



HAL
open science

Cristallochimie de quelques oxydes des éléments de transition : influence de la pression d'oxygène et de substitutions cationiques sur la supraconduction

François Tresse

► **To cite this version:**

François Tresse. Cristallochimie de quelques oxydes des éléments de transition : influence de la pression d'oxygène et de substitutions cationiques sur la supraconduction. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT : 1990BOR10629 . tel-00164284

HAL Id: tel-00164284

<https://theses.hal.science/tel-00164284>

Submitted on 19 Jul 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.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

François TRESSE

Maître ès Sciences et Techniques

**CRISTALLOCHIMIE DE QUELQUES OXYDES DES ÉLÉMENTS DE TRANSITION :
INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGÈNE ET DE SUBSTITUTIONS CATIONIQUES
SUR LA SUPRACONDUCTION**

Soutenue le 4 décembre 1990, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER.....	} <i>Président.</i>	
G. DEMAZEAU.....		
J. ETOURNEAU.....		} <i>Examineurs.</i>
Mme M. HERVIEU.....		
M. G. LE FLEM.....		

A mes parents,

à mes soeurs,

en remerciement de leur patience.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S..

Que Monsieur le Professeur J. Etourneau, directeur du laboratoire, trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour son accueil.

Monsieur le Professeur P. Hagenmuller a bien voulu accepter de présider ce jury, nous tenons à lui exprimer notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur G. Demazeau a assuré avec efficacité la direction de ces recherches. Qu'il reçoive toute l'expression de notre gratitude.

Madame le Professeur M. Hervieu et Monsieur G. Le Flem, Directeur de Recherche, ont bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail, nous les en remercions très sincèrement.

Nous tenons également à remercier les membres du laboratoire et ceux extérieurs qui ont contribué à l'achèvement de ce travail. Citons en particulier J.P. Cazorla, B. Chevalier, J.M. Dance, P. Dordor, L. Fournès, P. Gravereau, B. Guillaume, M. Lahaye, J.P. Laval, B. Lestienne, Y. Llabador, E. Marquestaut, L. Rabardel, K.S. Suh, L. Trut, G. Villeneuve, J. Villot, qui ont contribué par leurs discussions et leurs "*savoir faire*" à l'achèvement de ce travail.

Enfin cette entreprise n'aurait été possible sans l'aide et l'amical soutien, *d'une part* des membres de l'équipe "^{HAUTES} Pressions " : C. Cros, M. Devalette, S.F. Matar, S. Martechoute-Etcotchéa, S. Byeon, F. Arrouy "*le petit chef*", S. Darracq, V. Gonnet, E. Verdon, A. Lobstein, Lolotte Vel, *et d'autre part* des amis rencontrés en ces lieux: J.F. HunHun, Feel Bout., Véro, Kitty, Moss, Zybeline, les Naths, Miss Shalimar...

INTRODUCTION

En 1986, J.G. Bednorz et K.A. Müller [1] ont montré que des oxydes du système La-Ba-Cu-O pouvaient être supraconducteurs à des températures voisines de 30 Kelvin (K). Cette découverte a suscité un grand effort de recherche en chimie du solide dans le domaine des oxydes de cuivre. Rapidement de nouveaux composés, supraconducteurs jusqu'à 125 K, ont été synthétisés.

Bien que l'amélioration de leurs performances (la température critique T_{cr} , notamment) ait été réalisée au détriment d'une simplification de leurs formulations, des critères structuraux et chimiques communs, tels que le caractère bidimensionnel des structures et la valence mixte du cuivre, semblent pouvoir caractériser de tels matériaux.

L'objectif de ce travail a été de tenter de définir le rôle de ces principaux critères dans l'induction de la supraconduction au sein de ces oxydes. Pour cela, une étude bibliographique générale nous a permis de sélectionner un matériau d'étude de formulation simple mais présentant les principales caractéristiques des oxydes de cuivre supraconducteurs: La_2CuO_4 .

Bénéficiant d'appareillages spécifiques dans le domaine des hautes pressions d'oxygène, nous avons réalisé ensuite l'étude de ce matériau en abordant en particulier la relation entre les modifications structurales et chimiques engendrées par les traitements sous pression d'oxygène.

Ces premiers résultats nous ont amené à étudier plus généralement le système La-Cu-O. La recherche de nouveaux composés de formule générale $(LaO)_1(LaCuO_3)_m$ nous a permis en particulier de préciser la nature de défauts dans La_2CuO_4 ainsi que la stabilité de cette phase sous pression d'oxygène.

Le dernier composé dans la série $(LaO)_1(LaCuO)_m$, $LaCuO_3$ ($m = \infty$), présente un caractère métallique. La modification de ses propriétés électroniques, au

moyen d'une substitution partielle du lanthane par de l'yttrium, entreprise dans le but d'induire la supraconduction, a pu être corrélée avec les variations structurales.

La notion de valence mixte s'avérant primordiale, nous avons finalement entrepris d'étendre notre investigation à l'or, élément de la troisième famille des métaux de transition et qui est susceptible d'adopter deux états de valence: $\text{Au}^{(I)}$ et $\text{Au}^{(III)}$. Les oxydes de cet élément, notamment au degré d'oxydation +III, ayant été jusqu'à présent assez peu étudiés, notre travail a été de caractériser $\text{Au}^{(III)}$ au sein d'un matériau présentant des caractéristiques structurales proches des oxydes de cuivre supraconducteurs: $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.

CHAPITRE I

**LES CRITERES DE CHOIX D'UN MATERIAU
POUR L'ETUDE DES PROPRIETES DE SUPRACONDUCTION.**

I.1 / INTRODUCTION.

La découverte par J.G. Bednorz et K.A. Müller [1] en 1986 d'oxydes de cuivre supraconducteurs caractérisés par une valeur élevée de la température critique (T_{cr}) a provoqué chez les chercheurs un grand intérêt pour les systèmes à base de cuivre et d'oxygène.

Les travaux menés ces dernières années ont largement fait progresser la cristallographie de ces matériaux.

La supraconduction dans de tels réseaux oxygénés étant encore mal connue, nous nous sommes proposés dans une première étape de dégager quelques facteurs structuraux et chimiques susceptibles de jouer un rôle sur l'induction du phénomène, puis dans une seconde étape, de sélectionner un matériau supraconducteur *-le plus simple possible sur le plan structural et chimique-* afin d'aborder une étude plus fine du problème.

I.2 / LA STRUCTURE DES OXYDES DE CUIVRE SUPRACONDUCTEURS.

J.G. Bednorz et K.A. Müller [1] ont été les premiers à montrer qu'au sein du système La-Ba-Cu-O des oxydes présentaient la propriété de supraconduction pour des températures voisines de 30 K. Rapidement d'autres matériaux supraconducteurs ont été découverts. Citons les plus importants : $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ayant une température critique proche de 90 K (M.K. Wu et al. [2]); les phases renfermant du bismuth : $Bi_2Sr_2Cu_2O_{7+\delta}$ - $T_{cr} \leq 22$ K- (C. Michel et al. [3]) puis $BiSrCaCu_2O_x$ (composition nominale) avec une température critique de l'ordre de

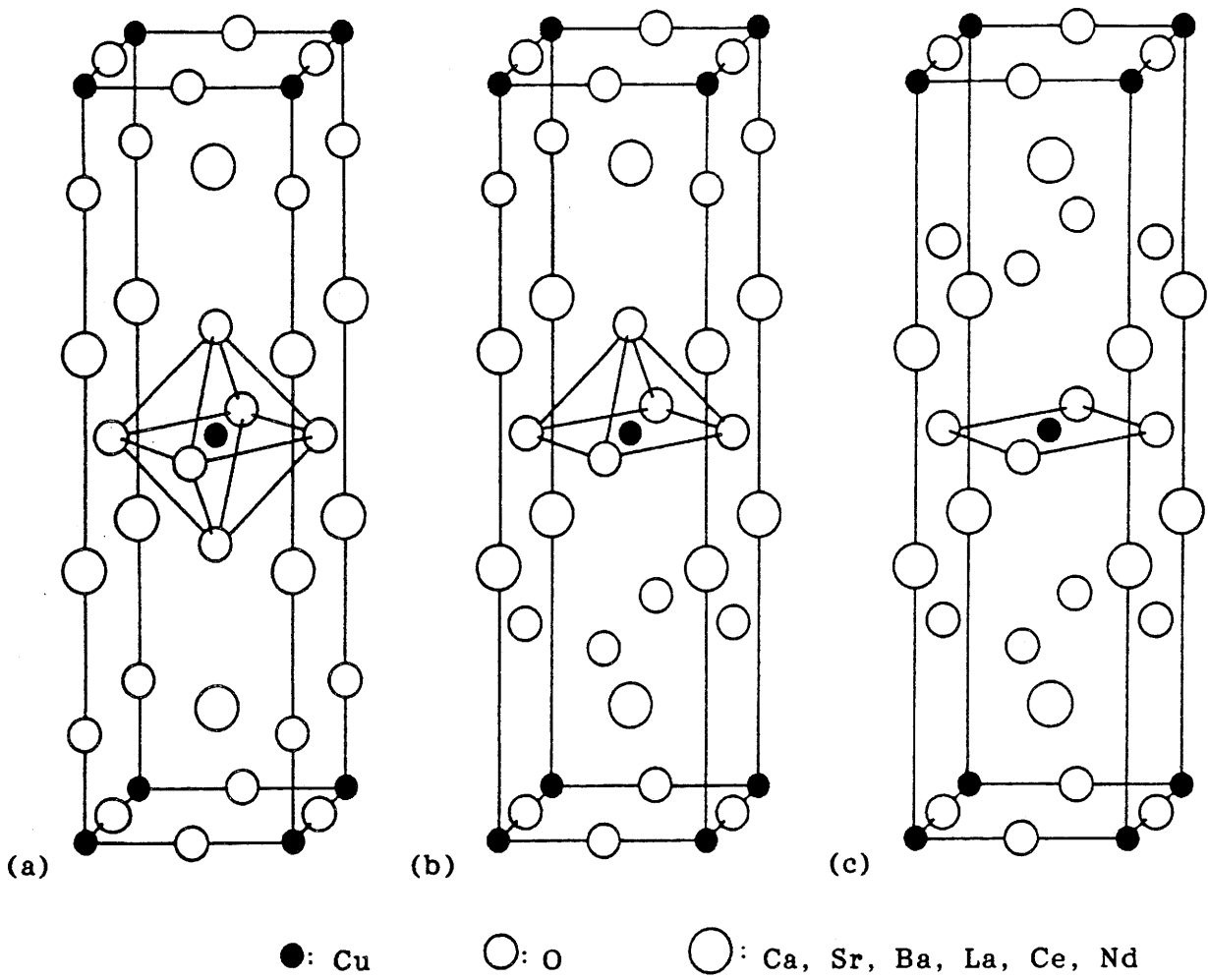
105 K (H. Maeda et al. [4]); les oxydes contenant du thallium $-T_{cr.} \leq 125$ K- tel que $Tl_2Ba_2Cu_3O_{8+\delta}$ (composition nominale) (Z.Z. Sheng et A.M. Hermann [5]); les matériaux renfermant du néodyme comme $Nd_2Sr_{0,5}Ce_{0,5}Cu_{1,2}O_x$ (composition nominale) caractérisés par une température critique voisine de 28 K (J. Akimitsu et al. [6]); ainsi que le composé du plomb $Pb_2Sr_{2,24}Nd_{0,76}Cu_3O_{8+\delta}$ $-T_{cr.} \leq 70$ K- (R.J. Cava et al. [7]).

Ces oxydes supraconducteurs peuvent être schématiquement rassemblés en quatre familles structurales. Afin de simplifier la représentation de celles-ci, nous avons convenu de les décrire au moyen de séquences de composition des couches perpendiculaires à la direction du plus grand paramètre de maille (c par convention). Ce formalisme a été retenu par quelques auteurs, en particulier K. Yvon et M. François dans leur article général sur la structure des oxydes supraconducteurs à haute $T_{cr.}$ [8]. Le tableau I résume à la fin du chapitre I les séquences des principaux oxydes de cuivre supraconducteurs.

I.2.1 / Les oxydes $La_{2-x}A_xCuO_{4-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba).

La_2CuO_4 , premier élément de la série des oxydes $La_{2-x}A_xCuO_{4-\delta}$, a une structure représentée à la figure 1a. Celle-ci peut être décrite sur la base d'un empilement de couches de type perovskite (ABO_3) et de couches de type NaCl (AO) (A = La, B = Cu).

A température ambiante, La_2CuO_4 présente une distorsion orthorhombique de la structure de type K_2NiF_4 provoquée par un basculement coopératif des octaèdres (CuO_6). Ce basculement, représenté à la figure 2, résulte soit d'un effet Jahn Teller dû à $Cu^{(II)}$ ($d^9, t_{2g}^6 e_g^3$), soit plus probablement d'un effet stérique lié à la taille du cation en site A.

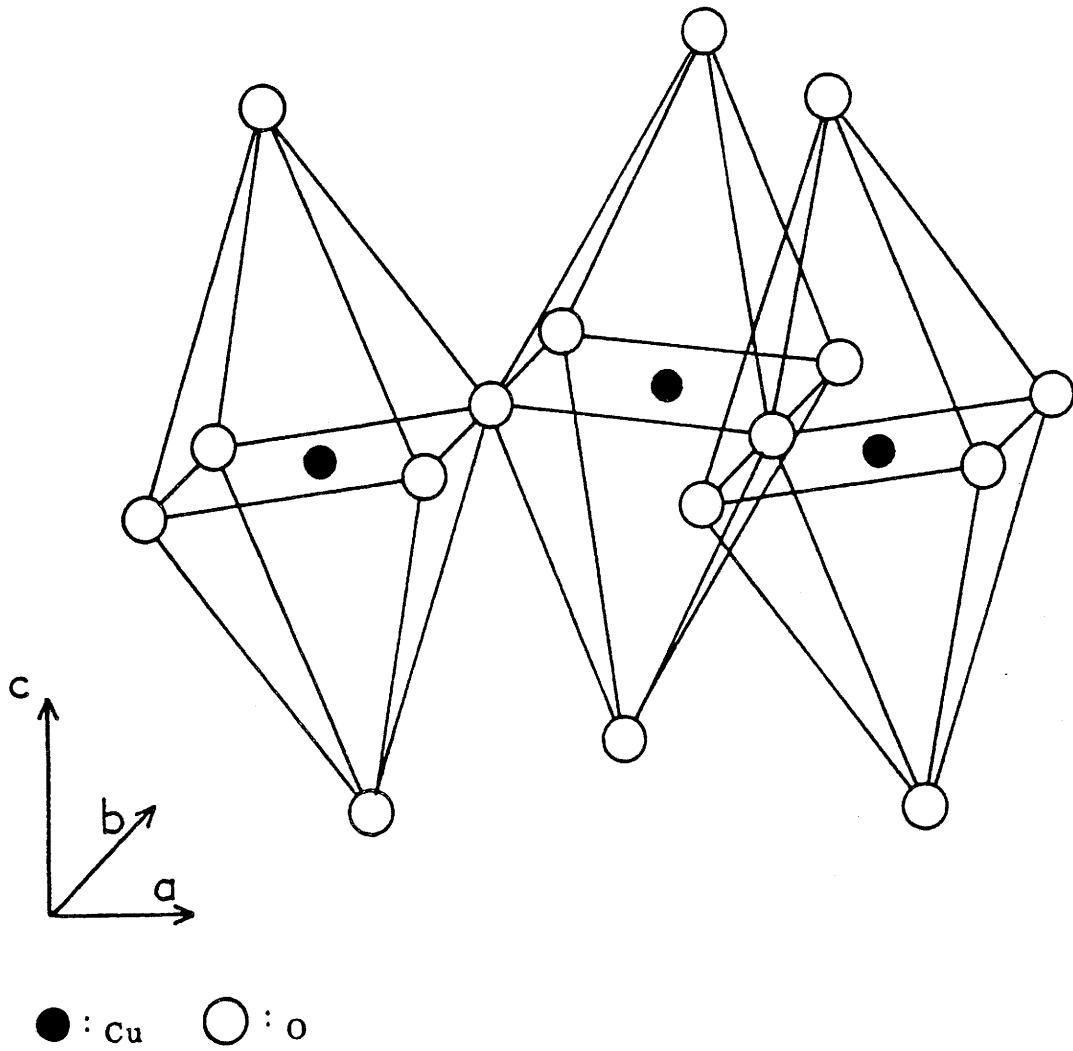


-Figure 1-

(a) Structure de $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba).

(b) Structure de $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_{4-\delta}$.

(c) Structure de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.



-Figure 2-

Représentation schématique du basculement des octaèdres
de cuivre (CuO_6) au sein de La_2CuO_4 .

Une transition structurale orthorhombique \rightarrow quadratique est observée à une température voisine de 500 K.

En 1973, J.M. Longo et P.M. Raccach [9] ont étudié la structure de cet oxyde sur poudre et ont choisi le groupe d'espace Fmmm. En 1977, Von B. Grande et al. [10] ont précisé la structure à température ambiante sur un monocristal, le groupe d'espace étant alors Cmca.

Il est à noter que les paramètres de maille peuvent légèrement varier. Ceci peut notamment être attribué à une non stoechiométrie en oxygène comme signalé dès 1973 par P. Lehudé et M. Darie [11]. Ce phénomène est également décelable au travers de la dispersion des valeurs de la température de transition orthorhombique \rightarrow quadratique relevées dans la littérature : 430 K [12], 508 K [11] et 533 K [9]; ce qui, comme l'ont souligné M. Tanaka et al. [13], K. Yamada et al. [14] et T. Roy et T.E. Mitchell [15], rend difficile l'attribution d'un groupe d'espace.

Les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba), étudiés notamment par J.B. Goodenough et al. [16] dès 1973 (A = Sr) et par C. Michel et B. Raveau [17] (A = Sr, Ba), présentent à température ambiante, pour des valeurs de x suffisamment élevées, une structure quadratique de type K_2NiF_4 (I4/mmm). Pour des taux de substitution plus faibles et dépendants de la taille moyenne du cation en site A, ces oxydes adoptent une distorsion identique à celle du composé non substitué La_2CuO_4 .

La substitution progressive de $\text{La}^{(\text{III})}$ par un cation divalent s'accompagne d'une diminution de la température de transition orthorhombique \rightarrow quadratique et d'une augmentation du déficit en oxygène du composé (δ). Des recuits sous flux d'oxygène permettent de réduire, au moins en partie, ce déficit anionique, tel que le degré d'oxydation moyen du cuivre devient supérieur à +II. (*Le degré d'oxydation moyen du cuivre est calculé sur la base*

de l'oxygène sous la forme $O^{(-II)}$).

Ces composés sont supraconducteurs pour des taux de substitution (x) variables suivant la nature du cation A substituant.

La description de ces oxydes, selon la nomenclature de K. Yvon et M. François [8], conduit à la séquence suivante: $CuO_2-AO-AO-CuO_2-$ (Tableau I).

Il faut souligner que dès 1973, l'oxyde $SrLaCuO_4$ avait été préparé sous hautes pressions d'oxygène [16].

I.2.2 / Les oxydes $Nd_{2-x-y}Ce_xSr_yCuO_{4-\delta}$ et $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm).

De structures assez proches des oxydes $La_{2-x}A_xCuO_{4-\delta}$, ces oxydes en diffèrent néanmoins par l'environnement oxygéné de leurs cations.

Le premier oxyde de formulation $Nd_{2-x-y}Ce_xSr_yCuO_{4-\delta}$, découvert par J. Akimitsu et al. [6] est quadratique à température ambiante. Le groupe d'espace attribué par H. Sawa et al. [18] est P4/nmm. La structure représentée à la figure 1b est intermédiaire entre celle de La_2CuO_4 [10] et celle de Nd_2CuO_4 [19]. Le cuivre est en coordinence 5 (pyramide à base carrée). La figure 1 permet de comparer ces trois structures. Le rapport des paramètres de la maille (c/a) des phases $Nd_{2-x-y}Ce_xSr_yCuO_{4-\delta}$ est de l'ordre de 3,24. Cette valeur est intermédiaire entre celle de La_2CuO_4 ($c/a_{quad.} = 3,50$, en prenant comme valeur moyenne $a_{quad.} = (a_{ortho.} + b_{ortho.})/(2\sqrt{2})$, $Cu^{(II)}$ en site octaédrique) et celle de Nd_2CuO_4 ($c/a = 3,09$, $Cu^{(II)}$ en site plan-carré). La séquence $CuO_2-A-O_2-A-CuO_2-AO-AO-$ décrit la maille élémentaire (tableau I). Le degré d'oxydation moyen du cuivre, calculé d'après la composition annoncée par H. Sawa et al. [18], est supérieur à +II. La température critique $T_{cr.}$,

voisine de 28 K, est inférieure à celles observées pour les phases $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

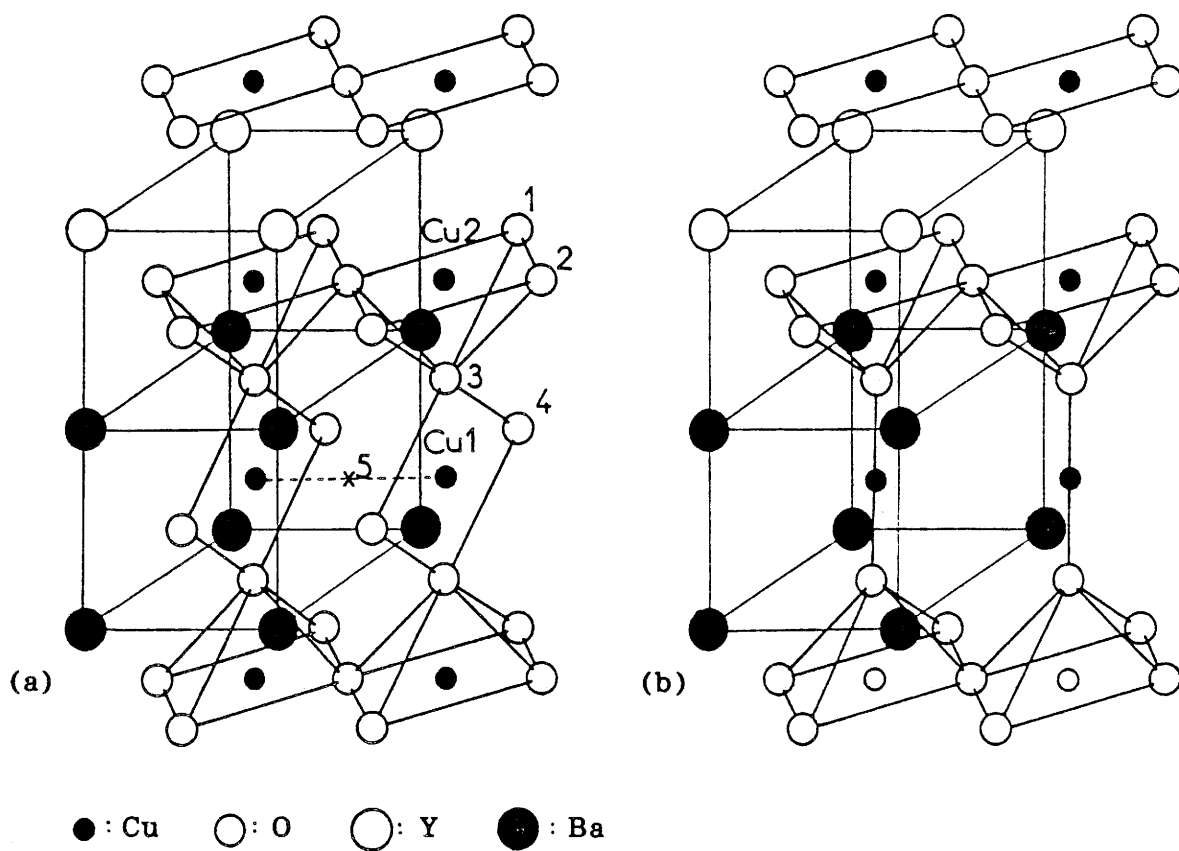
Le second oxyde, de formulation générale $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm), signalé par Y. Tokura et al. [20] est quadratique (I4/mmm) et présente la structure de Nd_2CuO_4 (figure 1c). Le rapport $c/a = 3,06$ correspond à un environnement plan-carré du cuivre (CuO_4). Sa température critique T_{cr} est inférieure à 24 K. La détermination expérimentale du coefficient de Hall (R_{H}) conduit à une valeur négative suggérant une conduction par électrons, en opposition avec la conduction par trous des autres oxydes de cuivre supraconducteurs. En supposant que le cérium est au degré d'oxydation +IV, le degré d'oxydation moyen du cuivre serait inférieur à +II en accord avec la mesure de R_{H} .

1.2.3 / Les oxydes supraconducteurs dans le système Y-Ba-Cu-O.

Premier oxyde supraconducteur au dessus de la température de l'azote liquide ($T_{\text{liq.}} = 77 \text{ K}$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a été découvert par M.K. Wu et al. [2].

Sa structure et sa composition ont été précisées par plusieurs auteurs, citons notamment parmi les nombreux travaux ceux de Y. Lepage et al. [21], M.A. Beno et al. [22], J.J. Capponi et al. [23].

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, représenté à la figure 3, peut être décrit sur la base d'une triple perovskite ($\text{A}_3\text{B}_3\text{O}_9$) déficitaire en oxygène. C'est l'alternance Y-Ba-Ba en site A qui impose le triplement de la maille élémentaire suivant l'axe c. Le cuivre occupe deux sites différents, l'un en coordinence 5 [pyramide à base carrée (CuO_5)], l'autre en coordinence 4 [plan-carré (CuO_4)]. Il y a quatre sites différents pour l'oxygène. L'occupation variable du quatrième site



-Figure 3-

(a) Structure de YBa₂Cu₃O₇, le site O5 (x), proposé par F. Izumi et al. [24], serait partiellement occupé au détriment du site O4.

(b) Structure de YBa₂Cu₃O₆.

