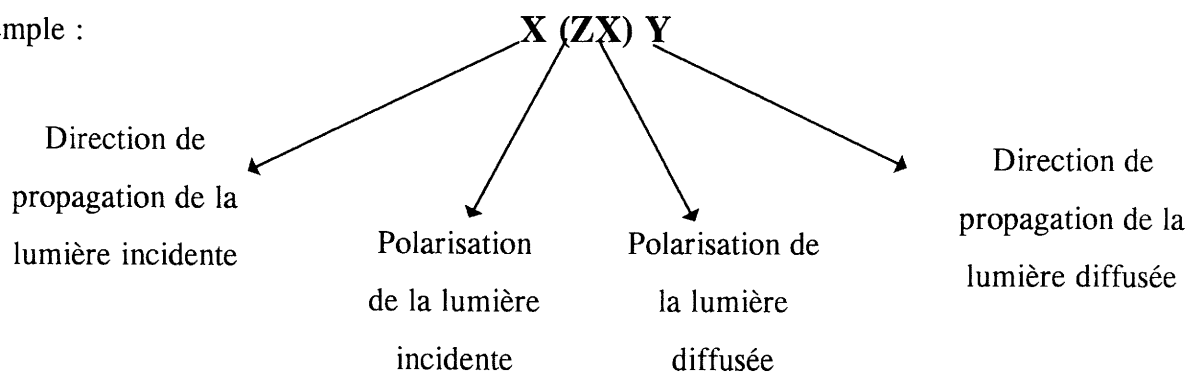
Pour qu'un mode de vibration soit actif en spectroscopie Raman, il faut qu'il induise une variation de la polarisabilité du cristal. On définit par conséquent un tenseur Raman, de la forme :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

Pour des échantillons orientés tels que les monocristaux, le spectre Raman dépend des axes du cristal, lesquels coïncident ou non avec la direction de propagation et la polarisation de la lumière incidente et diffusée.

Une configuration de diffusion sur un cristal est généralement représentée par la notation de PORTO.

Exemple :



Cette géométrie de diffusion permet d'observer la composante α_{zx} des tenseurs Raman.

Les paramètres de part et d'autre des parenthèses $X(\)Y$ indiquent une géométrie de diffusion à "90°". Pour une géométrie de rétrodiffusion le long de X, la notation sera $X(\)\bar{X}$.