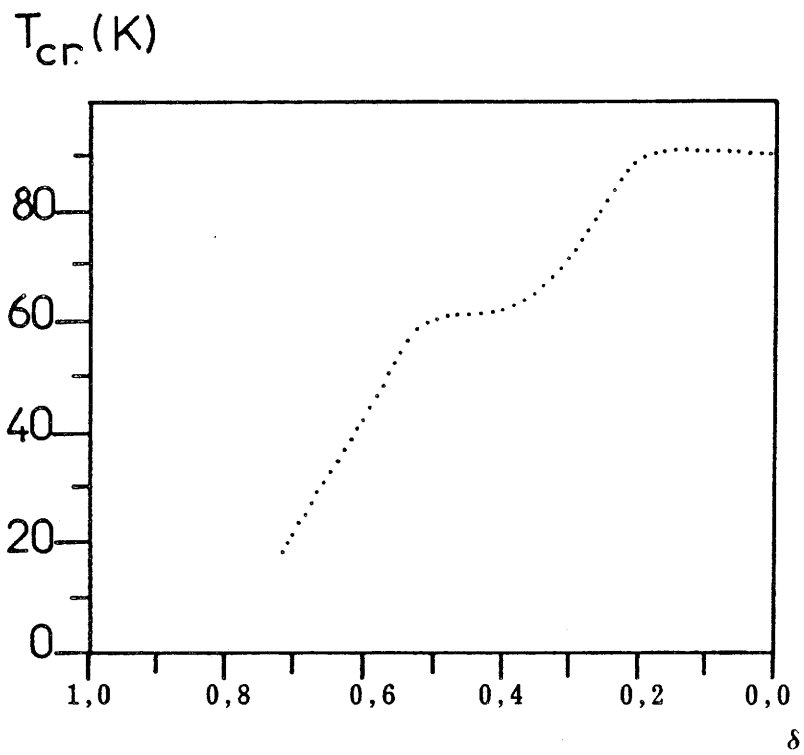
permet de décrire la stoechiométrie allant de O_7 à O_6 (figure 3, a et b). Quelques auteurs comme F. Izumi et al. [24] proposent un cinquième site possible pour l'oxygène (figure 3a).

Lorsque δ varie environ de 0 à 0,5, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est orthorhombique à température ambiante et supraconducteur en dessous de 90 K. En revanche pour des valeurs de δ comprises environ entre 0,5 et 1, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est quadratique et n'est pas supraconducteur.

Néanmoins, le domaine d'existence de la phase supraconductrice est difficilement corrélable à la non-stoechiométrie anionique. En effet, M. Hervieu et al. [25] ont montré, par microscopie électronique de haute résolution (M.E.H.R.), que des inhomogénéités dans la répartition des atomes d'oxygène sur les différents sites possibles peuvent exister à l'échelle de quelques mailles élémentaires. Ces inhomogénéités dépendent notamment des traitements thermiques lors des recuits après la synthèse. Dans une certaine mesure, ce phénomène peut rendre compte de la dispersion des résultats reliant δ et T_{cr} . Le degré d'oxydation moyen du cuivre est supérieur à +II tant que δ reste inférieur à 0,5. La présence d'un plateau sur la courbe $T_{cr} = f(\delta)$, donnée à la figure 4, suggère la possibilité d'un ordre lacune-oxygène [26]. La relation entre T_{cr} et les distances Cu-O (notamment Cu2-O3) [27] est difficile à interpréter car elle ne peut être établie que pour δ variable.

Deux autres phases du système Y-Ba-Cu-O ont été récemment découvertes : $YBa_2Cu_4O_8$ - $T_{cr} = 80$ K- (P. Marsh et al. [28]) et $Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$ - $T_{cr} = 40$ K- (J. Karpinski et al. [29]). Leurs symétries annoncées, orthorhombiques, restent à être confirmées.

La structure de la première phase, $YBa_2Cu_4O_8$, se déduit de celle de



-Figure 4-

Evolution de la température critique T_{cr} de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en fonction de δ .

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ par l'ajout d'une couche (CuO) entre la couche (BaO) et la couche (CuO), les décalant ainsi l'une par rapport à l'autre dans le plan (a,b). Il en résulte que la valeur du paramètre c (27,2 Å) est plus de deux fois supérieure au paramètre c de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

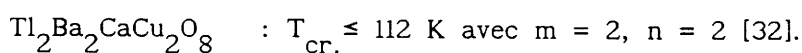
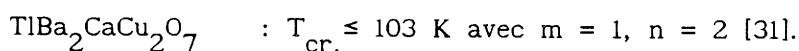
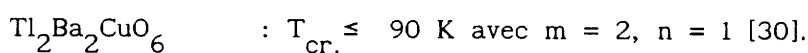
La structure de la deuxième phase, $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$, peut être décrite comme l'intercroissance de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ entre les couches d'yttrium (Y) et (CuO_2) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. Le paramètre de maille c est de l'ordre de 50,3 Å.

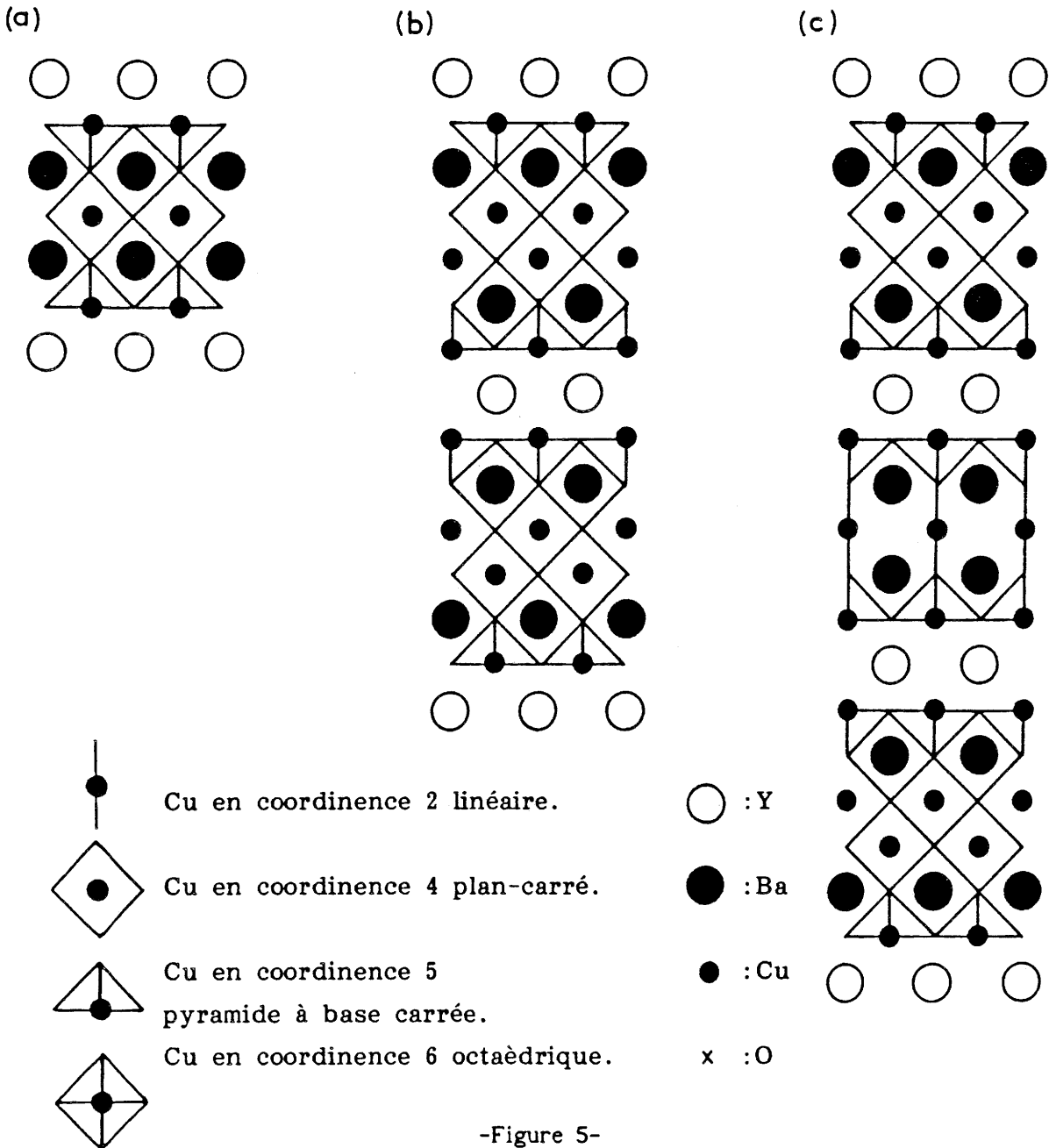
Les trois structures sont illustrées à la figure 5 et les séquences des couches notées dans le tableau I.

1.2.4 / Les supraconducteurs des systèmes Tl-Ba-Ca-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O et Pb-Sr-Nd-Cu-O.

De nombreux supraconducteurs appartenant à ces systèmes ont été récemment mis en évidence. D'une manière générale, les composés à base de bismuth ont une température critique T_{cr} inférieure à celle de leurs homologues à base de thallium.

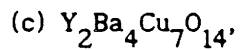
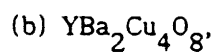
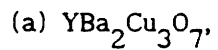
En ne considérant que les phases contenant du thallium (*les phases renfermant du bismuth étant très proches d'un point de vue structural*), si nous les classons par ordre de températures critiques croissantes, nous constatons que les structures (cf figure 6) peuvent être résumées par la formule générique $(\text{TlO})_m \text{Ba}_2 \text{Ca}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_{2n+2}$:



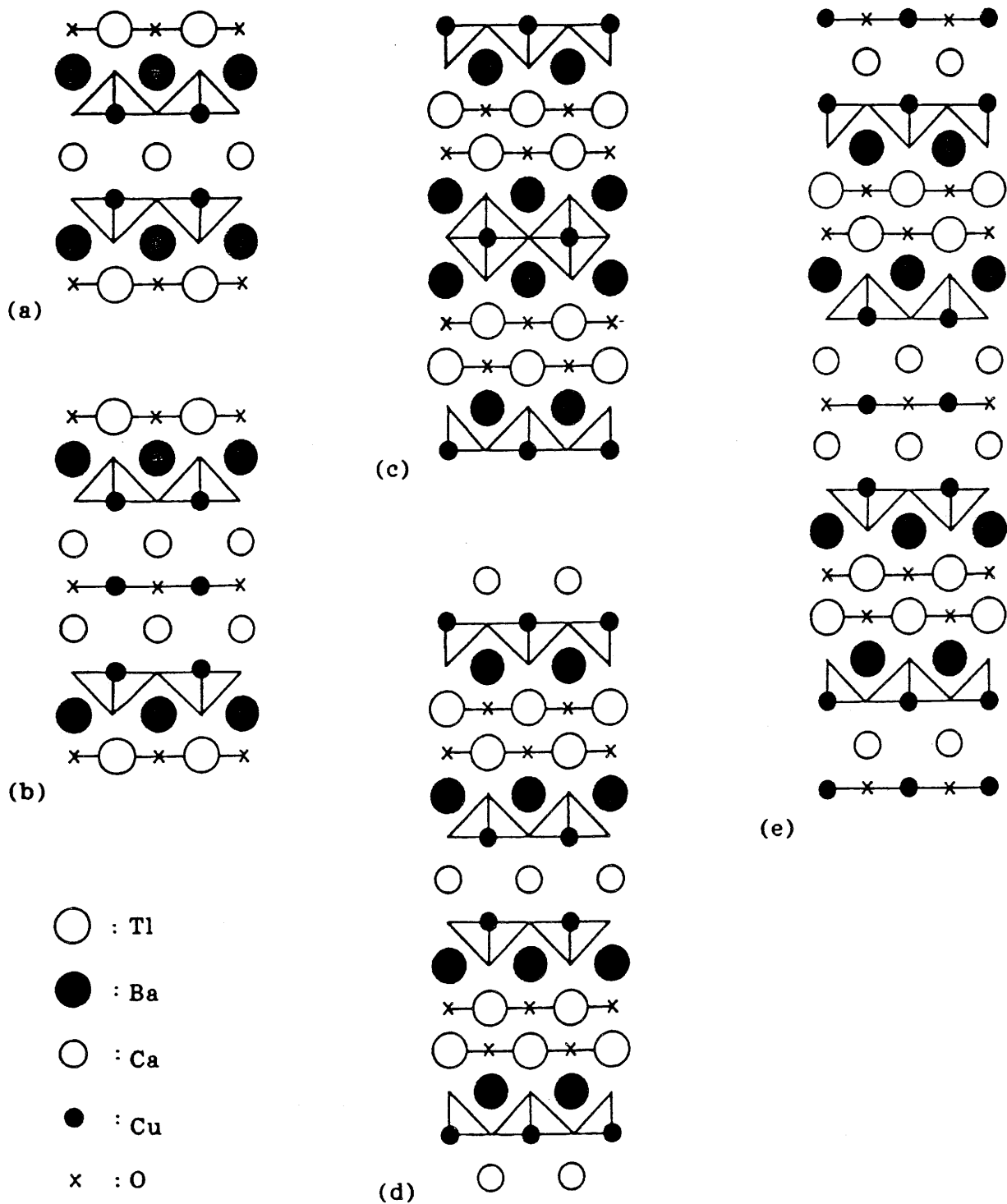


-Figure 5-

Représentations schématiques en couches de la structure des oxydes:



selon K. Yvon et M. François [8].

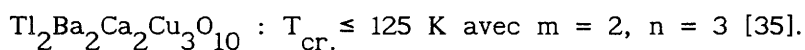
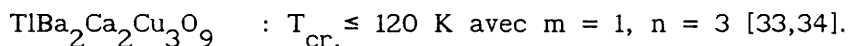


-Figure 6-

Représentations schématiques en couches de la structure des oxydes:

(a) $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$, (b) $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$, (c) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_6$, (d) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$,

(e) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, selon K. Yvon et M. François [8].



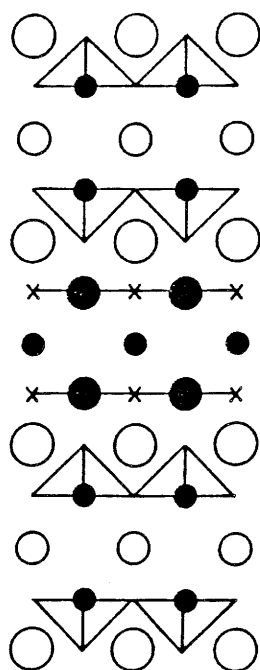
Il semblerait que la température critique soit dépendante du nombre de couches intercalées [(TlO) et/ou (Ca)] entre celles de (CuO₂). Si $m = 1$, le degré d'oxydation moyen du cuivre, calculé à partir de la formule précédente, est supérieur à +II, et égal à +II pour $m = 2$. Dans ce cas, les couches (TlO) pourraient jouer le rôle de réservoir de charges.

Les difficultés d'analyse des structures ne permettent pas de préciser la stoechiométrie en oxygène ni les défauts cationiques possibles (inversions entre les sites).

La phase $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{NdCu}_3\text{O}_8$ [7] a une structure qui se déduit de celle de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ par l'ajout d'une couche supplémentaire de cuivre entre les deux couches (PbO) comme cela a été représenté à la figure 7.

1.2.5 / Analyse des facteurs structuraux et chimiques communs à ces matériaux supraconducteurs.

La majorité de ces oxydes supraconducteurs possède une structure de caractère bidimensionnel marqué par l'alternance de couches conductrices contenant le cuivre et de couches plus isolantes. Tous ont une symétrie quadratique ou orthorhombique de sorte que les atomes de cuivre engagent des liaisons faisant un angle voisin de 180° par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. L'environnement oxygéné du cuivre est soit un plan-carré (CuO₄), soit une pyramide à base carrée (CuO₅), ou encore un octaèdre (CuO₆). Les distances Cu-O dans les plans perpendiculaires à c sont toutes assez voisines et comprises entre 1,89 Å et 1,97 Å. En revanche, celles parallèles à c se répartissent sur une échelle de valeurs plus grande de 1,82 Å à 2,76 Å [8]. Le



○ : Sr

○ : Nd

● : Pb

● : Cu

x : O

-Figure 7-

Représentation schématique en couches de la structure de $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{NdCu}_3\text{O}_8$,

selon K. Yvon et M. François [8].

degré d'oxydation du cuivre est dans la plupart des cas supérieur à +II.

I.3 / SUR QUELQUES OXYDES DE CUIVRE NON SUPRACONDUCTEURS.

Une énumération exhaustive de tous les oxydes de cuivre non supraconducteurs est difficile. Nous avons décidé de ne considérer que ceux présentant une certaine analogie structurale et chimique avec ceux supraconducteurs.

Les oxydes supraconducteurs, nous l'avons vu au paragraphe I.2, se caractérisent par une structure en couches, plusieurs coordinations du cuivre et une valence mixte de cet élément.

Les substitutions cationiques et l'étude de la non-stoechiométrie anionique ont permis, pour quelques-uns d'entre-eux, de préciser la relation entre composition et supraconduction.

Sur la base de cette analyse, d'autres oxydes de cuivre pourraient être supraconducteurs. Plusieurs études retenant cette démarche ont été réalisées notamment par C. Michel et al. [36] sur $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$ et F. Izumi et al. [37] sur $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_6$. Il nous est apparu nécessaire de rappeler les principaux résultats au travers de notions structurales (basse dimensionalité et coordinence du cuivre) et de notions chimiques (degré d'oxydation moyen du cuivre).

I.3.1 / L'oxyde $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$.

Le composé $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$ a été préparé par L. Er Rakho et al. [38] puis étudié par C. Michel et al. [36]. Cette perovskite déficitaire en oxygène peut contenir du cuivre à un degré d'oxydation moyen supérieur à +II pour des

valeurs appropriée de x et de δ . La représentation du plan (a,b) contenant les atomes de cuivre a été schématisée à la figure 8.

Aucune trace de supraconduction au dessus de 4,2 K n'a pu être décelée dans ce composé.

La structure est telle qu'il n'existe aucun plan suivant lequel il est possible de trouver de manière continue les mêmes liaisons, ceci étant dû à l'existence de coordinations oxygénées différentes pour les atomes de cuivre. En revanche, des canaux isolés les uns des autres et parallèles à l'axe c sont présents au sein du réseau.

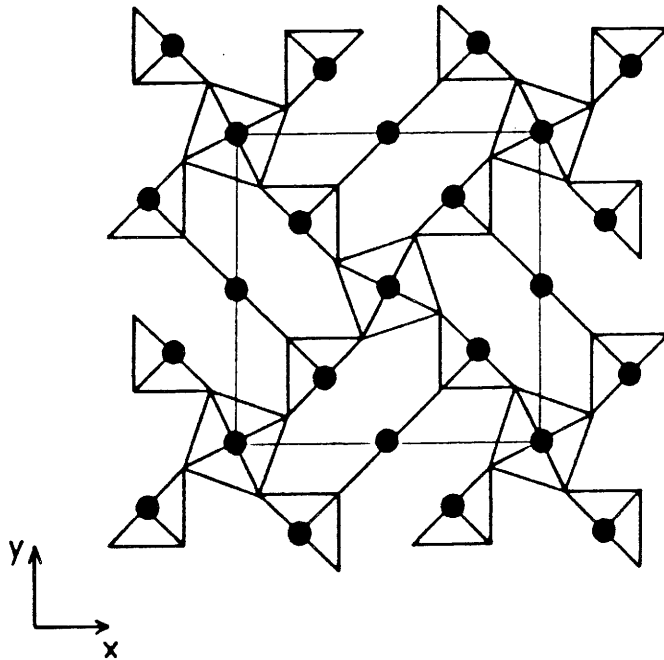
Une telle organisation des atomes de cuivre et d'oxygène ne confère pas au matériau des propriétés supraconductrices. Par comparaison avec les oxydes supraconducteurs, l'absence de pavage à base de plans-carrés (CuO_4) s'étendant à l'infini suivant au moins deux directions cristallographiques orthogonales serait une indication sur la répartition des atomes de cuivre et d'oxygène susceptible d'induire le phénomène de supraconduction.

1.3.2 / Les oxydes $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ et $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_6$.

Des oxydes comme $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ [39,40] et $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_6$ [37] de structures très proches et schématisées à la figure 9, ne sont pas supraconducteurs à $T \geq 4,2$ K bien qu'ils semblent répondre aux critères précédemment énoncés.

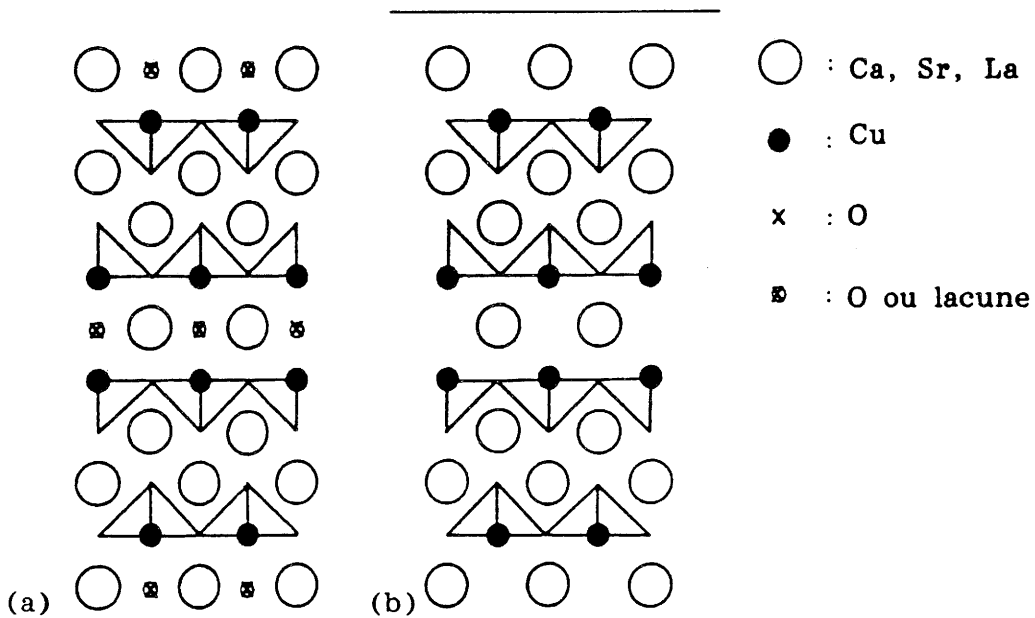
Dans ces deux oxydes, le degré d'oxydation moyen du cuivre est supérieur à +II. Les atomes de cuivre sont répartis régulièrement dans deux couches parallèles au plan (a,b) et séparées par une couche d'alcalino-terreux (Sr/Ca). Aucun de ces matériaux n'est supraconducteur.

L'oxyde $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ présente des atomes de cuivre en coordinence 5 et 6



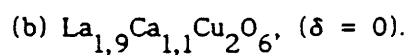
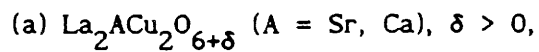
-Figure 8-

Projection sur le plan (001) du réseau oxygéné de $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$,
selon L. Er Rakho et al. [38].



-Figure 9-

Représentations schématiques en couches de la structure des oxydes:



dans les mêmes plans du fait de la surstoéchiométrie anionique de la couche de strontium. La coexistence d'octaèdres et de pyramides à base carrée peut expliquer que le matériau n'est pas supraconducteur car elle rompt la périodicité du réseau.

En revanche, l'oxyde $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_6$ ne contient pas d'oxygène dans la couche d'alcalino-terreux (Ca). Les atomes de cuivre sont tous en coordinence 5 (pyramides à base carrée). La présence possible d'atomes de lanthane au site du calcium entre les couches des pyramides (CuO_5) opposées deux à deux par leurs bases, pourrait là encore expliquer l'absence de supraconduction en modifiant localement la symétrie du réseau. Mais il n'est pas exclu que ce soit la valeur trop faible du degré d'oxydation moyen du cuivre (+2,05) qui interdit l'apparition du phénomène.

I.3.3 / La spécificité des critères structuraux et chimiques.

Ces deux derniers exemples, $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ et $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_6$, illustrent l'efficacité relative de critères simples, soit structuraux (basse dimensionalité, coordinences du cuivre), soit chimiques (degré d'oxydation moyen du cuivre). Néanmoins, la récente préparation par R.J. Cava et al. [41] de l'oxyde supraconducteur à 60 K, $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CaCu}_2\text{O}_6$, de structure identique à l'oxyde $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_6$, renforce leur crédibilité.

I.4 / QUELQUES OXYDES SUPRACONDUCTEURS SANS CUIVRE.

La majeure partie des oxydes supraconducteurs renferme du cuivre. Cependant un certain nombre d'oxydes d'autres métaux de transition ont été mentionnés avec des températures critiques relativement élevées. Ils possèdent

des structures variées allant de celle de type spinelle (LiTi_2O_4 $-T_{\text{cr.}} = 13 \text{ K}$ -) à celle de type perovskite soit cubique ($\text{SrTiO}_{3-\delta}$ $-T_{\text{cr.}} = 0,4 \text{ K}$ -), soit présentant une distorsion quadratique ($\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ $-T_{\text{cr.}} = 13 \text{ K}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ $-T_{\text{cr.}} = 30 \text{ K}$).

LiTi_2O_4 , découvert par D.C. Johnston et al. [42], seul oxyde supraconducteur de structure spinelle, renferme à la fois du titane aux degrés d'oxydation +III et +IV en sites octaédriques (les sites tétraédriques étant occupés par le lithium). Les polyèdres de coordination définissent un réseau de tétraèdres d'atomes de titane liés par leurs sommets (voir la figure 10a selon L.J. de Jongh [43]).

Les trois derniers oxydes supraconducteurs appartiennent à la famille des perovskites (figure 10b) et contiennent également un cation présentant une valence mixte : Bi, Ti.

$\text{SrTiO}_{3-\delta}$ a été mis en évidence par J.F. Schooley et al. [44], $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ par A.W. Sleight et al. [45], $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ par L.F. Mattheiss et al. [46].

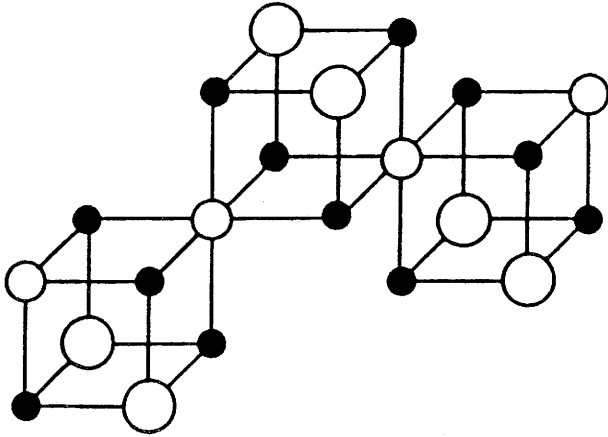
A la différence des oxydes de cuivre supraconducteurs, la structure de ces matériaux ne présente pas de caractère bidimensionnel marqué.

L'ordre qu'adoptent, au sein du même site, les deux valences du cation considéré, suggère que la supraconduction est liée au transfert de charges entre ces atomes.

De manière générale, l'ensemble des oxydes supraconducteurs sans cuivre cités à ce jour possède un cation présentant un état de valence mixte. Le transfert d'une charge d'un site à l'autre peut être associé à une déformation locale du polyèdre de coordination encore appelé polaron.

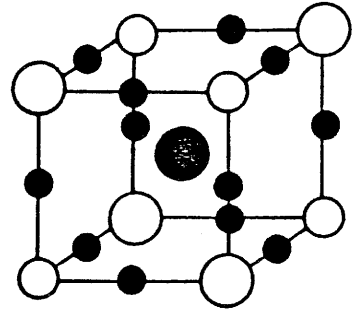
Les énergies mises en jeu lors d'une telle déformation dépendent de paramètres tels que la nature des liaisons chimiques (ionicté) et l'architecture locale du réseau induisant les modes de vibration autorisés.

(a)

○ : Ti^(III)○ : Ti^(IV)

● : O

(b)



● : Ba

○ : Bi^(III)○ : Bi^(V)

● : O

-Figure 10-

Représentations schématiques:

(a) des tétraèdres de titane dans LiTi_2O_4 , selon L.J. de Jongh [42],(b) de l'ordre $\text{Bi}^{(\text{III})}/\text{Bi}^{(\text{V})}$ au sein de BaBiO_3 .

Les divers modèles cristallographiques proposés notamment par M. Pouchard et al. [47] (dismutation du cuivre) ainsi que par L.J. de Jongh [43,48] [système (bi)polaronique] illustrent bien la difficulté de prendre en compte d'une façon quantitative de tels paramètres.

Une approche plus théorique de la supraconduction des oxydes, telle celle menée dès 1979 par B.K. Chakraverty [49,50], n'est pas suffisamment prédictive et donc assez peu utile pour la formulation de nouveaux supraconducteurs.

I.5 / CONCLUSION.

La propriété de supraconduction dans un domaine de températures relativement élevées ($T_{cr.} \approx 100$ K) peut caractériser un certain nombre de réseaux oxygénés. La majeure partie d'entre-eux contient du cuivre présentant une valence mixte [+II et +III dans la plupart des cas, +I et +II pour quelques-uns ($Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ notamment)].

D'un point de vue structural, ces matériaux sont anisotropes (réseaux bidimensionnels). Ils présentent souvent une non-stoechiométrie anionique.

La complexité de leurs compositions s'accroît avec le nombre de couches contenant du cuivre: $La_{2-x}A_xCuO_{4-\delta}$ (1 couche, $T_{cr.} \leq 40$ K), $La_{2-x}Sr_xCaCu_2O_6$ (2 couches, $T_{cr.} \leq 60$ K), $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (3 couches, $T_{cr.} \leq 95$ K), ..., $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (7 couches, $T_{cr.} \leq 125$ K).

Cette large variété de composition étant susceptible d'entraîner des problèmes croissants de non-stoechiométrie anionique, afin d'éliminer en particulier ce facteur, nous avons sélectionné la composition globale la plus simple: La_2CuO_4 .

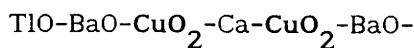
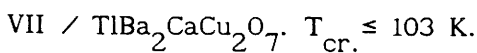
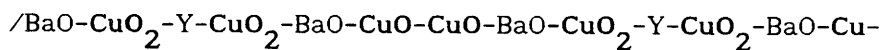
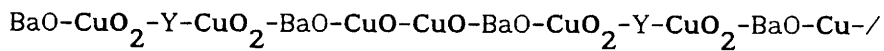
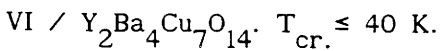
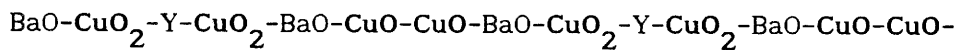
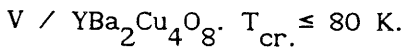
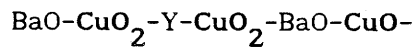
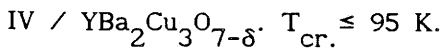
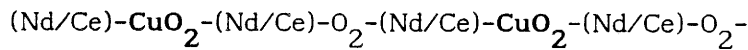
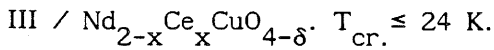
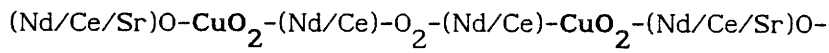
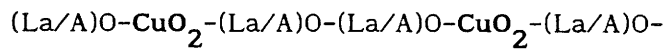
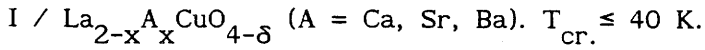
Ce matériau peut être rendu supraconducteur ($T_{cr.} = 30$ K) à l'aide d'un traitement sous pression d'oxygène, comme l'ont montré J. Beille et al. [51].

C'est le premier élément de la famille des oxydes $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba) présentant les caractéristiques de la majorité des réseaux oxygénés supraconducteurs contenant du cuivre: structure bidimensionnelle, cuivre en site octaédrique, valence mixte.

La pression d'oxygène pouvant permettre de modifier ses propriétés physiques (semi-conducteur \rightarrow supraconducteur), il était en outre intéressant de mieux préciser l'influence de ce paramètre thermodynamique.

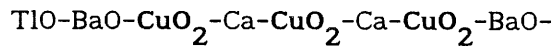
-TABLEAU I-

Composition en couches perpendiculaires à l'axe c des principaux oxydes de cuivre supraconducteurs.

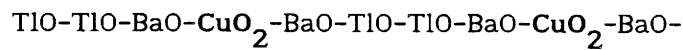


-TABLEAU I (suite)-

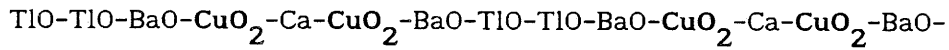
VIII / $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$. $T_{\text{cr.}} \leq 120$ K.



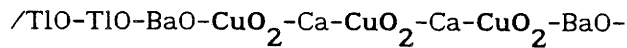
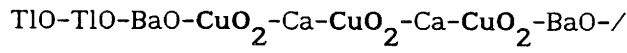
IX / $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$. $T_{\text{cr.}} \leq 90$ K.



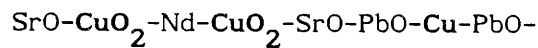
X / $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. $T_{\text{cr.}} \leq 112$ K.



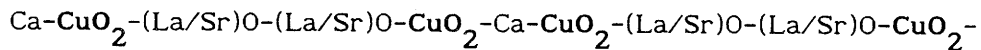
XI / $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. $T_{\text{cr.}} \leq 125$ K.



XII / $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{NdCu}_3\text{O}_8$. $T_{\text{cr.}} \leq 70$ K.



XIII / $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_6$. $T_{\text{cr.}} \leq 60$ K.



CHAPITRE II

EFFETS DE HAUTES PRESSIONS D'OXYGENE SUR La_2CuO_4 .

II.1 / INTRODUCTION.

J.G. Bednorz et K.A. Müller ont montré que $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ pouvait être supraconducteur à des températures voisines de 30 K [1]. La valeur de la température critique T_{cr} évolue en fonction de la valeur de x (voir par exemple [52,53,54]).

La substitution à $\text{La}^{(\text{III})}$ d'un alcalino-terreux $\text{Ba}^{(\text{II})}$ au sein de l'oxyde de La_2CuO_4 est susceptible d'accroître le degré d'oxydation moyen du cuivre et donc d'induire une valence mixte $\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(\text{III})}$.

L'utilisation de hautes pressions d'oxygène facilitant également un tel phénomène pour les éléments de transition [55], cette technique appliquée à La_2CuO_4 renfermant uniquement du $\text{Cu}^{(\text{II})}$ pouvait conduire à la stabilisation d'une valence mixte $\text{Cu}^{(\text{II})}/\text{Cu}^{(\text{III})}$. Dès 1987, J. Beille et al. [51] ont montré que " La_2CuO_4 " devenait supraconducteur en dessous de 40 K après un recuit sous flux d'oxygène ou bien sous une pression d'oxygène de 50 MPa à une température comprise entre 720 et 770 K.

L'objectif de notre travail était d'étudier l'influence de la pression d'oxygène sur les propriétés structurales et physiques de La_2CuO_4 .

Deux hypothèses de travail ont alors été formulées pour rendre compte de la transformation du composé initialement semi-conducteur en supraconducteur après un traitement sous pression d'oxygène.

(i) Le composé de départ présente des défauts de type Schottky et sa formulation est $\text{La}_{2-x}\text{Cu}_{1-y}\text{O}_{4-(3x+2y)/2}$. La pression d'oxygène conduit alors à la disparition d'une partie ou de la totalité des lacunes d'oxygène.

(ii) Le composé de départ est stoechiométrique (La_2CuO_4) et le traitement sous

pression d'oxygène (P_{O_2}) provoque l'insertion d'atomes d'oxygène en positions interstitielles.

Dans les deux cas l'addition d'oxygène dans le réseau conduit à une augmentation du degré d'oxydation moyen du cuivre au delà de +II en supposant que l'oxygène est uniquement divalent.

II.2 / RAPPELS SUR L'OXYDE La_2CuO_4 .

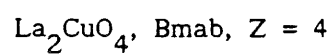
La_2CuO_4 stoechiométrique présente à température ambiante une distorsion orthorhombique de la structure K_2NiF_4 . Son groupe d'espace est $Abma$ et dérive du groupe d'espace standard $Cmca$ (n° 64).

Néanmoins c'est dans le groupe d'espace $Bmab$ équivalent à $a < b < c$ que seront exprimées par convention les positions atomiques (tableau II) pour permettre une comparaison plus aisée de la structure de La_2CuO_4 avec celle de K_2NiF_4 (groupe d'espace $I4/mmm$, $a = b < c$, n° 139).

Les paramètres ont pour valeur $a = 5,370 \text{ \AA}$, $b = 5,406 \text{ \AA}$, $c = 13,150 \text{ \AA}$ [10].

La distorsion, induite par une rotation coopérative des octaèdres (CuO_6) autour d'axes de direction $[110]$, peut résulter soit d'un effet Jahn Teller lié à $Cu^{(II)}$ ($t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^1$), mais plus probablement d'effets stériques [56]. En effet à température croissante, cette distorsion diminue pour disparaître vers 530 K ($a = b$) [51]. L'évolution thermique de la distorsion dépend en outre de la stoechiométrie en oxygène. La température de transition "phase orthorhombique \rightarrow phase quadratique" diminue lorsque le composé est enrichi en oxygène [11,12,51]. A. Manthiram et J.B. Goodenough [57] proposent un facteur de tolérance $t = \frac{(La-O)}{\sqrt{2} (Cu-O)}$ pour relier la distorsion orthorhombique aux longueurs moyennes des liaisons cation-anion. t prend alors la valeur de 1

-Tableau II-



$$a = 5,370 \text{ \AA}, b = 5,406 \text{ \AA}, c = 13,150 \text{ \AA}$$

	x	y	z
La (8f)	0	0,007	0,362
Cu (4a)	0	0	0
O ₁ (8e)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,007
O ₂ (8f)	0	0,969	0,187

Paramètres de maille et positions atomiques pour La_2CuO_4 ,
selon Von B. Grande et al. [10].

lorsque la distorsion est nulle.

II.3 / SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS DE La_2CuO_4 .

II.3.1 / Synthèse des composés de départ.

Les échantillons de départ ont été obtenus après calcination à 1273 K à l'air d'oxydes de lanthane (La_2O_3) et de cuivre (CuO) de grande pureté (classiquement 99,999 %) intimement mélangés dans un mortier d'agate. Au cours de ce traitement d'une durée moyenne de 72 heures, effectué dans une nacelle d'alumine, plusieurs broyages ont été réalisés afin d'homogénéiser la composition. Cette étape s'achève par une trempe à l'air jusqu'à température ambiante.

Les spectres de diffraction des rayons X sur poudre ($5^\circ < 2\theta < 70^\circ$) permettent de vérifier l'état d'avancement de la réaction.

II.3.2 / Traitements des composés sous pression d'oxygène.

Chacun des échantillons de départ est fractionné en plusieurs parts. Chacune d'elles subit deux traitements successifs à 1073 K sous des pressions d'oxygène allant jusqu'à 150 MPa.

Le premier consiste à appliquer la pression d'oxygène pendant 12 heures afin de les enrichir en oxygène.

Le second, réalisé après un pressage uniaxial de la poudre ($1,5 \text{ t.cm}^{-2}$), consiste à fritter pendant 24 heures les échantillons dans les mêmes conditions de température et de pression d'oxygène utilisées lors du premier traitement afin de maintenir la composition en oxygène.

Chacun des deux traitements s'achève par un refroidissement relativement lent (200 K/heure), la pression d'oxygène étant fixée par la température.

Le montage expérimental est décrit à la figure 11.

Une telle méthode permet d'obtenir des matériaux supraconducteurs. En revanche, le traitement direct sous pression d'oxygène d'échantillons de départ frittés à 1273 K à l'air ne conduit pas à des matériaux présentant une résistance nulle à 4,2 K. La cinétique de diffusion intragranulaire étant la même pour une poudre et une céramique, c'est la surface spécifique plus élevée de la première qui assure une meilleure homogénéisation de la composition en oxygène du matériau. Le deuxième traitement (*recuit dans les mêmes conditions de température et de pression d'oxygène*) permet d'obtenir des échantillons supraconducteurs présentant une résistance mécanique suffisante pour la réalisation de mesures de conductivité électrique.

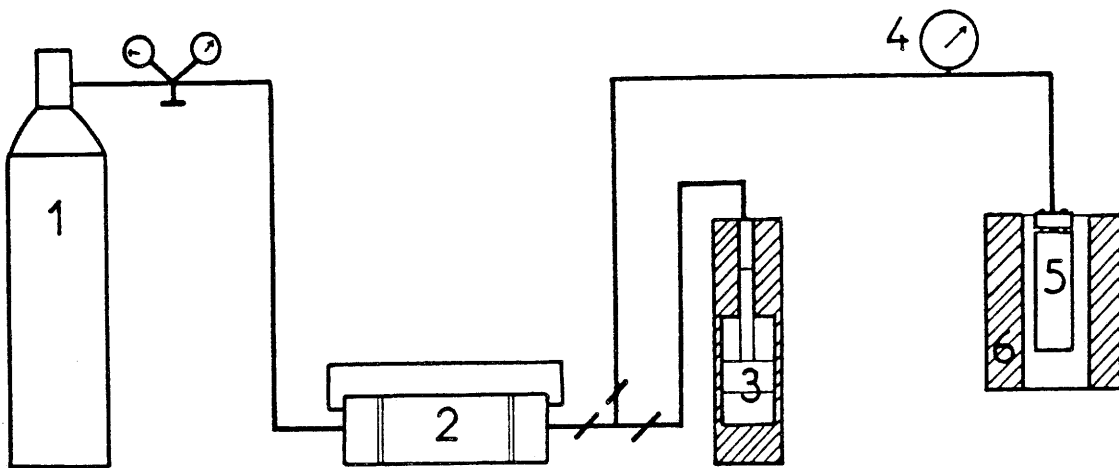
II.4 / CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.

Plusieurs techniques ont été mises en oeuvre dans le but de caractériser les échantillons et d'étudier les modifications de leurs propriétés.

II.4.1 / Analyses radiocristallographiques.

Des spectres de diffraction des rayons X ont été enregistrés au moyen d'un diffractomètre Philips PW 1710 (40 KV, 40 mA) afin de suivre l'état d'avancement des synthèses.

Des spectres de Guinier avec étalon interne de silicium de grande pureté (99,999 %) ont permis de déterminer les paramètres de maille des phases étudiées.



-Figure 11-

Appareillage de pression d'oxygène:

- 1- bouteille d'oxygène, 2- compresseur basse pression,
 3- multiplicateur de pression, 4- manomètre de type *Bourdon*,
 5- enceinte réactionnelle, 6- four.

Des diffractogrammes enregistrés en pas à pas (pas = $0,02^\circ 2\theta$, 40 s/pas) avaient pour but d'une part une détermination plus précise des paramètres et d'autre part la recherche d'éventuelles phases additionnelles.

La source de rayonnement X utilisée était une anticathode de cuivre.

II.4.2 / Mesures électriques.

L'étude de la variation de la résistivité en fonction de la température a été réalisée de 4,2 K à l'ambiante par la méthode des quatre pointes alignées sur des pastilles frittées de 5 mm de diamètre et de 0,5 à 5 mm d'épaisseur.

II.4.3 / Mesures magnétiques.

Suivant la sensibilité requise, des mesures de variation de la susceptibilité magnétique molaire χ_M des échantillons en fonction de la température, ont été effectuées soit à l'aide d'une balance de Faraday (*mesure d'une force*), soit au moyen d'un susceptomètre (*mesure d'un couple*).

Pour certains échantillons de faible masse une étude de l'évolution thermique de l'aimantation a été réalisée à l'aide d'un magnétomètre SQUID en raison de sa grande sensibilité.

L'étude au magnétomètre à échantillon vibrant de Foner effectuée sur quelques échantillons avait pour but d'enregistrer à basse température l'évolution de leur aimantation (M) en fonction du champ magnétique appliqué (H) afin de définir les champs critiques.

II.4.4 / Analyses thermogravimétriques.

L'analyse thermogravimétrique en milieu réducteur (10 % H₂ dans Ar) ou neutre (Ar, N₂) a permis de déterminer la perte en oxygène de quelques échantillons. Avant chaque expérience ceux-ci sont laissés pendant une heure à température ambiante dans le flux gazeux au préalable séché dans une colonne remplie d'oxyde de phosphore (P₂O₅) afin d'atteindre un équilibre initial.

II.4.5 / Mesures de masses spécifiques.

Les mesures de masse spécifique ont été réalisées dans du bromobenzène à 293 K.

II.4.6. / Dosages chimiques.

La composition moyenne des échantillons a été analysée par le Service Central d'Analyses du C.N.R.S. [58].

Des déterminations du degré d'oxydation moyen du cuivre ont été réalisées par dosage d'oxydo-réduction. Afin d'éviter toute perturbation par l'oxygène de l'air, les échantillons sont dissous sous azote dans de l'acide chlorhydrique dilué. Le chlore libéré par la réduction de Cu^(III) en Cu^(II) est alors piégé dans une solution de iodure de potassium. L'iode, produit lors de la réduction de Cl₂ en Cl⁻, est dosé au moyen d'une solution titrée (0,1 N) de thiosulfate de sodium en présence de thiodène comme indicateur coloré. Le montage expérimental utilisé a été mis au point au laboratoire par M. Walewski [59].

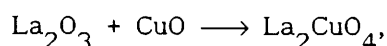
II.5 / ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES PHYSIQUES LIES AUX CONDITIONS EXPERIMENTALES SUR LES MODIFICATIONS DES PROPRIETES STRUCTURALES ET PHYSIQUES DE La_2CuO_4 .

Avant d'étudier le rôle de la pression d'oxygène dans le processus qui permet de transformer La_2CuO_4 semi-conducteur en La_2CuO_4 supraconducteur, il était nécessaire de mieux définir nos échantillons de départ dans la mesure où les premières synthèses avaient révélé une dispersion des résultats (notamment en ce qui concernait les paramètres de maille). Pour cela, l'influence de facteurs tels que la durée de la calcination, la température et la nature des portes-échantillons a dû être précisée.

II.5.1 / Etude de la synthèse à l'air des échantillons de départ.

Les oxydes de départ sont chauffés dans une nacelle d'alumine. Celle-ci est souvent poreuse et peut présenter une certaine réactivité vis-à-vis des produits de départ. En effet, un tel porte-échantillon, initialement de couleur blanche, prend une coloration brunâtre lorsqu'il est utilisé pour calciner l'oxyde de cuivre CuO à 1273 K. En traitant thermiquement ensuite de l'oxyde de lanthane La_2O_3 à la même température, au sein du même conteneur, celui-ci retrouve sa coloration blanche. Pour des températures inférieures à 1248 K, ce phénomène n'est pas observé.

En supposant que le cuivre ($T_{\text{fusion}} = 1357,6 \text{ K}$) puisse diffuser dans la nacelle à 1273 K, une température de synthèse légèrement inférieure aurait été souhaitable. Mais le caractère réfractaire de l'oxyde de lanthane limitant sa réactivité avec l'oxyde de cuivre lors de la réaction:



la phase stoechiométrique (La_2CuO_4) ne peut être obtenue dans un délai raisonnable (< 5 jours).

De plus, l'oxyde La_2O_3 réagit à l'air avec la vapeur d'eau (H_2O) et le gaz carbonique (CO_2) pour conduire à des hydroxycarbonates. Cette modification de composition du précurseur contenant le lanthane induit une erreur sur la stoechiométrie finale de l'oxyde La_2CuO_4 ($\text{La}/\text{Cu} < 2$).

Pour s'assurer qu'à la température de 1273 K la réaction pouvait être totale, nous avons réalisé une synthèse en partant d'un mélange de La_2O_3 et de CuO préalablement calcinés et pesés en boîte sèche avec un rapport initial La/Cu choisi arbitrairement égal à 1,96. Au cours de la réaction, nous avons prélevé divers échantillons qui ont ensuite suivi le même traitement sous pression d'oxygène (*les paramètres durée, température et pression d'oxygène restant constants*). Une étude de la résistivité des matériaux issus de cet échantillonnage en fonction de la température, montre que la température critique T_{cr} , telle qu'elle est définie sur la figure 20, évolue en fonction de la durée initiale de réaction entre les oxydes (Tableau III). Une analyse à la microsonde de Castaing de ces échantillons n'a pas permis de mettre en évidence une évolution du rapport La/Cu . Cependant l'évolution de T_{cr} , d'une part et de la largeur de la transition (ΔT_{cr}) d'autre part suggèrent que l'homogénéité de la composition des échantillons joue un rôle dans les propriétés supraconductrices de la céramique La_2CuO_4 . Comme le montre le tableau III, une durée de calcination de 70 à 80 heures est favorable à l'obtention d'échantillons présentant la valeur maximale de T_{cr} , et la largeur de transition minimale ΔT_{cr} .

Dans les mêmes conditions de préparation (*calcination des oxydes de départ, pesée en boîte sèche*), un excès de lanthane ($\text{La}/\text{Cu} = 2,04$) conduit

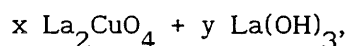
-Tableau III-

Evolution de la température critique ($T_{cr.}$) et de la largeur de la transition ($\Delta T_{cr.}$) (déterminées sur les courbes de variation de la résistance en fonction de la température) en fonction de la durée de la calcination (d) pour un échantillon dont le rapport initial La/Cu valait 1,96.

d (h)	5	29	53	77	101
$T_{cr.}$ (K)	-	-	21,0	27,5	26,0
$\Delta T_{cr.}$ (K)	-	-	11,2	11,7	12,6

avec $\Delta T_{cr.} = T_{on.} - T_{cr.}$

toujours à un mélange biphasé:



l'hydroxyde $\text{La}(\text{OH})_3$ résultant de l'hydratation à l'air de La_2O_3 après traitement thermique.

La préparation des échantillons à partir de précurseurs manipulés à l'air libre conduit à des mélanges dont le rapport initial La/Cu est légèrement inférieur à 2. Le traitement thermique de ces mélanges à 1273 K rétablit le rapport La/Cu à une valeur proche de 2 à la précision de la technique d'analyse utilisée (micro-sonde de Castaing). Nous pouvons supposer que l'excès de cuivre diffuse dans la nacelle d'alumine à une telle température. L'analyse par sonde PIXE [60,61] d'éclats des nacelles utilisées confirme la présence de cuivre et l'absence de lanthane (Fig. 12).

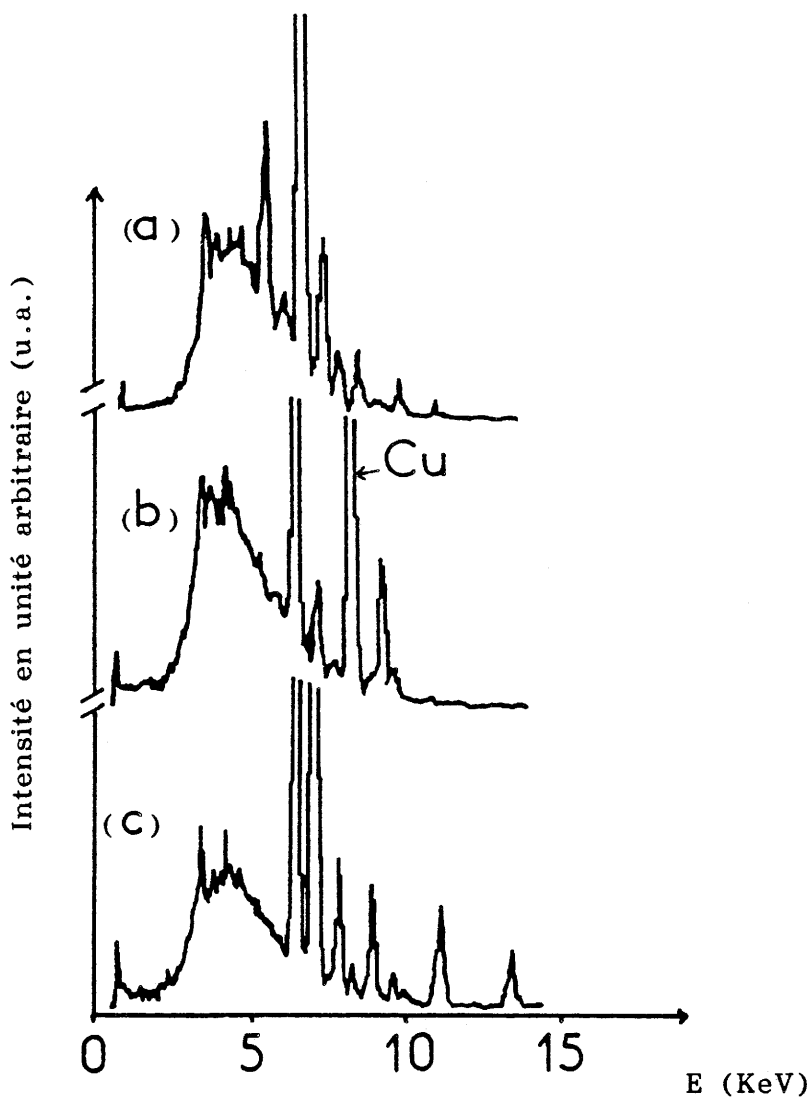
L'ensemble de ces résultats expérimentaux a conduit à la définition des conditions de préparation des matériaux initiaux:

- température de calcination: 1273 K,
- durée du traitement thermique: 72 heures,
- atmosphère: air,
- conteneur: nacelle d'alumine.

Ces conditions assurent une bonne reproductibilité des résultats (paramètres de maille et mesures électriques notamment).

II.5.2 / Etude de la synthèse sous pression d'oxygène.

Après avoir défini la méthode de synthèse des échantillons de départ dans les conditions normales de pression, l'objectif était ensuite d'étudier l'effet de la pression d'oxygène sur les phases obtenues après synthèse à pression ordinaire (*appelées phases de départ*).



-Figure 12-

Spectres PIXE de fluorescence X:

(PIXE: Proton Induced X-ray Photoemission)

(a) nacelle en alumine neuve,

(b) nacelle en alumine ayant contenu du CuO,

(c) nacelle en alumine ayant contenu du La_2O_3 .

Cu: $\text{K}_{\alpha 1} \Rightarrow 8,046 \text{ KeV}$, $\text{K}_{\alpha 2} \Rightarrow 8,026 \text{ KeV}$.

La: $\text{L}_{\alpha 1} \Rightarrow 4,650 \text{ KeV}$, $\text{L}_{\beta 1} \Rightarrow 5,041 \text{ KeV}$.

Ces matériaux sont traités à 1073 K, le conteneur étant un tube en or non scellé placé au sein de l'enceinte réactionnelle.

Deux étapes sont requises pour obtenir des pastilles frittées de La_2CuO_4 . A chaque étape la même valeur de pression d'oxygène est utilisée. Ce gaz n'étant pas, dans les conditions de pressions retenues ($2 < P_{\text{O}_2} < 300$ MPa), assimilable à un gaz parfait, nous avons étudié l'évolution de la pression d'oxygène en fonction de la température et du volume de l'enceinte (P_{O_2} , T , V_{enceinte}). Ceci nous a permis de déterminer, quelle que soit l'enceinte réactionnelle utilisée, des conditions expérimentales reproductibles. Les enceintes réactionnelles employées, en forme de doigt de gant, ne nous permettent pas de connaître d'une part la température exacte *in situ* de l'échantillon et d'autre part la pression d'oxygène mesurée à l'aide d'un manomètre de type Bourdon à mieux que $\pm 2,5$ MPa entre 20,0 et 300,0 MPa.

II.6 / ETUDE DU ROLE DU PARAMETRE PRESSION D'OXYGENE SUR LES MODIFICATIONS DES PROPRIETES STRUCTURALES ET PHYSIQUES DE La_2CuO_4 .

II.6.1 / Préparation des échantillons.

Deux phases de référence, A et B, se différenciant uniquement par la durée de calcination (62 heures pour A et 72 heures pour B), ont été préparées à l'air à 1273 K à partir des oxydes de lanthane et de cuivre. Divers échantillons Ai et Bi respectivement issus de A et B ont été ensuite traités sous des pressions d'oxygène croissantes à 1073 K et pendant des durées équivalentes (12 heures pour l'étape 1 et 24 heures pour l'étape 2).

II.6.2 / Résultats expérimentaux.

Les modifications structurales et l'évolution des propriétés magnétiques et de conductivité électronique ont été ensuite étudiées.

II.6.2.1 / Etude structurale.

II.6.2.1.1 / Etude par diffraction des rayons X.

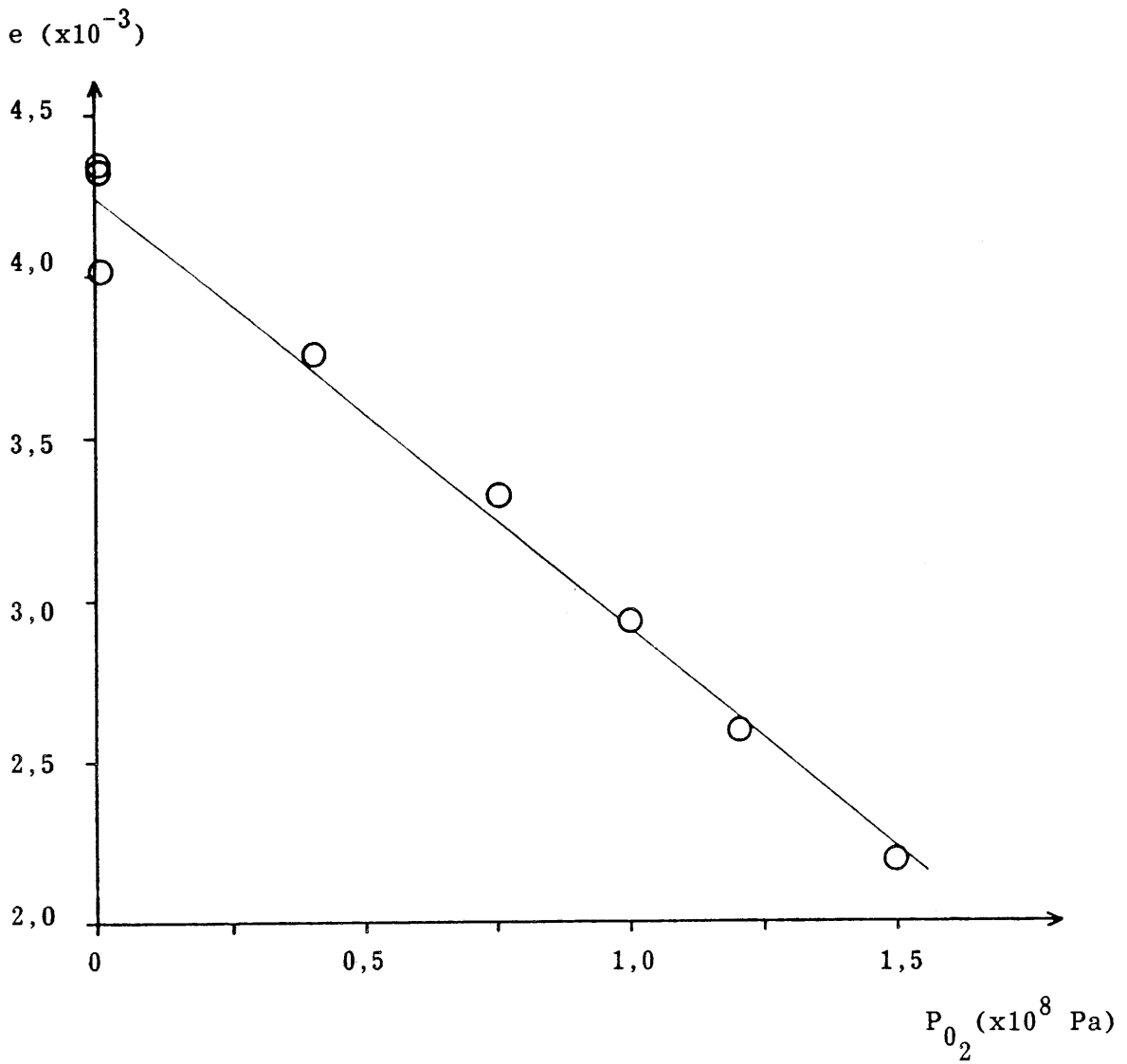
Lorsque la pression d'oxygène mise en oeuvre lors des traitements croît, la distorsion orthorhombique exprimée par le rapport $(a-b)/(a+b)$ diminue avec b ($b \rightarrow a$) [62] (Fig. 13). Le paramètre c augmente très légèrement impliquant une faible variation du volume de la maille (Fig. 14).

Les spectres de diffraction des rayons X sont toujours indexés dans le système orthorhombique (Fig. 15). Afin de préciser la nature de la modification structurale engendrée par un tel traitement, des études de La_2CuO_4 , d'une part par diffraction de neutrons, et d'autre part en microscopie électronique de haute résolution (M.E.H.R.), avant et après traitement sous 100 MPa d'oxygène, ont été entreprises.

II.6.2.1.2 / Etude par diffraction de neutrons.

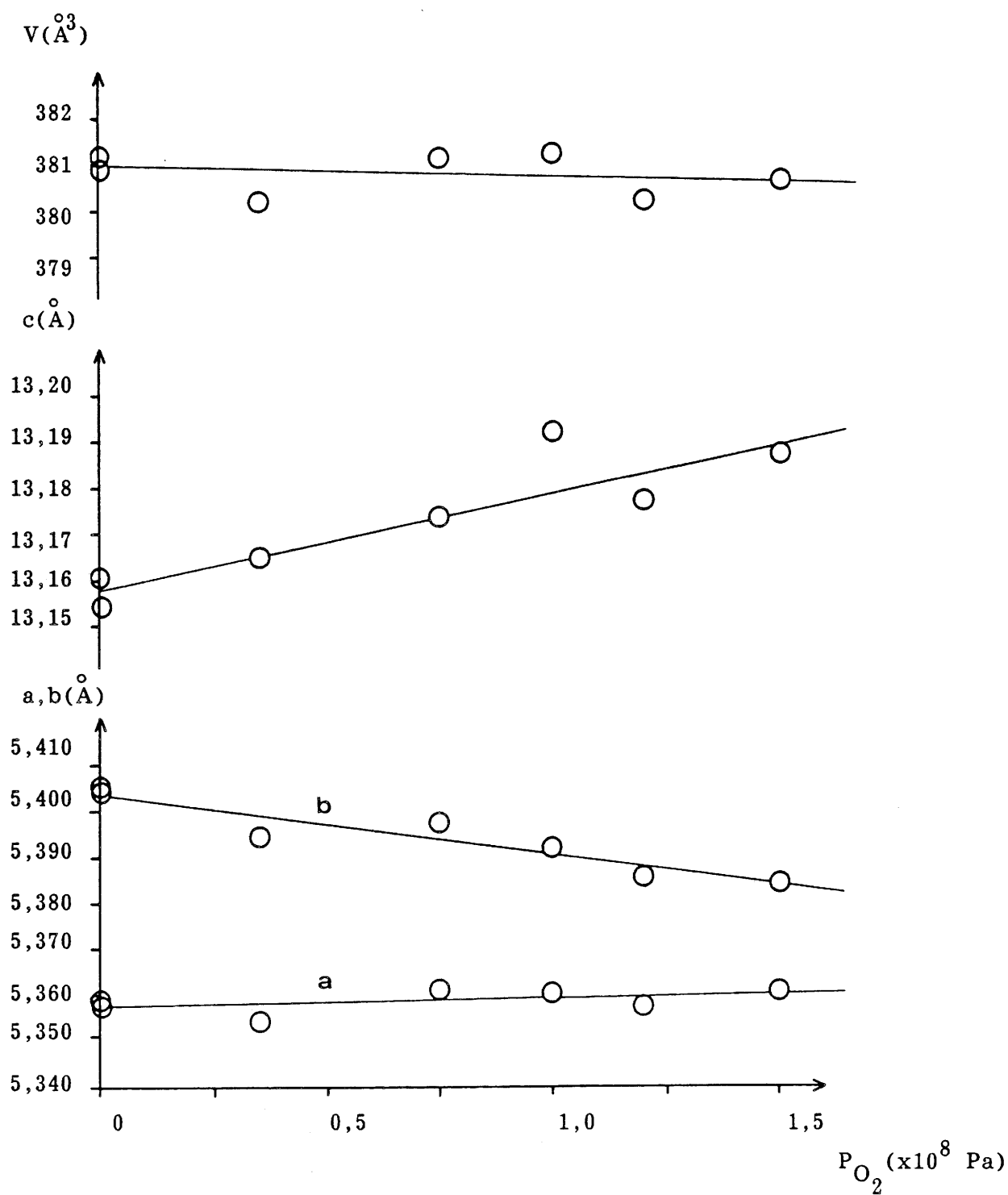
Après synthèse à l'air d'une vingtaine de grammes de La_2CuO_4 suivant le protocole expérimental précédemment décrit, une partie de l'échantillon obtenu (10 g) a été recuit sous une pression d'oxygène de 100 MPa.

Les spectres de diffraction des neutrons ont été obtenus à température ambiante à l'aide du diffractomètre H.R.P.D. (High Resolution Powder



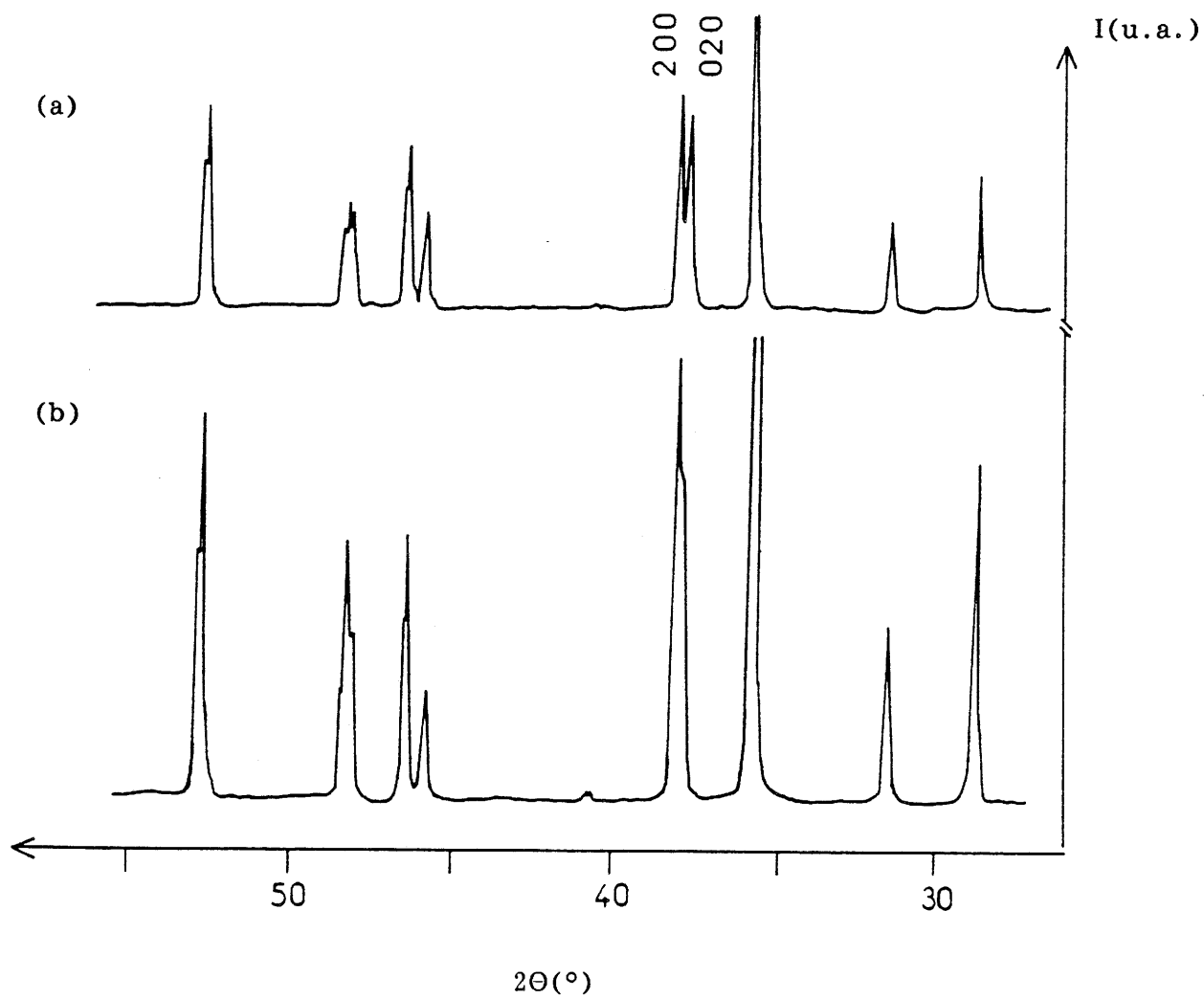
-Figure 13-

Evolution de la distorsion orthorhombique $e = \frac{(a - b)}{(a + b)}$ en fonction de la pression d'oxygène P_{O_2} .



-Figure 14-

Evolution des paramètres de maille de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction de la pression d'oxygène P_{O_2} .



-Figure 15-

Modification des spectres de diffraction des rayons X en fonction de la pression d'oxygène P_{O_2} .

(a) $p_{O_2} = 2 \cdot 10^4$ Pa (atmosphère = air).

(b) $P_{O_2} = 1 \cdot 10^8$ Pa.

Diffraction) du "Rutherford Appleton Laboratory" (Grande Bretagne) en utilisant le générateur de neutrons ISIS. Cet appareil est constitué d'un synchrotron de 800 MeV qui envoie un faisceau de protons sur une cible d'uranium refroidie (source à spallation) fournissant alors un rayonnement de neutrons de haute énergie. Des éléments modérateurs absorbent ces neutrons pour en réémettre d'autres à des énergies plus basses ($\lambda_{\text{moyen}} \approx 2,5 \text{ \AA}$).

Le spectromètre assure l'acquisition à un angle de diffraction donné des réflexions de Bragg définies en fonction du temps que mettent les neutrons pour parcourir le trajet entre leur source, l'échantillon et le détecteur, conduisant à appeler cette technique: *en temps de vol*. La relation entre le temps de vol t et la distance réticulaire d est obtenue en combinant les relations de Bragg et de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p_n} = \frac{h}{m_n \cdot v_n} = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta),$$

avec $p_n = m_n \cdot v_n$, la quantité de mouvement du neutron n considéré.

Le neutron parcourant une longueur totale L entre la source et le détecteur en un temps t , nous avons:

$$t = 2 \cdot d \cdot L \cdot \frac{m_n}{h} \cdot \sin(\theta).$$

Il y a donc pour une valeur de θ donnée une relation entre d et t .

La longueur du parcours des neutrons est de l'ordre de 100 m, alors que la source à spallation est longue de 5 cm. L'incertitude sur l'énergie des neutrons est proportionnelle au rapport de ces deux longueurs, de sorte que la résolution de l'appareil ($\frac{\Delta d}{d}$) est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4}$.

Les spectres expérimentaux collectés sont ensuite normalisés par soustraction du spectre "blanc" du faisceau des neutrons non diffusés. Après conversion des valeurs de temps de vol en distances réticulaires, les spectres *nombre d'évènements (de neutrons) = f(d)* sont dépouillés à l'aide de la méthode de Rietveld [63].

A la différence des méthodes classiques basées sur l'extraction des facteurs de structure pris pic à pic sur les spectres expérimentaux et dont la qualité dépend des recouvrements des raies de diffraction; cette méthode utilise un affinement par moindres-carrés de la totalité du spectre.

Les résultats des affinements suivant le groupe d'espace Bmab retenu sont présentés au tableau IV. Tous les taux d'occupation des sites ont été fixés à 1, ce qui correspond au composé stoechiométrique La_2CuO_4 . Le facteur d'échelle, les paramètres de maille et les positions atomiques ont été affinés dans un premier temps en affectant à chaque atome un facteur d'agitation thermique isotrope. Ensuite des facteurs d'agitation thermique anisotropes sont introduits et toutes les variables (33) sont libérées dans le but de s'assurer que l'hypothèse structurale est cohérente. Ceci conduit à un critère de convergence χ^2 de 1,03 pour l'échantillon normal et de 1,98 pour l'échantillon supraconducteur. Cette différence suggère que ce dernier est moins bien décrit par le modèle structural classique proposé par Von B. Grande et al. [10] (Fig. 16a) dont les données sont présentées au tableau II.

Les cartes de Fourier-différence sont ensuite calculées afin de déterminer la localisation des résidus de densité électronique plan par plan suivant l'axe c. Pour les deux échantillons (normal et supraconducteur), des résidus électroniques subsistent en positions $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ avec $z = 0,14$ et $0,36$ ce qui correspondrait à la projection suivant c de l'environnement oxygéné équatorial ($\text{O}_1: \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$) du cuivre au niveau des couches de lanthane ($z = 0,14$ et $0,36$).

Deux hypothèses structurales ont alors été testées.

L'une proposée par C. Chaillout et al. [64,65], suppose la présence d'un site interstitiel O_4 en $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,24)$ qui, lorsqu'il est occupé par un atome d'oxygène, écarte les atomes O_1 les plus proches de leurs positions normales

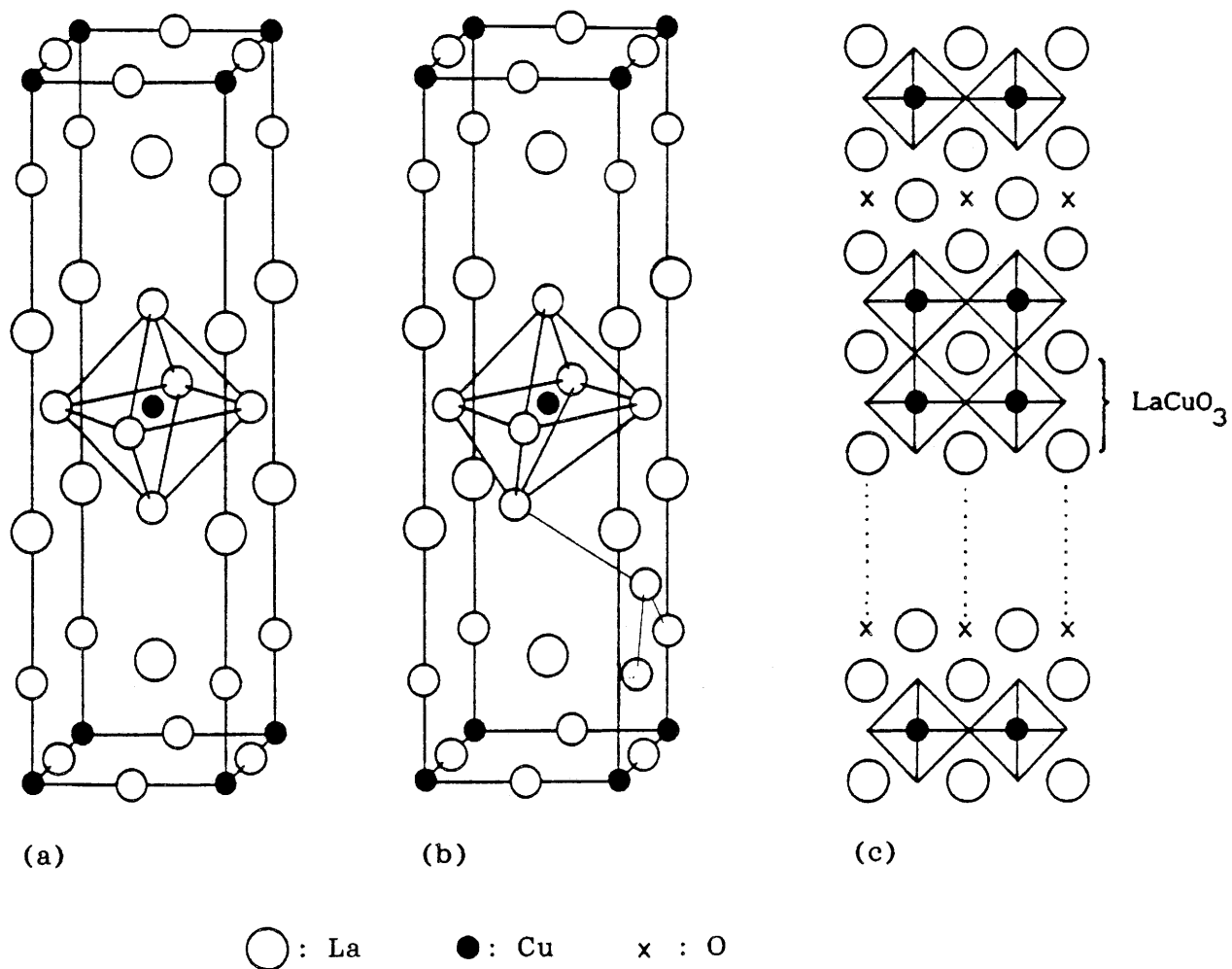
-Tableau IV-

	La ₂ CuO ₄	La ₂ CuO _{4+δ} (P _{O₂} = 100 MPa)
critères de convergence:		
χ^2	1,03	1,98
R _I	6,9	5,6
R _P	2,9	5,8
R _{WP}	3,6	6,8
paramètres de maille:		
a (Å)	5,35050(5)	5,35173(4)
b (Å)	5,39430(4)	5,38234(4)
c (Å)	13,14743(9)	13,16177(9)
V (Å ³)	379,464(9)	379,12(1)
facteur d'échelle:		
	0,0925(4)	0,4141(2)
positions atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotropes:		
La : (8f)		
y La	0,0065(4)	0,00524(3)
z La	0,36223(8)	0,36133(7)
B ₁₁ (Å ²)	0,45(5)	0,44(4)
B ₂₂ (Å ²)	0,71(6)	0,80(4)
B ₃₃ (Å ²)	0,15(5)	0,37(4)
B ₂₃ (Å ²)	0,10(10)	-0,12(7)
Cu : (4a)		
B ₁₁ (Å ²)	0,01(7)	0,26(5)
B ₂₂ (Å ²)	0,23(7)	0,71(6)
B ₃₃ (Å ²)	1,07(10)	0,65(8)
B ₂₃ (Å ²)	0,12(7)	0,10(12)

-Tableau IV (suite)-

$O_1 : (8e)$		
$x = y$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
$z O_1$	0,00612(3)	0,0046(3)
$B_{11} (\text{Å}^2)$	0,30(7)	0,45(5)
$B_{22} (\text{Å}^2)$	0,68(7)	0,71(5)
$B_{33} (\text{Å}^2)$	1,04(11)	1,71(9)
$B_{23} (\text{Å}^2)$	0,16(6)	-0,24(4)
$O_2 : (8f)$		
$y O_2$	-0,0312(5)	-0,0249(4)
$z O_2$	0,1822(1)	0,1829(1)
$B_{11} (\text{Å}^2)$	1,50(7)	1,82(5)
$B_{22} (\text{Å}^2)$	1,5(1)	2,26(7)
$B_{33} (\text{Å}^2)$	0,36(9)	0,88(7)
$B_{23} (\text{Å}^2)$	-0,3(1)	0,1(1)
distances et angles caractérisant l'octaèdre (CuO_6):		
$\text{Cu-O}_1 (\text{Å})$	1,903	1,899
$\text{Cu-O}_2 (\text{Å})$	2,401	2,412
$\alpha(O_1\text{-Cu-O}_2) (^\circ)$	89,45	89,40
$\alpha(Oz\text{-Cu-O}_1) (^\circ)$	3,45	2,57
$\alpha(Oz\text{-Cu-O}_2) (^\circ)$	4,00	3,17

Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur la dernière décimale.



-Figure 16-

- (a) Modèle structural de Von B. Grande et al. [10],
 (b) Modèle structural de C. Chaillout et al. [65],
 (c) Représentation schématique d'intercroissances de couches LaCuO_3
 dans la phase La_2CuO_4 .

N.B.: les deux modèles sont représentés dans une maille quadratique ($a = b$)
 qui ne tient pas compte de la distorsion orthorhombique.

(0, -0,05, 0,18) en des positions particulières (0,03, 0,10, 0,18) (Fig. 16b).

L'autre postule l'existence de défauts d'intercroissance des couches de LaCuO_3 (Fig. 16c), phénomène s'apparentant à celui qui conduit aux phases de S.N. Ruddlesden et P. Popper [66,67] $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_2$) et $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{SrO}(\text{SrTiO}_3)_3$). L'agitation thermique importante ($T_{\text{expérience}} = 293 \text{ K}$) n'a pas permis de privilégier une hypothèse par rapport à l'autre bien que toutes les deux conduisent à une nette amélioration des critères de convergence pour les deux échantillons. Un tel résultat n'est pas anormal puisque l'introduction de variables supplémentaires (positions atomiques) ne fait qu'augmenter les possibilités d'affinement de la structure sans pour autant correspondre nécessairement à une réalité expérimentale.

En conséquence les résultats présentés au tableau IV, bien que n'apportant aucune précision sur la stoechiométrie en oxygène des échantillons, permettent néanmoins de visualiser les modifications des positions atomiques engendrées par un traitement sous une pression d'oxygène de 100 MPa. Le paramètre b diminue tandis que c augmente légèrement de sorte que le volume de la maille reste pratiquement inchangé ($\Delta V/V \approx -0,1 \%$). La décroissance de la distorsion orthorhombique s'accompagne d'une tendance pour les octaèdres (CuO_6) à s'aligner suivant l'axe c comme dans La_2CuO_4 de structure quadratique (variété haute température).

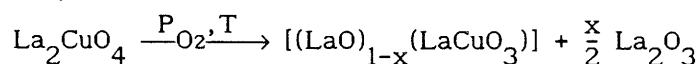
II.6.2.1.3 / Etude par microscopie électronique de haute résolution.

Ces mêmes échantillons ont ensuite été étudiés en microscopie électronique de haute résolution en collaboration avec M. Hervieu [68].

En diffraction électronique, ils apparaissent tous les deux mâclés. Le groupe d'espace B est confirmé pour l'échantillon normal tandis que de nombreux

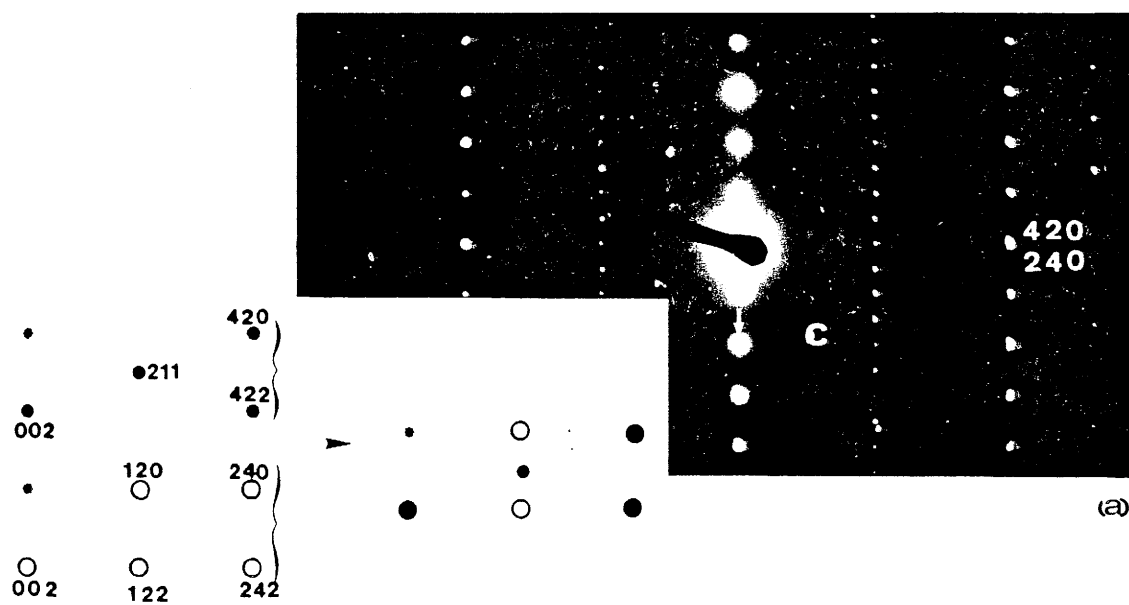
défauts rendent l'analyse de l'échantillon supraconducteur plus difficile comme l'attestent les clichés de la figure 17.

Des trainées de diffusion observées pour cet échantillon pourraient être l'image d'un gradient de composition en oxygène. Des cristaux et des parties de cristaux présentent le groupe d'espace F. Sur quelques clichés, la faible intensité de certaines taches de diffraction caractéristiques du groupe d'espace B suggère une superposition possible de réseaux de paramètres voisins ayant des groupes d'espace différents (B et F) (Fig. 18). La disposition des taches en arc de cercle, sur d'autres clichés, conduit à supposer un glissement possible des plans les uns par rapport aux autres. L'existence de paramètres du réseau réciproque, dans certaines zones de cristaux, correspondant à ceux de La_2O_3 pourrait se justifier par une décomposition partielle de La_2CuO_4 sous l'effet de la pression d'oxygène selon l'équation:

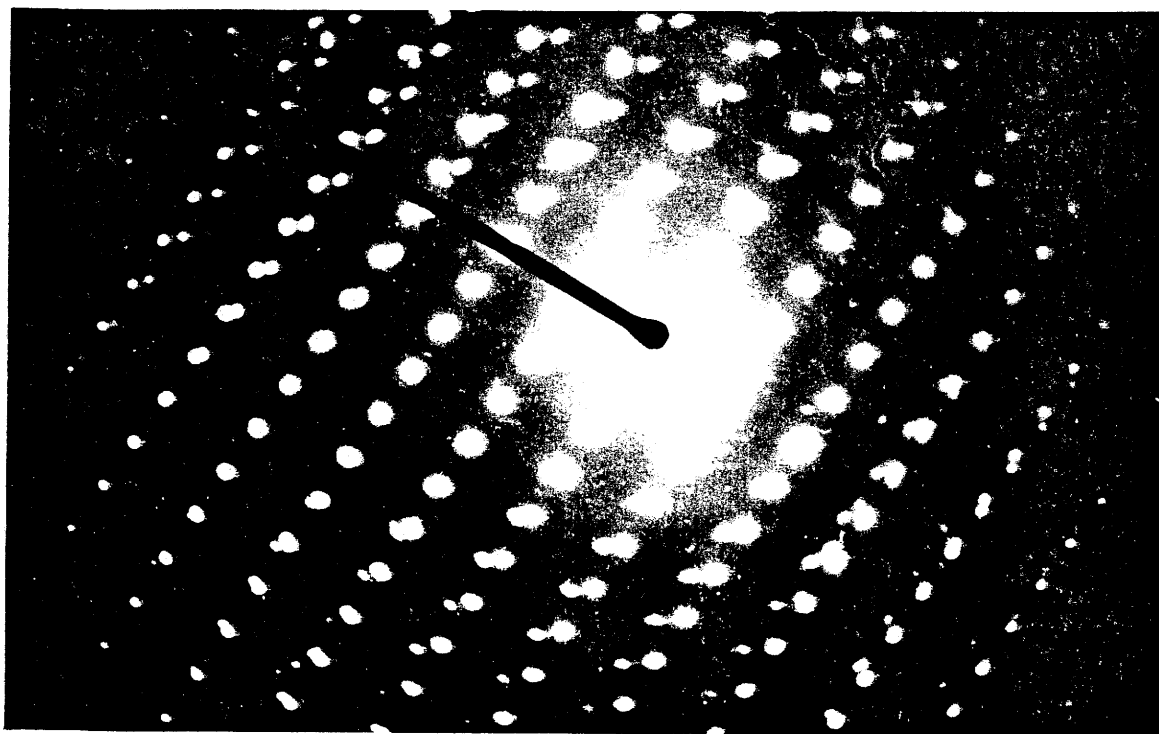


II.6.2.2 / Conductivité électrique.

Quelque soit la pression d'oxygène (P_{O_2}), les mesures de résistance en fonction de la température dénotent pour tous les échantillons étudiés une transition vers un état supraconducteur (Fig. 19). Pour une même phase de départ (A ou B), la température de transition est identique et indépendante de la pression d'oxygène alors que la valeur de la résistance à des températures supérieures à T_{cr} décroît avec l'augmentation de cette pression [62]. En revanche, la température de transition diffère entre les échantillons issus de A et ceux issus de B ce qui souligne l'importance de la préparation du matériau initial. L'accroissement de la pression d'oxygène entraîne une diminution de la résistivité normalisée à 275 K dans un domaine de températures



(b)

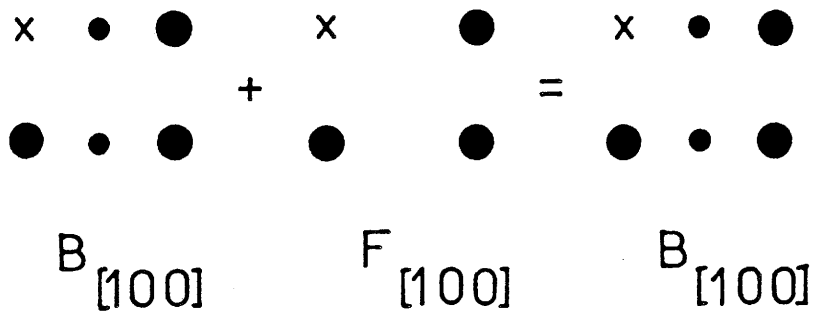


-Figure 17-

Clichés de diffraction électronique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ traité sous 100 MPa de pression d'oxygène.

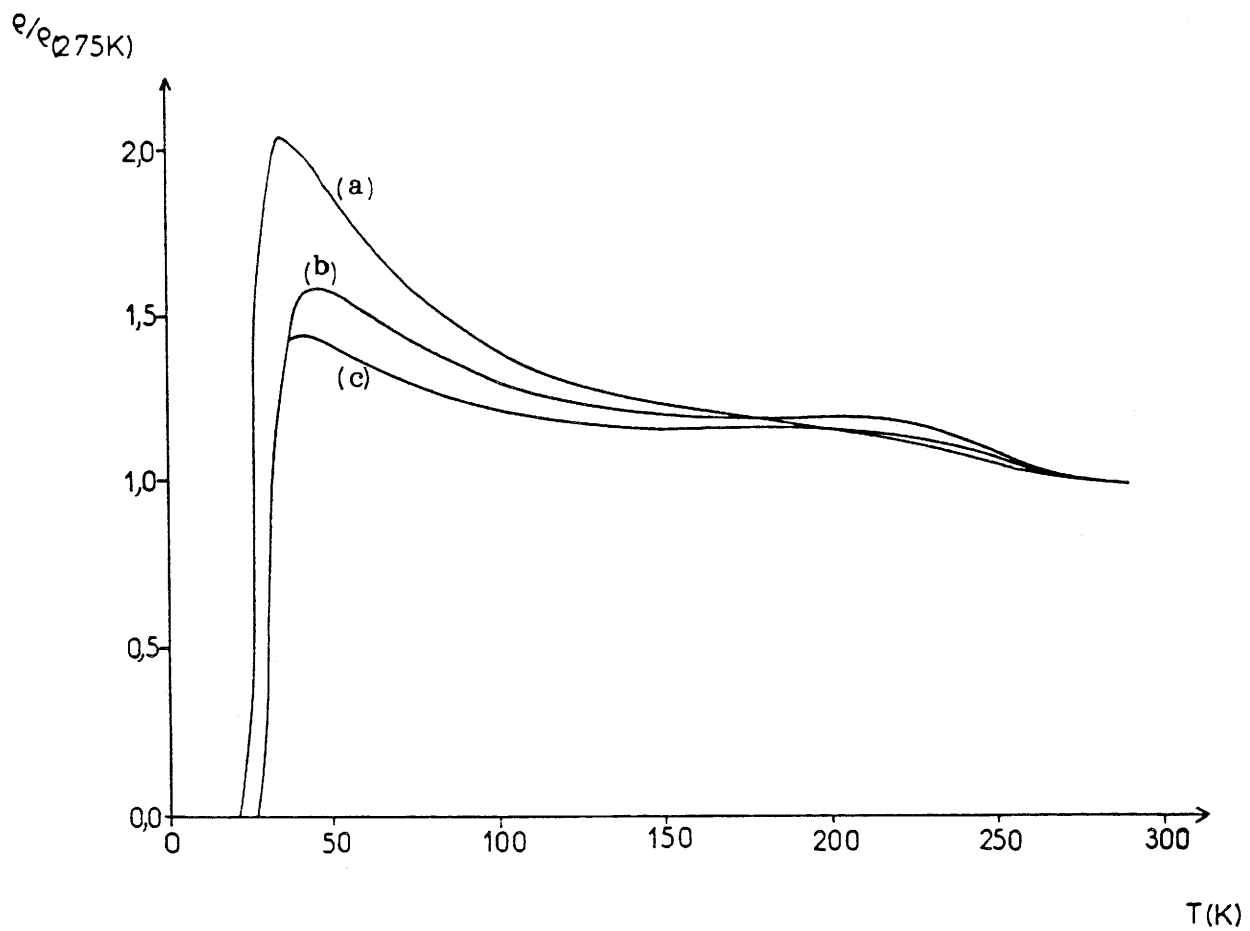
(a) Domaines maclés. Le schéma illustre l'indexation (groupe A) des deux domaines et leur superposition.

(b) Cliché typique $[1\bar{1}0]$: rotation des feuillets par rapport à l'axe $[1\bar{1}0]$.



-Figure 18-

Schéma illustrant la superposition possible de zones ayant des groupes d'espace différents suivant [100], selon M. Hervieu [68].



-Figure 19-

Variations des résistivités normalisées à 275 K en fonction de la température pour deux échantillons de départ A et B traités à différentes pressions d'oxygène:

- (a) issu de A, $P_{O_2} = 25$ MPa,
- (b) issu de B, $P_{O_2} = 50$ MPa,
- (c) issu de B, $P_{O_2} = 75$ MPa.

résistance maximale avant la transition) (Fig. 20).

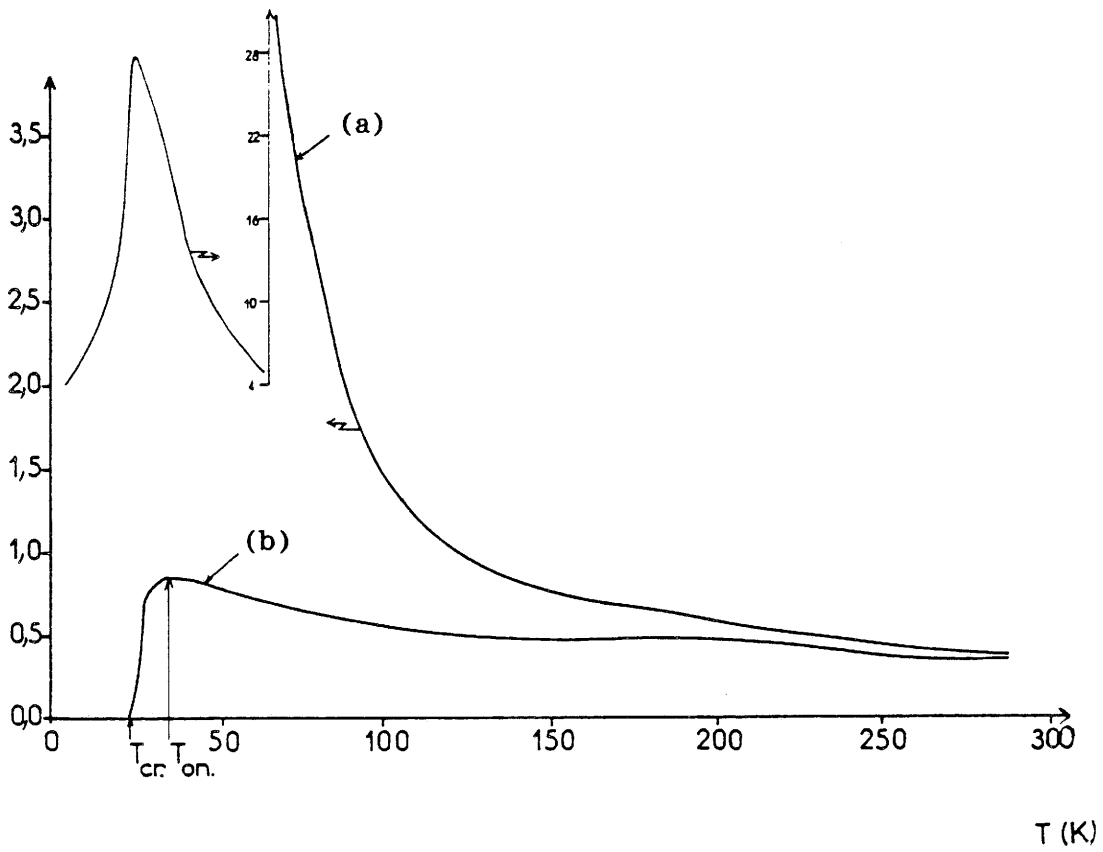
II.6.2.3 / Etude magnétique.

La mesure de la susceptibilité magnétique sous un champ magnétique de 100 Oersted (Oe) entre 4,2 et 50 K montre que le signal diamagnétique des échantillons augmente avec la pression d'oxygène (Fig. 21). Le *volume supraconducteur* calculé sur la base d'une densité égale à la densité cristallographique théorique ($7,052 \text{ g.cm}^{-3}$) et exprimé en pourcentage à partir de $\frac{-1}{4\pi}$ reste inférieur à 1 %. La détermination réelle de ce volume demanderait la connaissance de la compacité de la poudre. En outre la comparaison des résultats avec des mesures réalisées avec un autre dispositif exige un étalonnage précis du champ magnétique appliqué.

II.6.2.4 / Etude thermogravimétrique.

Pour un échantillon de La_2CuO_4 initialement stoechiométrique traité sous 50 MPa d'oxygène, l'analyse thermogravimétrique indique un accroissement de 0,3 %_{massique} en oxygène (Fig. 22), conduisant ainsi à la composition moyenne $\text{La}_2\text{CuO}_{4,07 \pm 0,01}$ et à un degré d'oxydation moyen du cuivre de 2,14 (si l'oxygène est uniquement divalent).

Nous observons sur les thermogrammes une variation de la température de décomposition de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ selon l'échantillon ($T_{\delta=0} \approx 900 \text{ K}$, $T_{\delta=0,07} \approx 1000 \text{ K}$). Ce phénomène pourrait être attribué soit à une légère variation de la pression partielle d'hydrogène dans le mélange (H_2 , Ar) utilisé pour la réduction, soit à un accroissement de l'énergie réticulaire

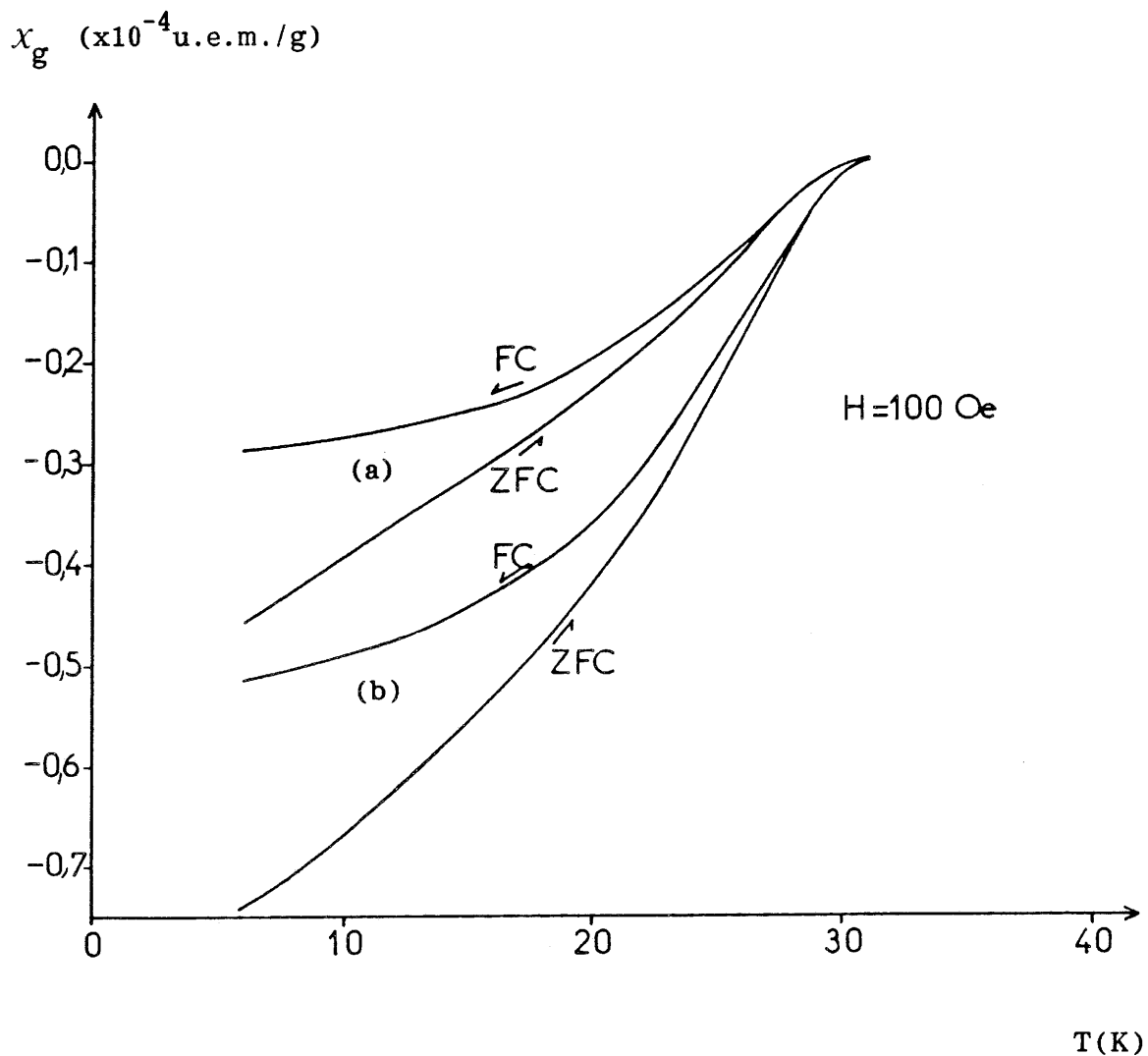
R (Ω)

-Figure 20-

Evolution de la résistance en fonction de la température pour:

(a) un échantillon de départ synthétisé à l'air,

(b) le même après un traitement sous 100 MPa d'oxygène.



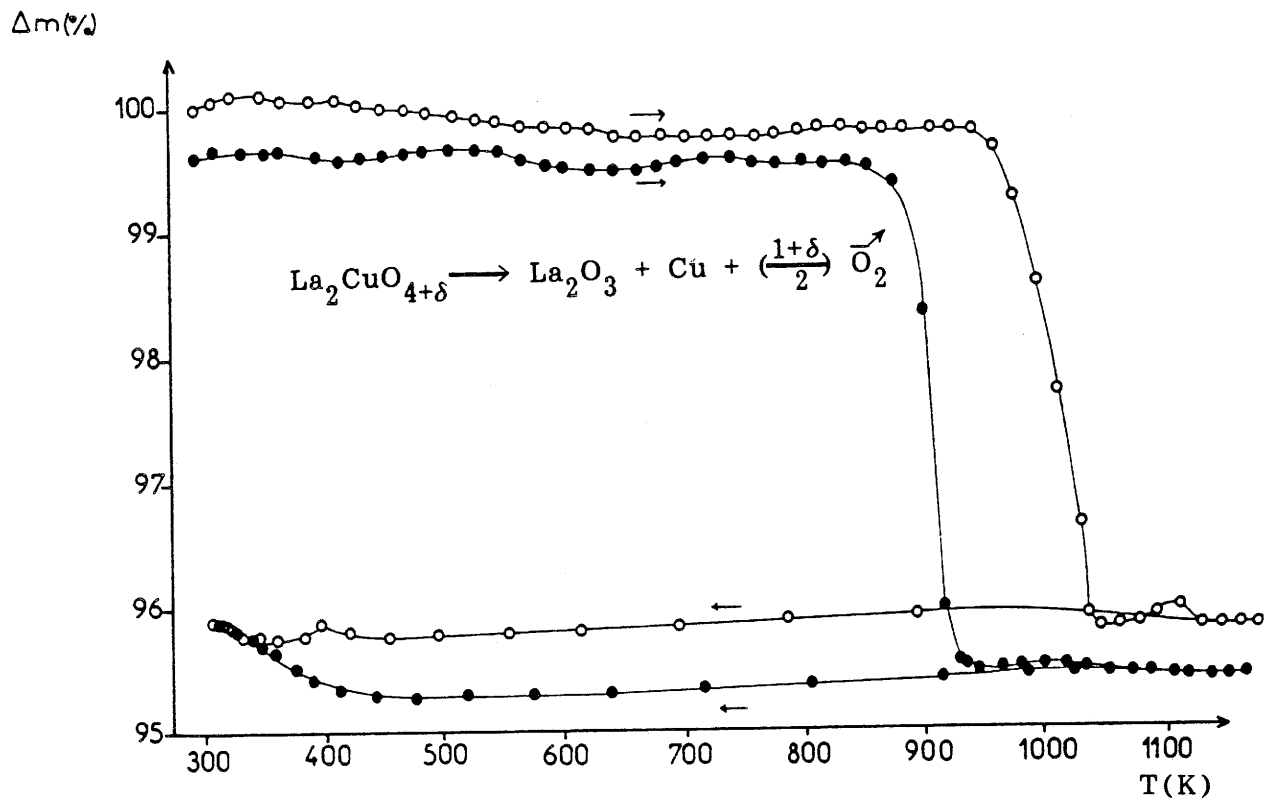
-Figure 21-

Evolution du diamagnétisme de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction de la température pour un champ appliqué de 100 Oe.

(a) $P_{\text{O}_2} = 50$ MPa, (b) $P_{\text{O}_2} = 150$ MPa,

FC = refroidissement à $H = 100$ Oe,

ZFC = refroidissement à $H = 0$ Oe.



-Figure 22-

Thermogrammes réalisés sous un mélange gazeux de 10 % H_2 et 90 % Ar.

La_2CuO_4 -cercles pleins-

$La_2CuO_{4+\delta}$ ($P_{O_2} = 100$ MPa) -cercles vides-

II.6.2.5 / Etude de la densité.

La densité mesurée pour un même matériau augmente de 1,5 % en passant de 6,85 à 6,95 g.cm⁻³ après un traitement sous 50 MPa d'oxygène. Cette variation correspondrait à une composition finale voisine de La₂CuO_{4,36} si nous supposons que 6,85 g.cm⁻³ correspond à la densité de La₂CuO₄ (valeur théorique = 7,052 g.cm⁻³). Une telle variation, en désaccord avec les résultats des analyses thermogravimétriques, suggère que ce résultat ne peut être que relatif.

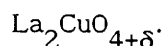
II.6.3 / Conclusions partielles.

Le rôle du traitement sous pression d'oxygène est donc de transformer les échantillons de La₂CuO₄ initialement semi-conducteur en La₂CuO₄ supraconducteur. La température critique T_{cr} est indépendante de la pression d'oxygène mise en oeuvre. Le *volume supraconducteur* augmente avec la pression d'oxygène. Le gain en oxygène reste très faible et ne permet pas de préciser la nature et la position des atomes supplémentaires.

Pour tenter d'atteindre un enrichissement en oxygène plus important de La₂CuO₄, une méthode de synthèse en milieu solide à été employée.

II.7 / TRAITEMENTS SOUS TRES HAUTES PRESSIONS D'OXYGENE EN PHASE SOLIDE.

La valeur de la pression d'oxygène joue un rôle primordial sur l'évolution de la distorsion structurale et du volume supraconducteur de



Selon l'hypothèse formulée par J.D. Jorgensen et al. [12], $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ est en fait un mélange de La_2CuO_4 et $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta'}$ ($\delta' > \delta$).

Afin d'atteindre des valeurs de δ les plus élevées possibles nous avons étendu le domaine de pressions d'oxygène utilisées.

Pour obtenir de plus grandes valeurs de la pression d'oxygène, la décomposition de l'oxydant KClO_3 en milieu solide au sein d'un dispositif de type "Belt" a été développé au laboratoire [69].

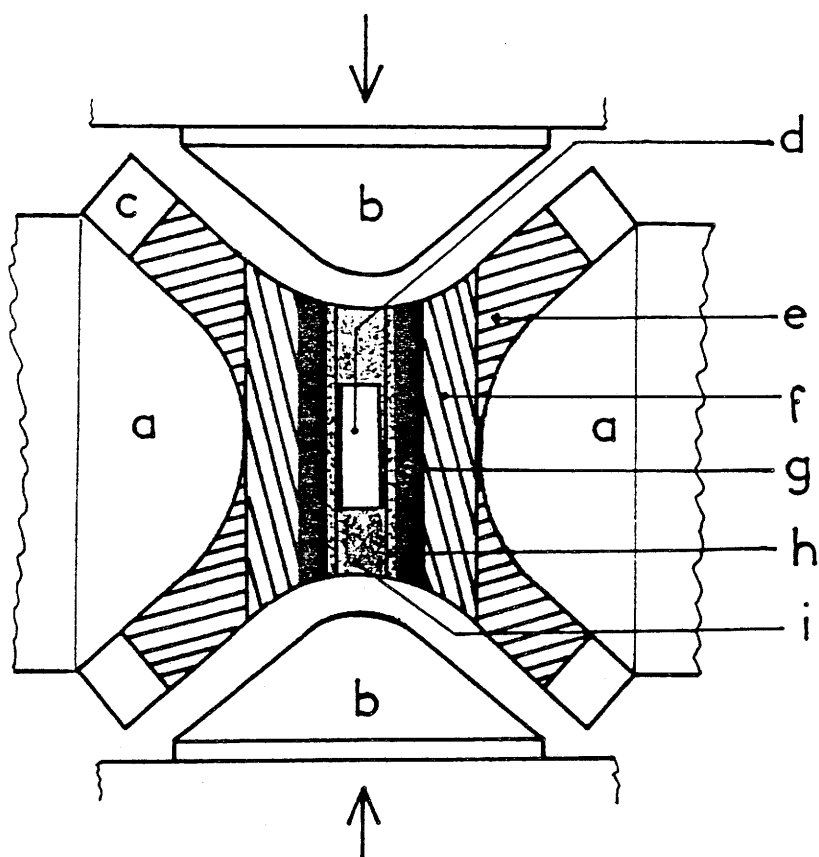
II.7.1 / L'oxydation de La_2CuO_4 en milieu solide.

Les échantillons de La_2CuO_4 , synthétisés à l'air selon le procédé décrit précédemment, ont été chauffés en milieu solide à 1073 K pendant 10 minutes en présence de KClO_3 sous des pressions mécaniques allant de 1,6 à 2,0 GPa. Une trempe en température achève le traitement. Le montage expérimental est donné à la figure 23.

Les matériaux obtenus présentent un spectre de diffraction des rayons X révélant d'une part KCl (issu de la décomposition de KClO_3), et d'autre part une phase isotype de La_2CuO_4 .

Le chlorure de potassium peut être ensuite éliminé par lavage rapide à l'eau distillée des échantillons.

Des pressions de traitement supérieures à 2,0 GPa conduisent à la formation de La_2O_3 et de LaCuO_3 [70], phase de structure perovskite plus dense que La_2CuO_4 et contenant uniquement du cuivre trivalent.



-Figure 23-

Schéma de la cellule réactionnelle au sein de l'appareillage de type "Belt":

- (a) enceinte annulaire en carbure de tungstène,
- (b) pistons en carbure de tungstène,
- (c) anneaux de téflon,
- (d) capsule en or contenant le mélange de La_2CuO_4 et KClO_3 ,
- (e) et (f) pièces en pyrophyllite,
- (g) micro-four en carbone,
- (h) tube en alumine biscuitée,
- (i) bouchons d'oxyde de lanthane.

L'utilisation de très hautes pressions étant susceptible de décomposer partiellement La_2CuO_4 , il était nécessaire de s'assurer que les propriétés structurales et physiques des échantillons n'étaient pas affectées autrement qu'au travers un plus grand enrichissement en oxygène par rapport à celui obtenu sous pression gazeuse d'oxygène.

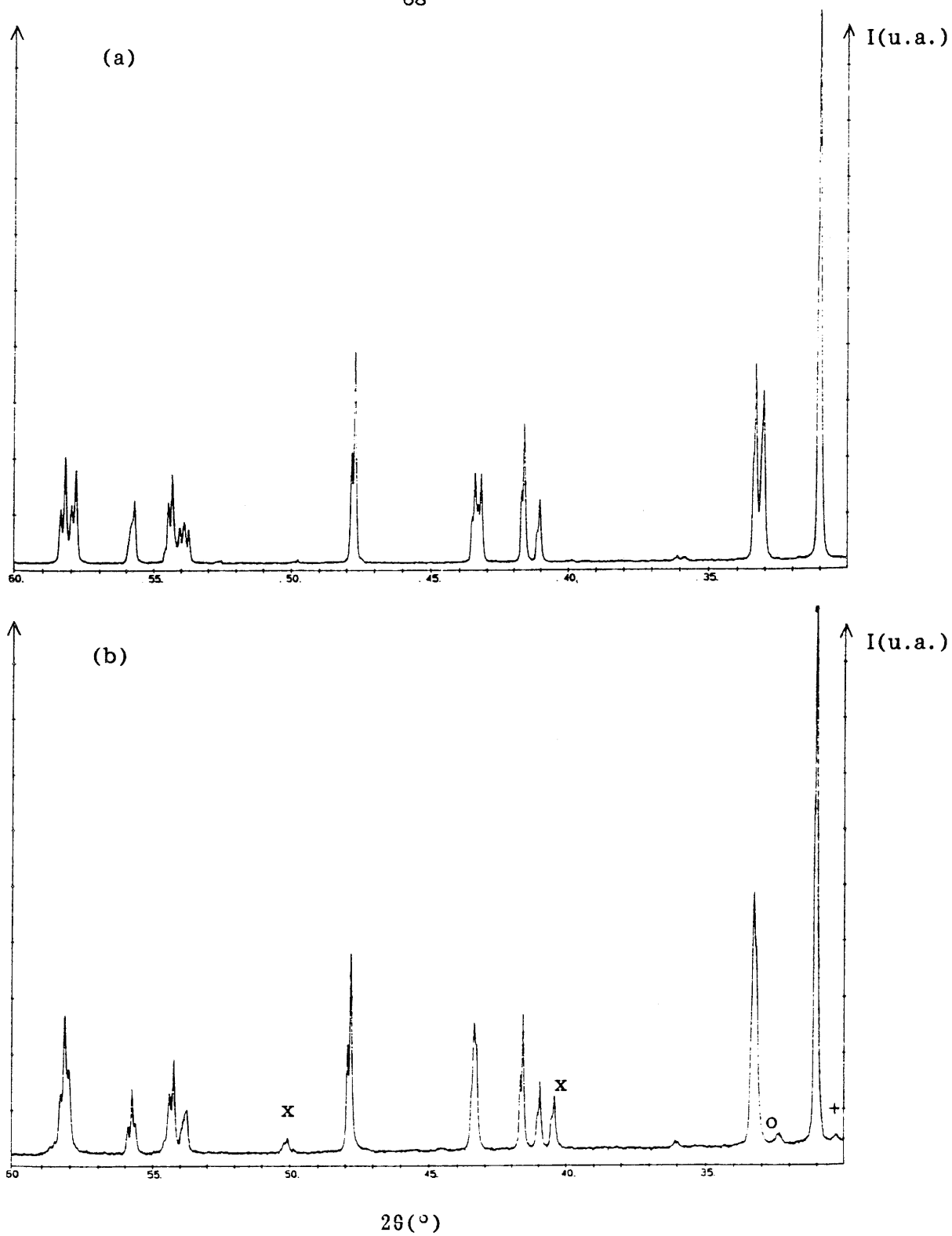
II.7.2.1 / Etude structurale et chimique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

La principale différence structurale entre un échantillon traité sous pression d'oxygène et un échantillon traité en phase solide réside en une diminution plus importante de la distorsion orthorhombique. Celle-ci est pratiquement nulle à température ambiante pour une pression de 1,6 GPa (Fig. 24).

La température de transition orthorhombique \rightarrow quadratique étant de l'ordre de 500 K pour La_2CuO_4 ($\delta = 0$), il apparaissait utile de vérifier si l'enrichissement en oxygène ($\delta > 0$) conduisait à une diminution de la température de transition orthorhombique \rightarrow quadratique ou bien si cette évolution correspondait à une transition différente.

Une étude de l'évolution structurale en fonction de la température d'un échantillon, traité en milieu solide à 1,6 GPa, a été réalisée au moyen d'une chambre de Guinier-Simon (Fig. 25). Parallèlement, une analyse thermogravimétrique a été entreprise dans le même domaine de températures afin de tenter de corréler l'évolution structurale avec la composition en oxygène de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Fig. 26).

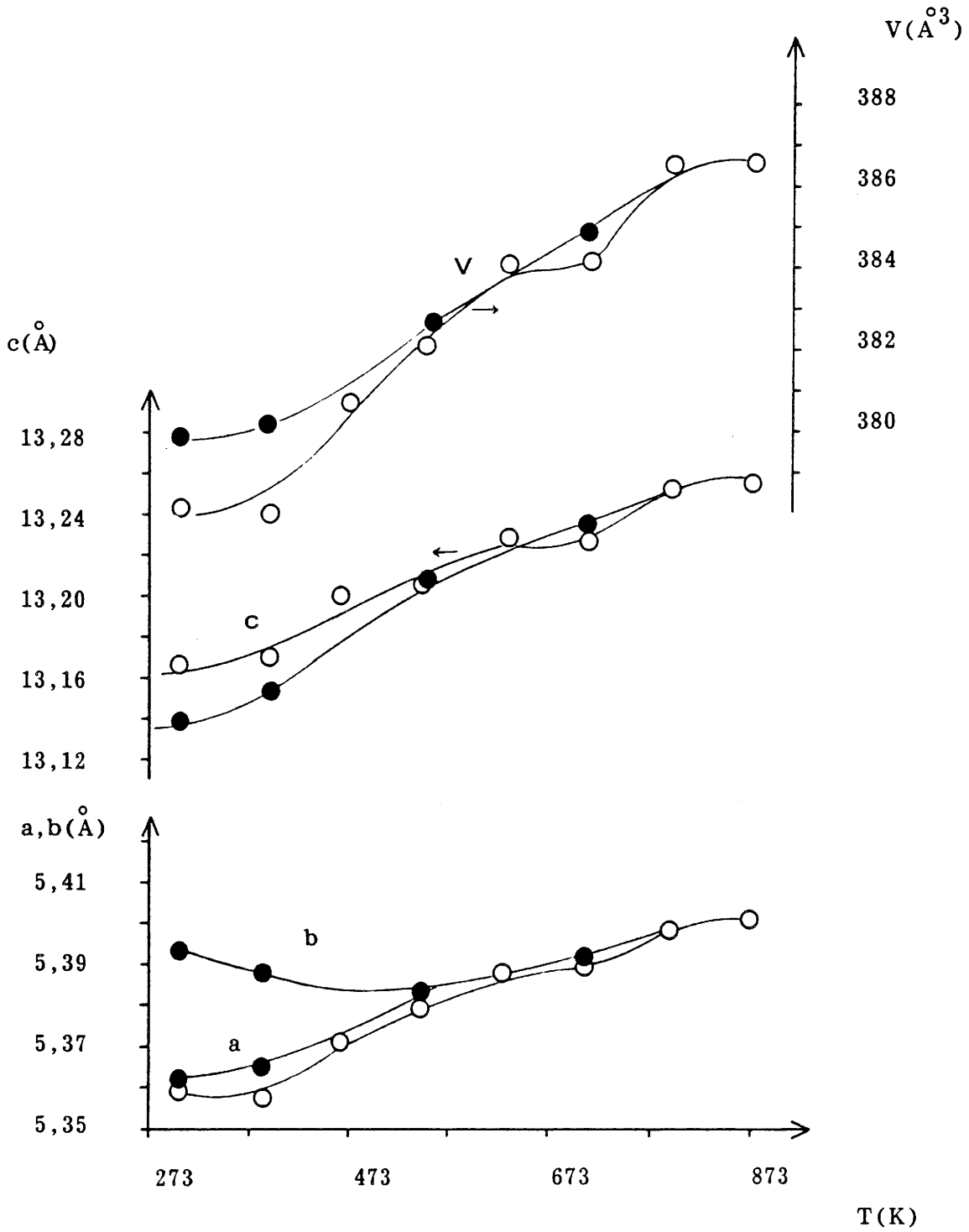
Des recuits à l'air à des températures croissantes ont en outre permis de



-Figure 24-

Spectres de diffraction X (acquis en pas à pas) de La_2CuO_4 avant (a) et après (b) traitement en présence de $KClO_3$ sous une pression de 1,6 GPa.

x: KCl , o: $LaCuO_3$, +: $La(OH)_3$

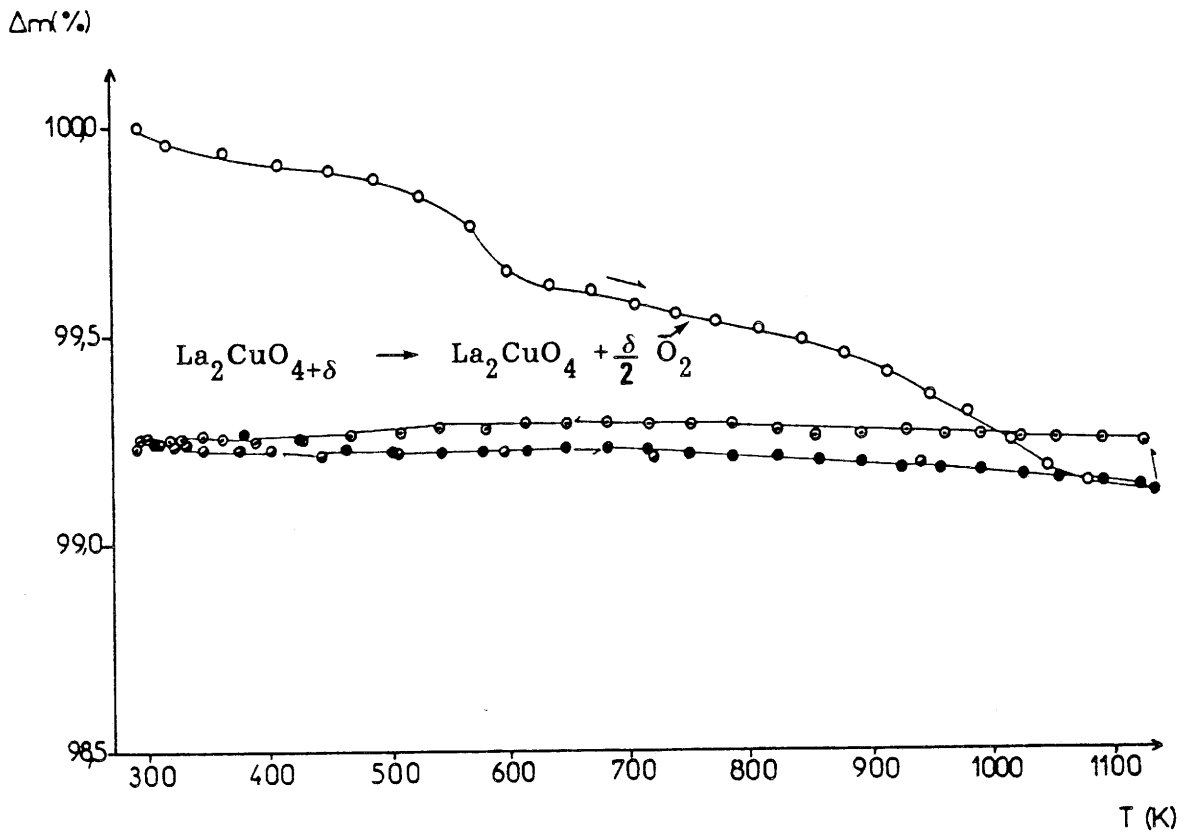


-Figure 25-

Evolution des paramètres de maille de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ traité à très haute pression sous "Belt" en fonction de la température.

Température croissante: cercles vides,

Température décroissante: cercles pleins.



-Figure 26-

Thermogramme de $La_2CuO_{4+\delta}$ traité sous "Belt" ($P = 1,6$ GPa).

- | | |
|----------------------|-------------------------|
| ○ (T croissante, Ar) | ⊙ (T décroissante, air) |
| ● (T croissante, Ar) | ◐ (T décroissante, Ar) |

ambiante pour diverses valeurs de δ (Fig. 27).

L'évolution thermique des paramètres de maille (Fig. 25) dépend de la température (agitation thermique) et de la composition en oxygène (δ) comme le montre le thermogramme représenté à la figure 26.

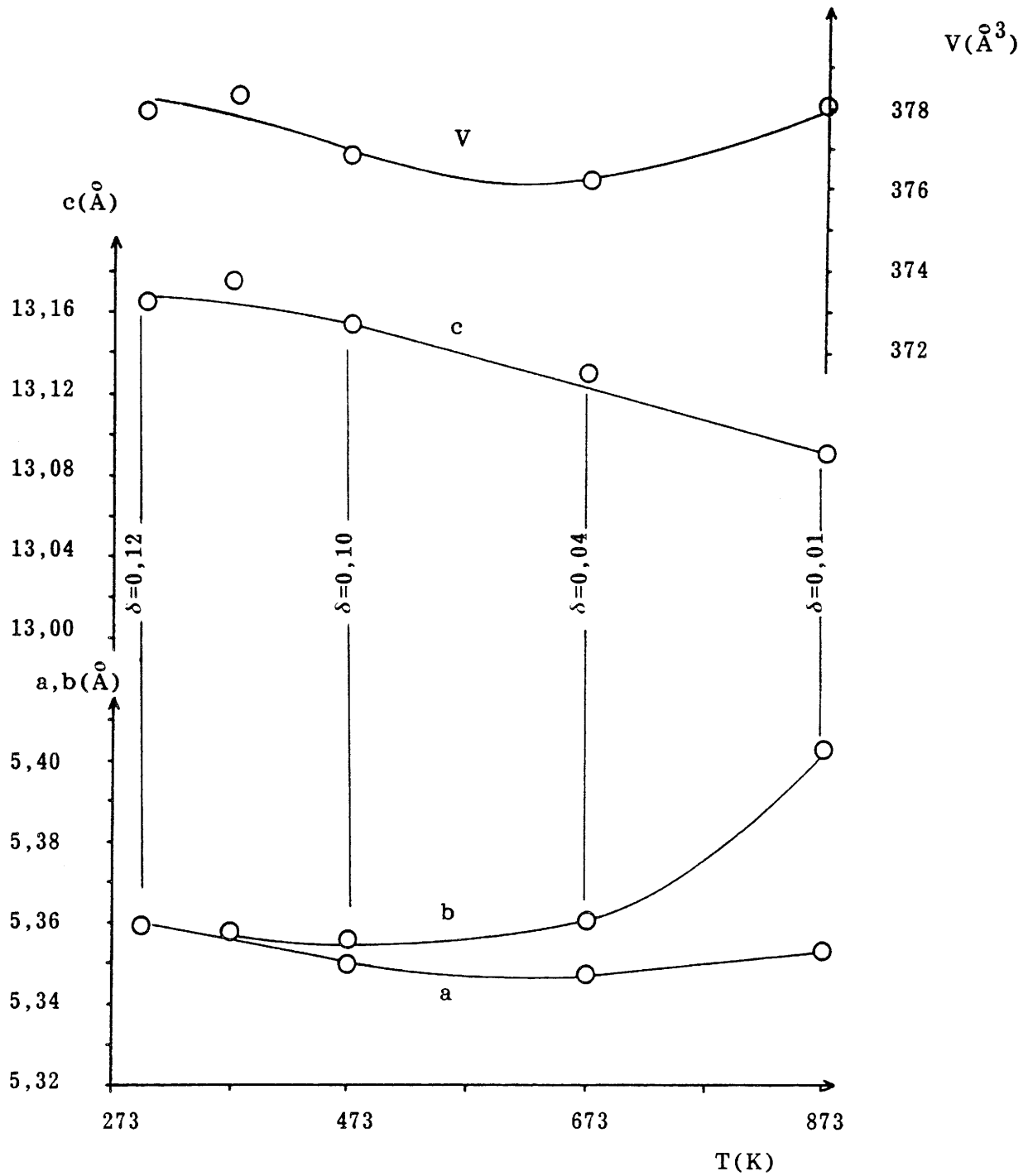
La composition moyenne de l'échantillon étudié est $\text{La}_2\text{CuO}_{4,12} \pm 0,01$. Cette valeur a été déterminée à partir du thermogramme en ne tenant pas compte de la perte de masse enregistrée à basse température ($T < 400$ K) qui pourrait être en partie liée au départ d'espèces adsorbées. La valeur de δ ainsi déterminée correspond à un degré d'oxydation moyen du cuivre de l'ordre de 2,24. Un dosage par oxydo-réduction du même échantillon a donné une valeur de $2,25 \pm 0,02$ ce qui confirme l'étude thermogravimétrique.

Un tel échantillon a un volume de maille inférieur à celui de La_2CuO_4 ($\delta = 0$) (Fig. 25). L'évolution des paramètres de maille à température croissante montre que la dilatation thermique masque l'augmentation de la distorsion orthorhombique résultant de la perte en oxygène entre la température ambiante et la température de transition orthorhombique \rightarrow quadratique (qui est de l'ordre de 500 K pour $\delta = 0$).

La variation du paramètre c en fonction de la température n'est pas monotome et suggère, comme le thermogramme, différents régimes de perte en oxygène.

Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des échantillons supraconducteurs de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ très enrichis en oxygène et présentant à température ambiante (après trempe en température) une distorsion orthorhombique pratiquement nulle.

Ces échantillons de caractéristiques identiques à ceux obtenus par J. Zhou et al. [71] à l'aide d'un traitement voisin, sont de bons candidats pour l'étude



-Figure 27-

Evolution des paramètres de maille, mesurés à température ambiante, en fonction de la température de recuit à l'air d'un échantillon de La_2CuO_4 traité sous "Belt" en présence de KClO_3 à 1,6 GPa.

Les quantités obtenues (de l'ordre de 100 mg) ne permettant pas leur étude par diffraction de neutrons, un spectre de diffraction des rayons X (anticathode de Co) a été réalisé à basse température au laboratoire en collaboration avec B. Chevalier.

L'évolution du doublet 020/200, caractérisant la distorsion orthorhombique, a été suivie de 293 à 4,2 K. Les spectres expérimentaux sont représentés à la figure 28. Le faible rapport signal/bruit ne permet cependant pas une détermination précise des distances réticulaires.

L'étude du diffractogramme révèle deux modifications.

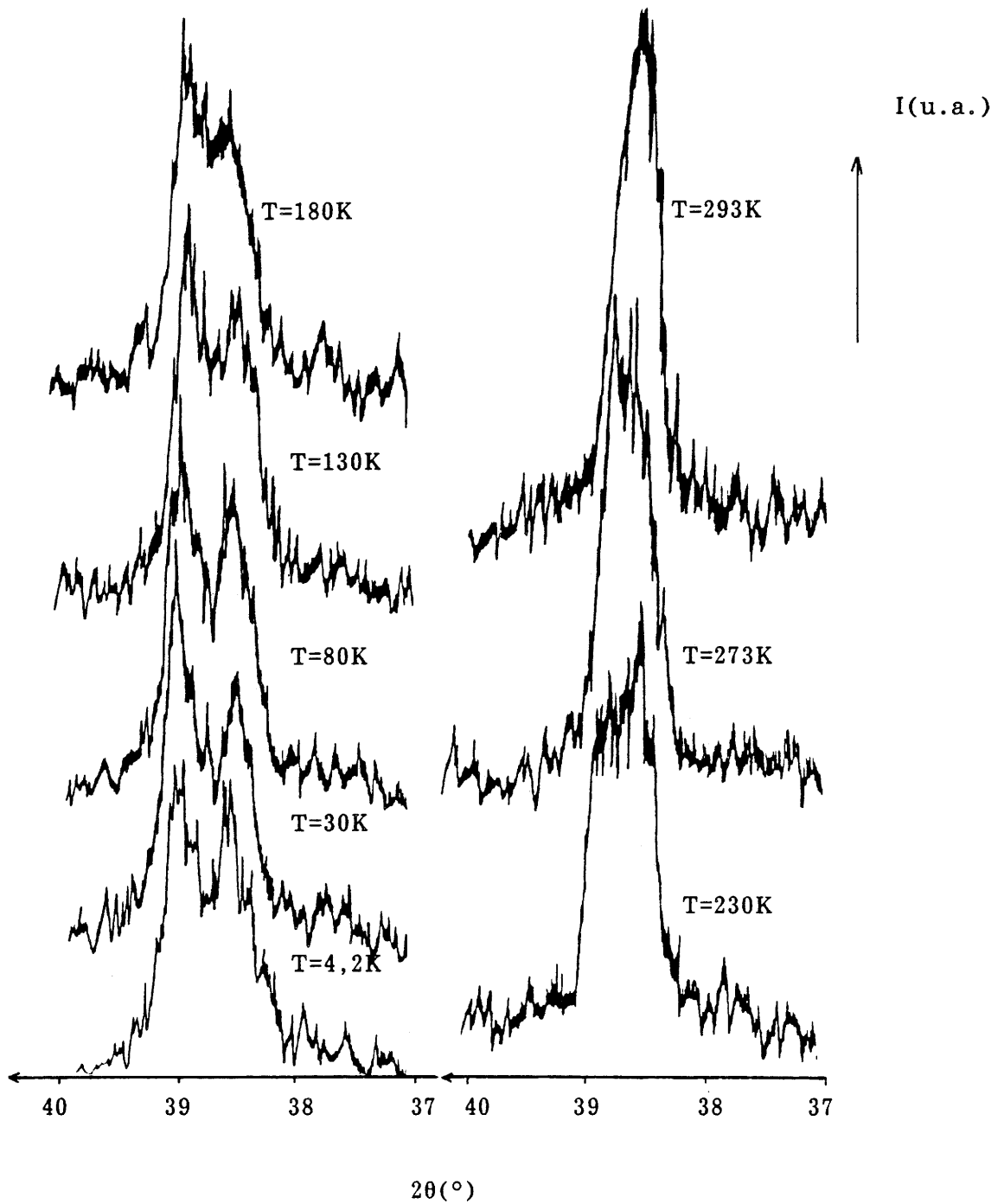
La première apparaissant entre 273 et 230 K correspond à la transition orthorhombique \rightarrow quadratique qui pour le composé stoechiométrique La_2CuO_4 se situe au dessus de la température ambiante.

La deuxième, moins nette, correspond à un élargissement assymétrique des deux raies (020 et 200). Sur la base de l'hypothèse d'un mélange de deux phases, formulée par J.D. Jorgensen et al. [12], le spectre pourrait alors s'interpréter comme étant composé de deux doublets (4 raies) appartenant respectivement à deux phases distinctes. Pour le spectre enregistré à 4,2 K, les paramètres de maille calculés sont présentés dans le tableau V.

II.7.2.2 / Mesures électriques.

Une étude de la résistivité des échantillons en fonction de la température (Fig. 29) montre que:

- (i) la température critique (= 30 K) reste identique à celle des échantillons traités sous pression gazeuse d'oxygène,
- (ii) le caractère métallique au dessus de 30 K est plus marqué que pour les



-Figure 28-

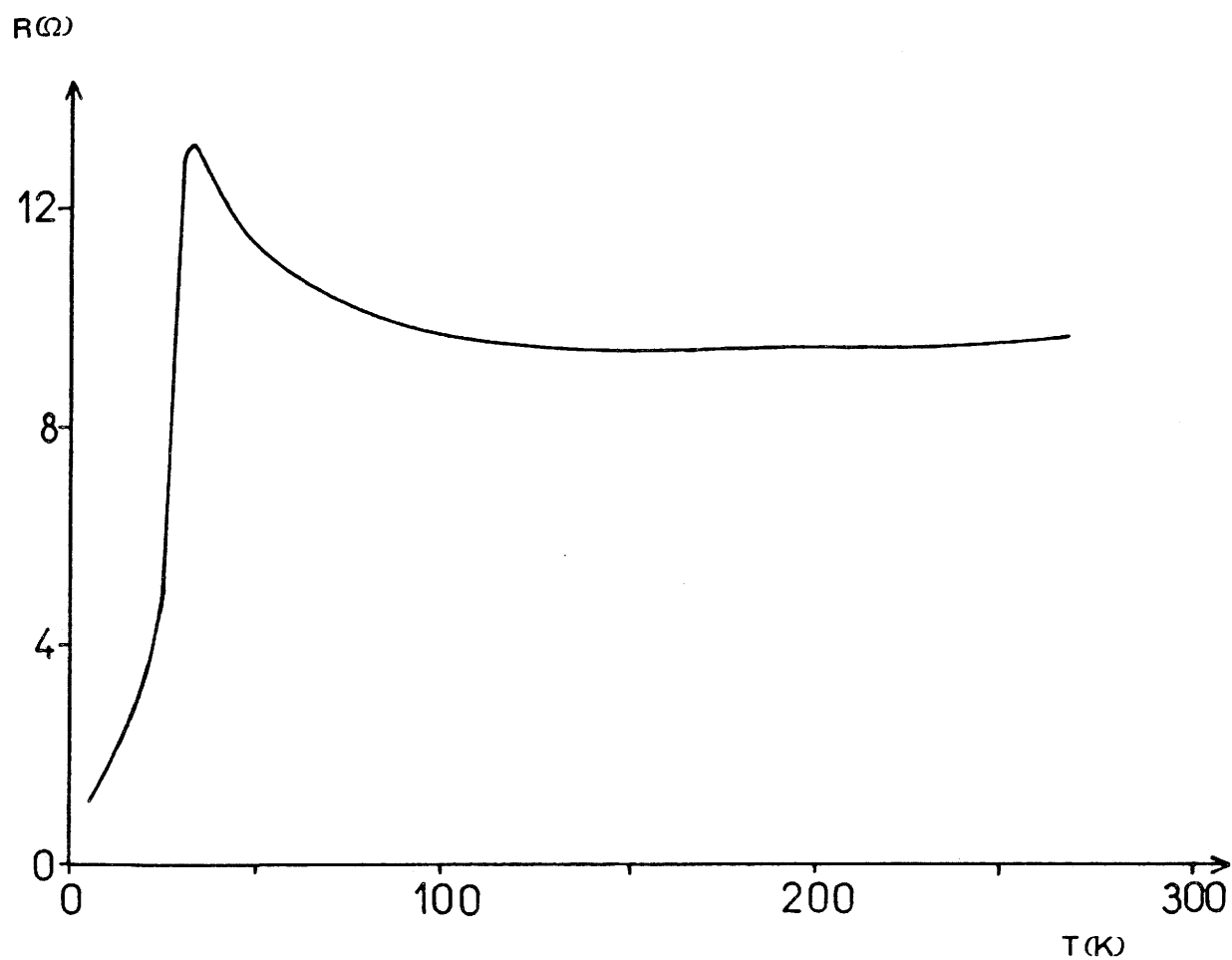
Evolution du "doublet (020/200)" de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, traité sous très haute pression ($P = 1,6 \text{ GPa}$) en présence de KClO_3 , en fonction de la température.

-Tableau V-

Comparaison des paramètres de maille a et b calculés à partir des réflexions (200) et (020) avec ceux de J.D. Jorgensen et al. [12].

	calculés		Bmab [12]	Fmmm [12]
T = 293 K				
a (Å)	5,384		5,357	5,362
b (Å)	5,384		5,403	5,389
T = 4,2 K				
a (Å)	5,355	5,370	5,3350(1)	5,3364(2)
b (Å)	5,411	5,435	5,4209(1)	5,3955(2)

Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur la dernière décimale.



-Figure 29-

Evolution de la résistance en fonction de la température de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ après traitement sous "Belt" en présence de KClO_3 ($P = 1,6 \text{ GPa}$).

gaz),

(iii) la transition résistive n'est pas totale à 4,2 K du fait probablement de la présence du KCl. L'élimination du chlorure de potassium nécessite le broyage des échantillons après traitement sous hautes pressions ce qui interdit la réalisation de mesures de conductivité électrique.

II.7.2.3 / Mesures magnétiques.

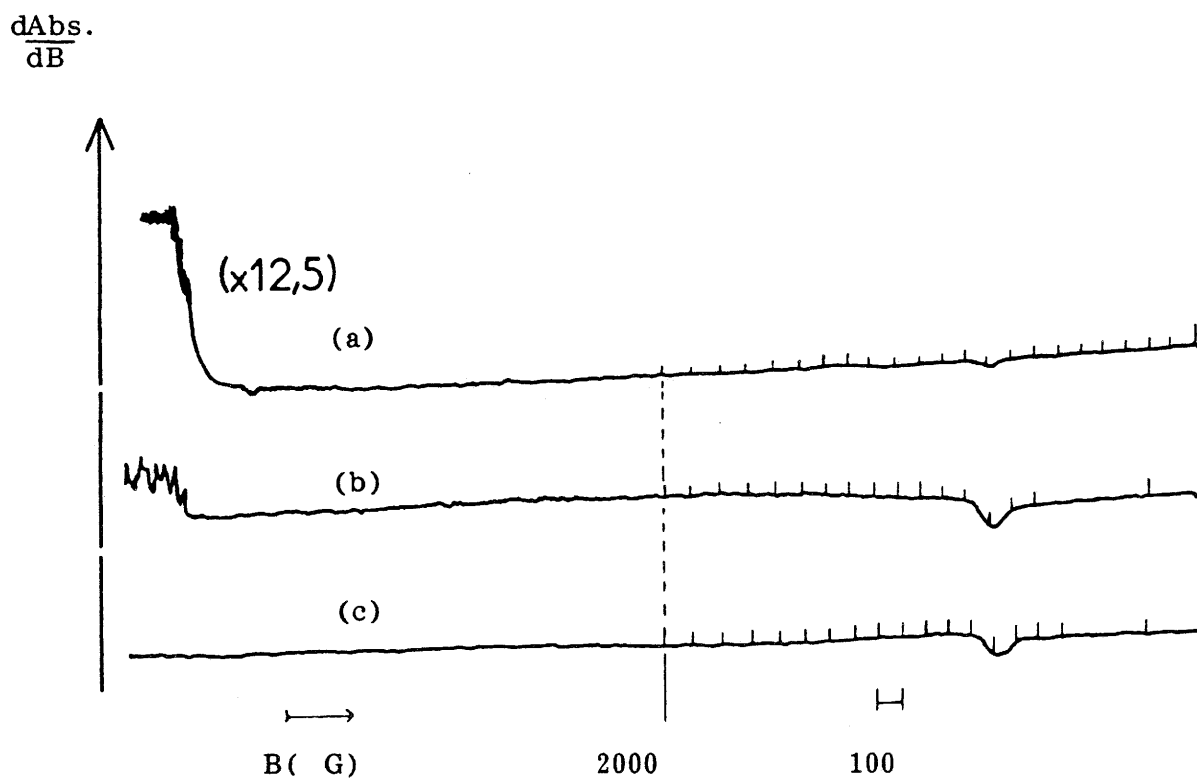
Le signal diamagnétique à 4,2 K sous un champ de 100 Oe est supérieur à celui des échantillons traités sous pression d'oxygène. La valeur du signal est de l'ordre de 10 % de $\frac{-1}{4\pi}$. Un tel résultat est confirmé par le signal RPE d'absorption à champ nul enregistré à 4,2 K (Fig. 30).

La variation de l'aimantation à 4,2 K en fonction du champ magnétique appliqué mesurée à l'aide du magnétomètre de Foner est présentée à la figure 31. L'aimantation maximale est obtenue pour un champ légèrement inférieur à 0,9 KOe définissant ainsi un champ critique expérimental H_{Cl}^* .

II.7.3 / Conclusions partielles.

L'étude de La_2CuO_4 traité sous de très hautes pressions d'oxygène (traitement sous "Belt" en présence de $KClO_3$) conduit à un matériau présentant une distorsion orthorhombique pratiquement nulle à température ambiante.

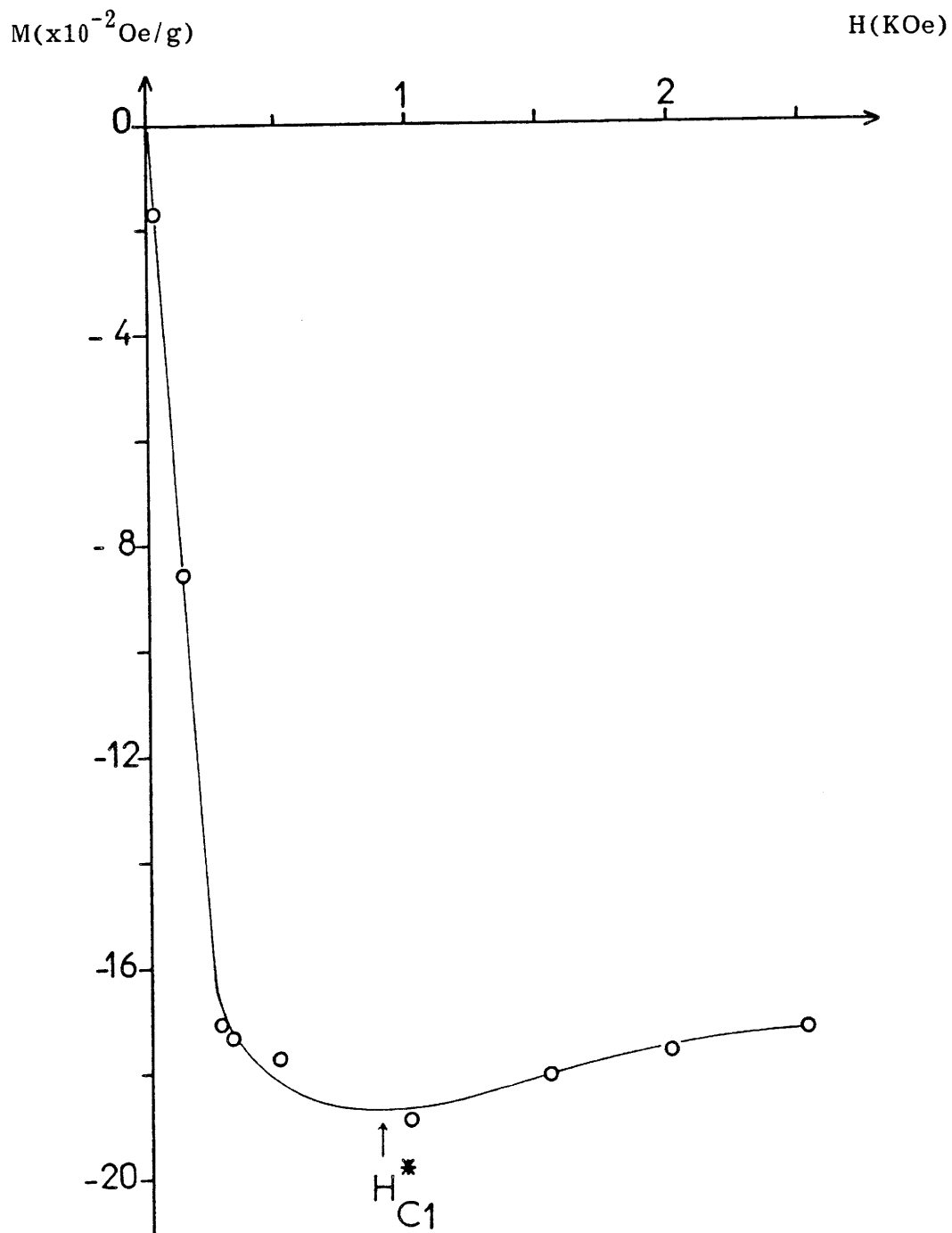
La variation des propriétés physiques avec l'augmentation de la composition en oxygène est identique à celle observée pour les échantillons traités sous pression gazeuse d'oxygène. L'étude radiocristallographique à basse température suggère l'hypothèse d'un mélange biphasé.



-Figure 30-

Spectres RPE à $T = 4,2$ K de $La_2CuO_{4+\delta}$:

- (a) traitement sous "Belt" à $P = 1,6$ GPa en présence de $KClO_3$,
- (b) $P_{O_2} = 50$ MPa,
- (c) cryostat vide.



-Figure 31-

Variation de l'aimantation (M) en fonction du champ (H) à $T = 4,2$ K de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ traité sous "Belt" en présence de KClO_3 ($P = 1,6$ GPa).

par accroissement de la pression, sans décomposer $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, ne permet pas de savoir si la supraconduction est le fait d'une seule phase ou bien d'un mélange de deux phases (La_2CuO_4 et $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$).

L'étude du rôle des éléments chimiques mis en jeu était susceptible d'apporter quelques précisions sur les mécanismes induisant la supraconduction au sein de cet oxyde.

II.8 / INFLUENCE DES PARAMETRES CHIMIQUES.

Trois aspects de la chimie de La_2CuO_4 ont été abordés. Il s'agit de la non stoechiométrie cationique, des substitutions cationiques et de la spécificité de l'oxygène en tant que gaz réagissant avec la phase La_2CuO_4 .

II.8.1 / Rôle de la non stoechiométrie cationique.

Les essais de préparation des phases de composition globale $\text{La}_{2+x}\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x > 0$ pour $\text{La}/\text{Cu} > 2$, $x < 0$ pour $\text{La}/\text{Cu} < 2$) à partir des précurseurs La_2O_3 et CuO ont été menés en utilisant le processus de synthèse mis au point pour l'élaboration de La_2CuO_4 ($T = 1273$ K, $d = 72$ heures, atmosphère: air, conteneur: nacelle d'alumine).

II.8.1.1 / Cas où le rapport La/Cu est supérieur à 2.

Après réaction nous observons par diffraction des rayons X un mélange biphasé correspondant à La_2CuO_4 et $\text{La}(\text{OH})_3$.

Aucun des échantillons biphasés traités ensuite sous pression d'oxygène

(50 MPa, 1073 K) ne présente de résistance nulle au dessus de 4,2 K bien qu'une chute brutale de celle-ci est décelée en dessous de 30 K. Les résistances à température ambiante (T_{amb}) et à la température d'onset T_{on} augmentent respectivement de 1,8 à 43,1 Ω et de 5,4 à 166,0 Ω lorsque le rapport initial La/Cu passe de 2,05 à 2,10.

II.8.1.2 / Cas où le rapport La/Cu est inférieur ou égal à 2.

Dans ce cas particulier la nacelle d'alumine dans laquelle la calcination est effectuée se colore en brun impliquant la diffusion du cuivre dans le conteneur. La température de traitement a donc été diminuée ($T \approx 1248$ K) afin d'éviter ce phénomène.

Deux types de diffractogrammes ont été mis en évidence bien que les conditions de préparation soient très voisines:

- (a) présence de deux phases, l'une isotype de La_2CuO_4 avec des intensités relatives des raies de diffraction pouvant varier, l'autre caractérisant CuO;
- (b) présence d'une phase de type La_2CuO_4 avec des intensités relatives des raies de diffraction différentes de celles de La_2CuO_4 (La/Cu = 2).

La valeur du rapport La/Cu ne semble pas prédominante pour orienter la formation d'une seule phase (cas b). Un meilleur contrôle de l'homogénéité du mélange initial des réactifs, du profil thermique, et de la pression partielle d'oxygène lors des synthèses pourrait permettre de préciser de tels résultats.

II.8.1.2.1 / Etude des phases de rapport initial La/Cu < 2.

Etant donné que dans certaines conditions expérimentales il était possible de préparer une phase de type La_2CuO_4 pour un rapport initial

La/Cu < 2, nous avons choisi d'étudier un tel matériau.

Un diffractogramme pas à pas (pas = $0,02^\circ 2\theta$, $t = 40$ s/pas) d'un échantillon caractérisé par un rapport initial La/Cu de 1,85 a été réalisé (Fig. 32). La poudre a été tamisée sur le porte-échantillon afin de minimiser d'éventuelles orientations préférentielles des cristallites. Un examen en microscopie électronique à balayage de la poudre a révélé des formes de grains relativement isotropes. Bien que la statistique de comptage soit meilleure que celle des diffractogrammes classiques sur poudre, aucune raie attribuable à CuO, LaCuO₂ [72], ou LaCuO₃ [70] n'a été décelée.

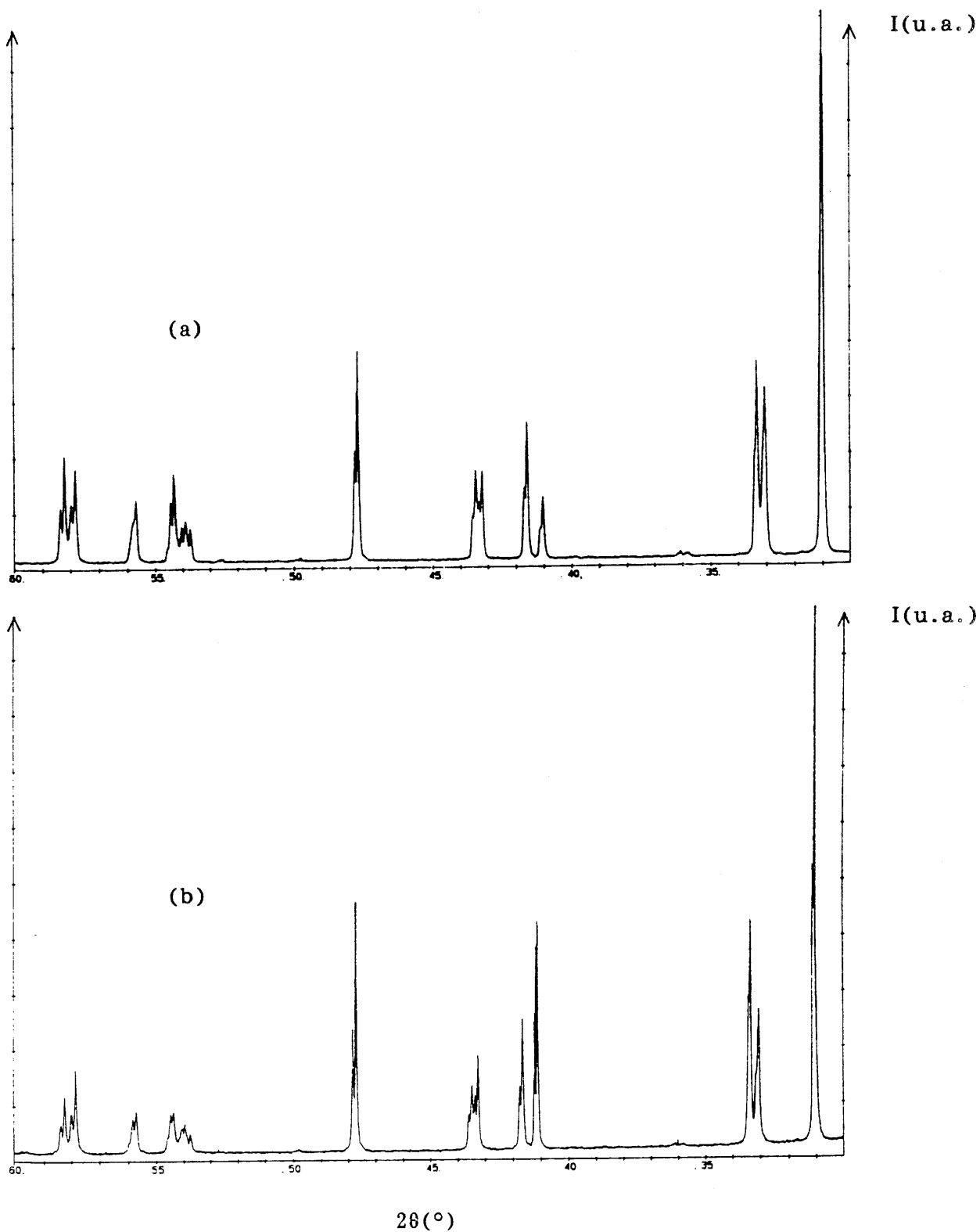
Les paramètres de maille sont: $a = 5,350$ Å, $b = 5,391$ Å, $c = 13,121$ Å. Les valeurs de a et b sont proches de celles de la phase La₂CuO₄ (La/Cu = 2) (Tableau II) tandis que celle de c est légèrement inférieure.

II.8.1.2.2 / Traitement sous pression d'oxygène des phases de rapport initial La/Cu < 2.

Des échantillons monophasés correspondant à différentes valeurs du rapport initial La/Cu (2, 1,85, 1,50) ont été traités sous une pression d'oxygène de 50 MPa à 1073 K. Nous observons pour ces trois échantillons un comportement supraconducteur avec une température critique T_{cr} voisine de 30 K.

Pour un rapport La/Cu inférieur à 2, la résistance à 293 K est proche de 0,3 Ω, alors que dans le cas où il est égal à 2, elle est plus importante (de l'ordre de 0,6 Ω).

Les diffractogrammes des phases de type La₂CuO₄ avec un rapport initial La/Cu < 2 présentent après traitement sous pression d'oxygène quelques raies



-Figure 32-

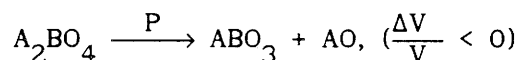
Spectres de diffraction des rayons X enregistrés en pas à pas à température ambiante de (a) La_2CuO_4 et de (b) $\text{La}_{1.85}\text{CuO}_{4-\delta}$ synthétisés à l'air.

Deux points caractérisent l'évolution de ces diffractogrammes:

- (i) l'intensité des raies supplémentaires s'accroît lorsque la valeur du rapport La/Cu diminue,
- (ii) la position des pics correspondant à la phase de type La_2CuO_4 reste sensiblement inchangée et les intensités relatives deviennent proches de celles observées pour La_2CuO_4 (La/Cu = 2) traité dans les mêmes conditions.

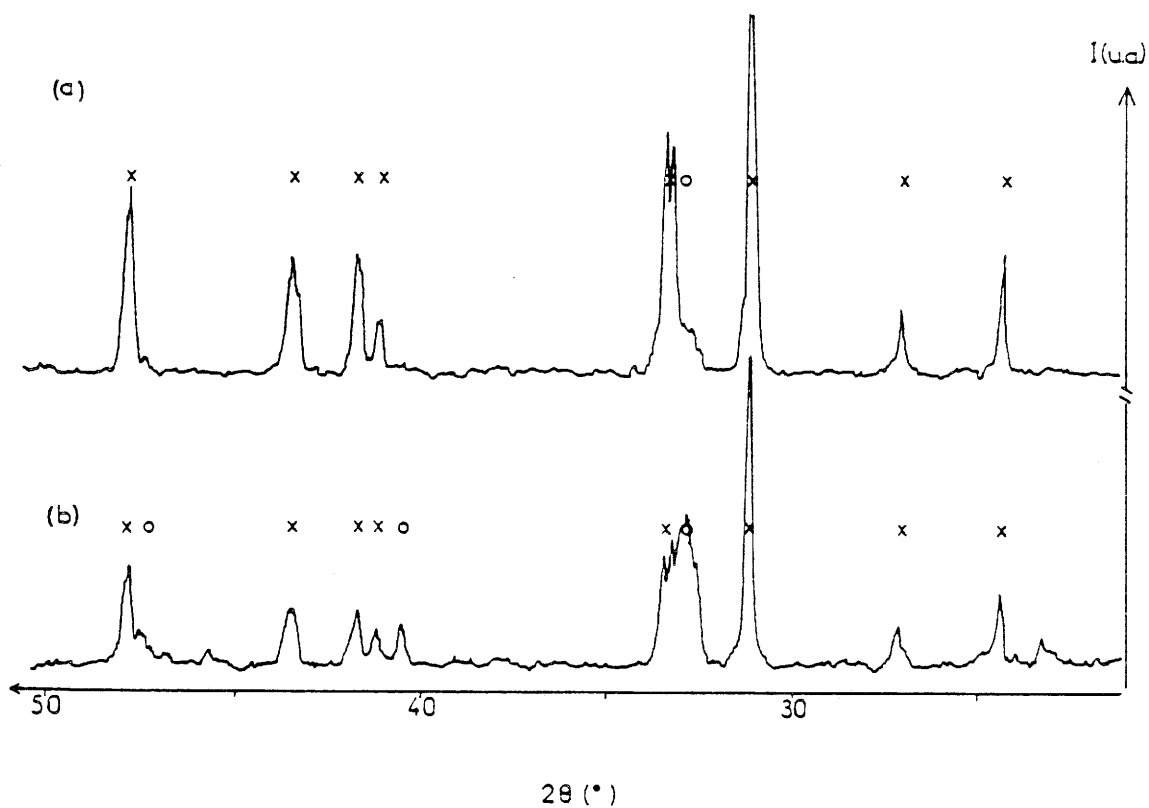
Dans le but d'identifier la phase additionnelle, un calcul théorique des spectres de diffraction des rayons X des principaux polytypes $(\text{LaO})_1(\text{LaCuO}_3)_m$ avec $m = 2$ ($\text{La}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$), $m = 3$ ($\text{La}_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) a été effectué à partir des données connues pour Sr_2TiO_4 [66], $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ [67] et $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ [67,73,74] (Fig. 34). La comparaison des spectres calculés avec ceux observés ne permet pas d'attribuer ces raies supplémentaires à l'un de ces polytypes.

Etant donné qu'un traitement sous pression de phases de structure K_2NiF_4 peut conduire à la formation d'une perovskite:



il était important de vérifier que les raies supplémentaires ne pouvaient pas correspondre à une phase de type $\text{LaCuO}_{3-\delta}$. Sous très haute pression d'oxygène ($P = 7$ GPa) $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ a pu être préparé avec une structure rhomboédrique ($\delta = 0$) [70,75]. Cependant une étude récente de la variation de la distorsion en fonction de δ a montré l'existence de trois types structuraux (quadratique, monoclinique, orthorhombique) [76] (Fig. 35). Nous observons que les positions des raies supplémentaires pourraient être compatibles avec les raies principales de $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ monoclinique ($0,2 \leq \delta \leq 0,4$, Fig. 35b).

En conclusion, si les lacunes de lanthane peuvent exister au sein du réseau de La_2CuO_4 (La/Cu < 2), ces phases semblent particulièrement sensibles au traitement sous pression d'oxygène. Cette sensibilité vis à vis du

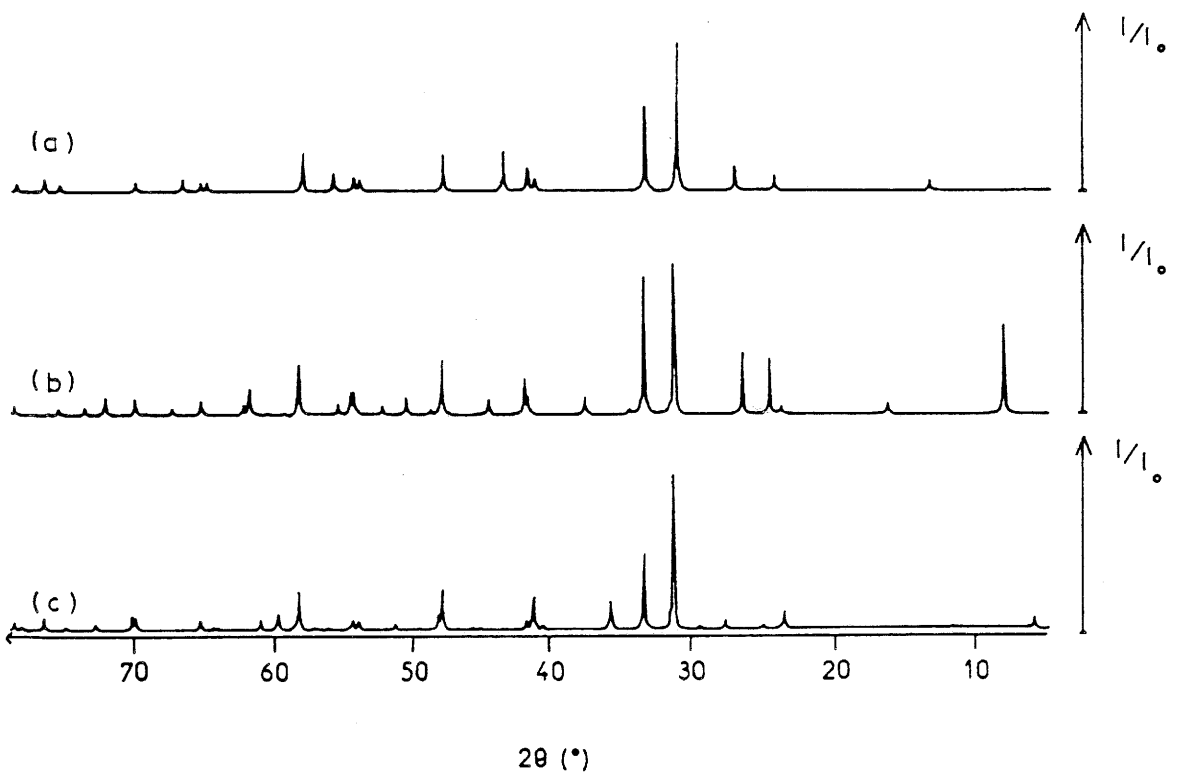


-Figure 33-

Evolution des spectres de diffraction des rayons X en fonction de x pour les échantillons $\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ traités sous 50 MPa de pression d'oxygène.

(a) $x = 0,25$, (b) $x = 0,50$.

x : La_2CuO_4 , o : $\text{LaCuO}_{3-\delta}$.



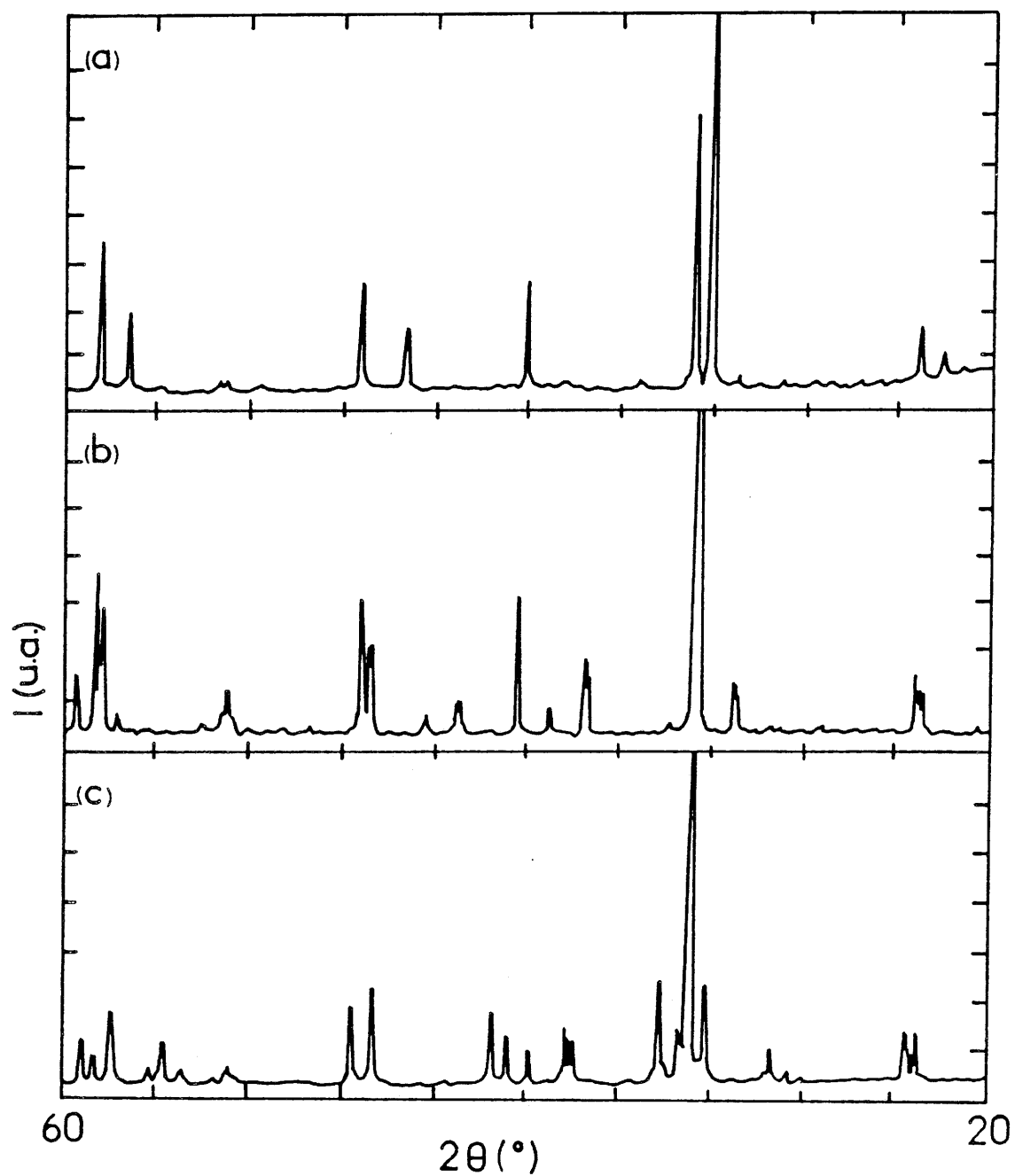
-Figure 34-

Spectres de diffraction des rayons X théoriques:

(a) La_2CuO_4 quadratique,

(b) $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$,

(c) $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.



-Figure 35-

Spectres de diffraction des rayons X de $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ en fonction de δ ,

selon J.F. Bringley et al. [75].

- (a) $\delta = 0$, structure quadratique,
- (b) $\delta = 0,33$, structure monoclinique,
- (c) $\delta = 0,5$, structure orthorhombique.

II.8.2 / Les substitutions cationiques.

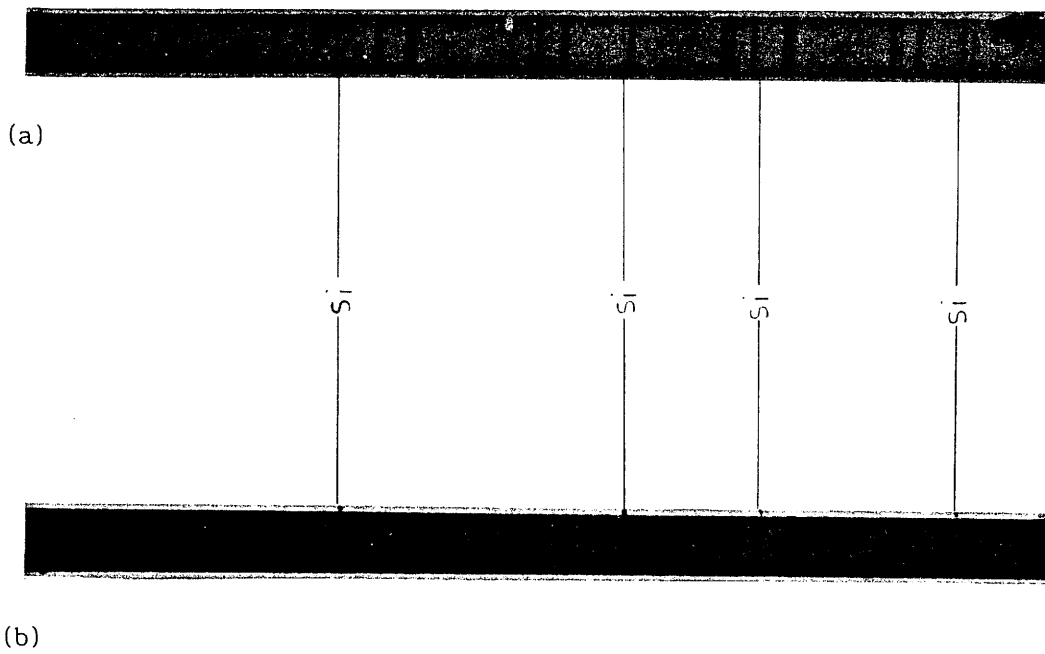
II.8.2.1. / Substitution partielle du lanthane par l'indium.

La substitution au lanthane ($r_{\text{La}}(\text{III}) = 1,16 \text{ \AA}$ en coordinence 8, [77]) d'un cation trivalent plus petit, l'indium ($r_{\text{In}}(\text{III}) = 0,92 \text{ \AA}$ en coordinence 8, [77]) était susceptible d'apporter des informations sur le rôle des effets stériques au niveau du comportement supraconducteur de La_2CuO_4 sans perturber l'équilibre des charges comme c'est le cas pour les phases $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba).

Les échantillons sont préparés de manière identique que La_2CuO_4 supraconducteur. Trois étapes successives sont donc utilisées: - synthèse à l'air à 1273 K à partir des oxydes de lanthane, d'indium et de cuivre, - traitement du matériau pulvérulent obtenu précédemment puis compacté sous forme de pastille dans les mêmes conditions de pression d'oxygène (50 MPa) et de température (1073 K).

Lorsque le taux d'indium x de $\text{La}_{2-x}\text{In}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ varie de 0 à 0,5, les diffractogrammes révèlent soit une phase unique de type K_2NiF_4 , soit un mélange de quatre phases: $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, $\text{La}(\text{OH})_3$, In_2O_3 , et CuO . Il apparait que l'obtention d'un système monophasé soit extrêmement dépendante des conditions de synthèse à l'air utilisées lors de la première étape. Aucune phase unique n'a pu être préparée pour $x > 0,20$.

Pour une phase pure correspondant à x égal à 0,05, les paramètres de maille déterminés après dépouillement du spectre de Guinier (Fig. 36) caractérisent une phase quadratique ($a = 5,373 \text{ \AA}$, $c = 13,192 \text{ \AA}$).



-Figure 36-

Spectres de Guinier de

(a) La_2CuO_4 , (b) $\text{La}_{1,95}\text{In}_{0,05}\text{CuO}_4$ traités sous 50 MPa d'oxygène.

attendre à un accroissement de la distorsion structurale. Le fait que la structure de $\text{La}_{1,95}\text{In}_{0,05}\text{CuO}_{4+\delta}$ soit quadratique, alors que pour un traitement identique (P_{O_2} , T) celle de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ demeure orthorhombique ($\delta \approx 0,03$), pourrait être attribué à l'influence de la covalence des liaisons In-O le long de l'axe Oz.

La variation thermique de la résistivité de ce composé est donné à la figure 37. Une transition vers un état supraconducteur est observée à une température T_{cr} voisine de 20 K. Avant cette transition, la phase présente un caractère plus métallique que $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

La mesure de la susceptibilité alternative χ_{ac} effectuée par J.L. Tholence a montré par comparaison avec $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ un accroissement du volume supraconducteur d'un facteur 20 pour une pression d'oxygène de traitement identique (50 MPa).

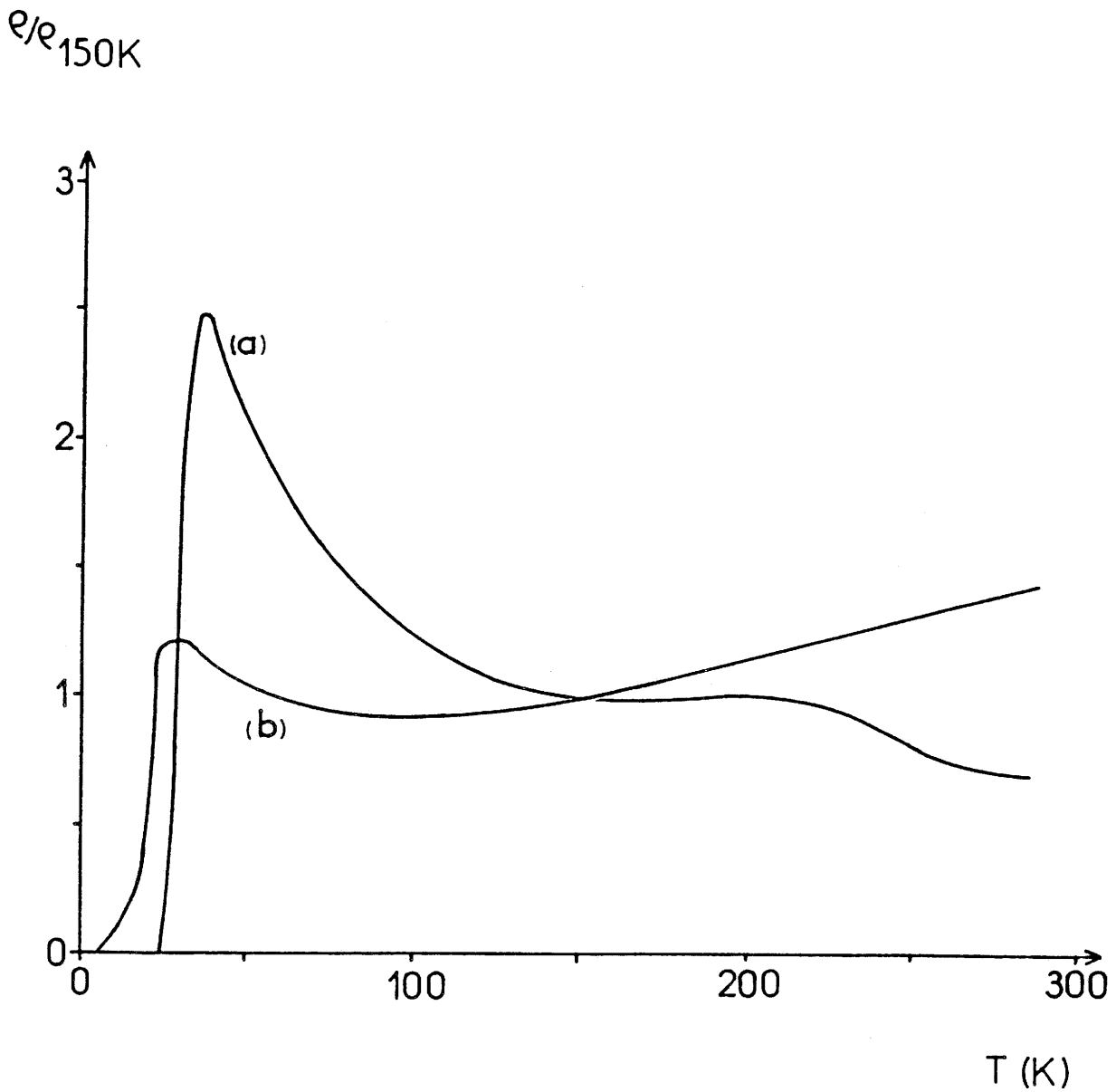
La différence de taille entre $\text{La}^{(\text{III})}$ et $\text{In}^{(\text{III})}$ permettrait, dans le cas de l'hypothèse de C. Chailout, une plus grande diffusion de l'oxygène.

II.8.2.2 / Substitution partielle du cuivre par le nickel.

Dans les conditions expérimentales de pression d'oxygène utilisées le nickel est généralement stabilisé au degré d'oxydation +III avec une configuration électronique à spin faible ($t_{2g}^6 d_z^1 d_{x^2-y^2}^0$) [78].

La substitution de nickel au cuivre au sein du réseau de type K_2NiF_4 devrait donc induire dans les plans de type perovskite des couplages ferromagnétiques entre $\text{Ni}^{(\text{III})} (d_{x^2-y^2}^0)$ et $\text{Cu}^{(\text{II})} (d_{x^2-y^2}^1)$.

L'étude du comportement électrique des oxydes substitués pouvait permettre une première approche du rôle des couplages magnétiques sur la



-Figure 37-

Variation de la résistivité normalisée à 150 K en fonction de la température de: (a) La_2CuO_4 , (b) $\text{La}_{1.95}\text{In}_{0.05}\text{CuO}_4$ traités sous une pression de 50 MPa d'oxygène.

Les échantillons de formule générale $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ sont préparés selon le protocole expérimental mis au point lors de la synthèse de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (trois étapes de synthèse et les paramètres P_{O_2} , T, durée, conteneur, gouvernant les traitements demeurant constants).

L'analyse radiocristallographique des phases $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ ($x \leq 0,20$) montre une diminution de la distorsion orthorhombique lorsque x croît (Fig. 38).

Ce phénomène pourrait s'expliquer par la taille plus faible de $\text{Ni}^{(\text{III})}$ à spin faible ($r = 0,56 \text{ \AA}$, [77]) comparée à celle de $\text{Cu}^{(\text{II})}$ ($r = 0,73 \text{ \AA}$, [77]) en supposant que la stoechiométrie en oxygène est du même ordre de grandeur.

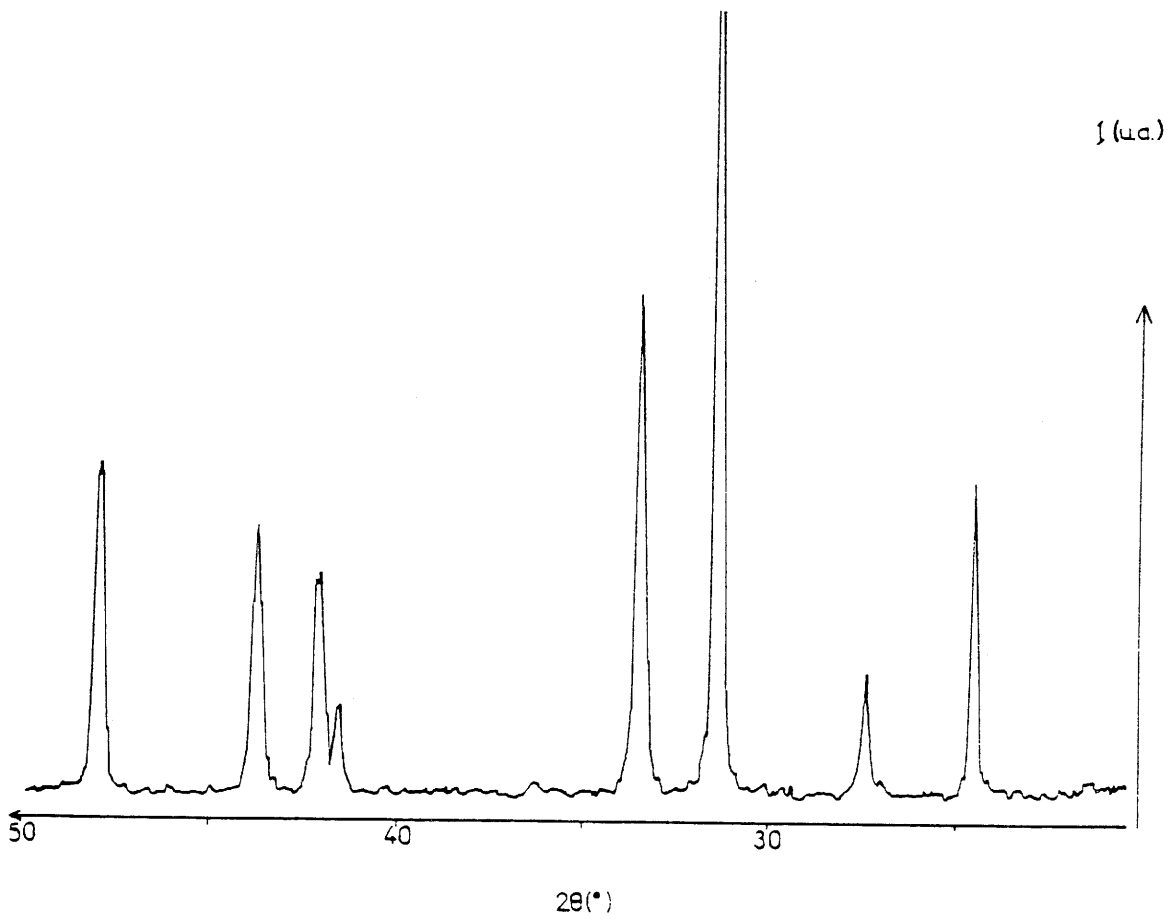
L'étude de la résistivité en fonction de la température montre que dès $x \geq 0,005$, les échantillons ne présentent plus de transition vers un état supraconducteur (au moins jusqu'à 4,2 K).

Une étude par résonance paramagnétique électronique (RPE) a été menée à 4,2 K au laboratoire par J.M. Dance. Les spectres représentés à la figure 39 montrent que le signal d'absorption à champ nul, caractérisant un état supraconducteur [79], est faible mais présent dans le cas où x est voisin de 0,005, en revanche aucun signal n'est observé pour des compositions supérieures en nickel.

II.8.3 / Utilisation de la pression d'azote.

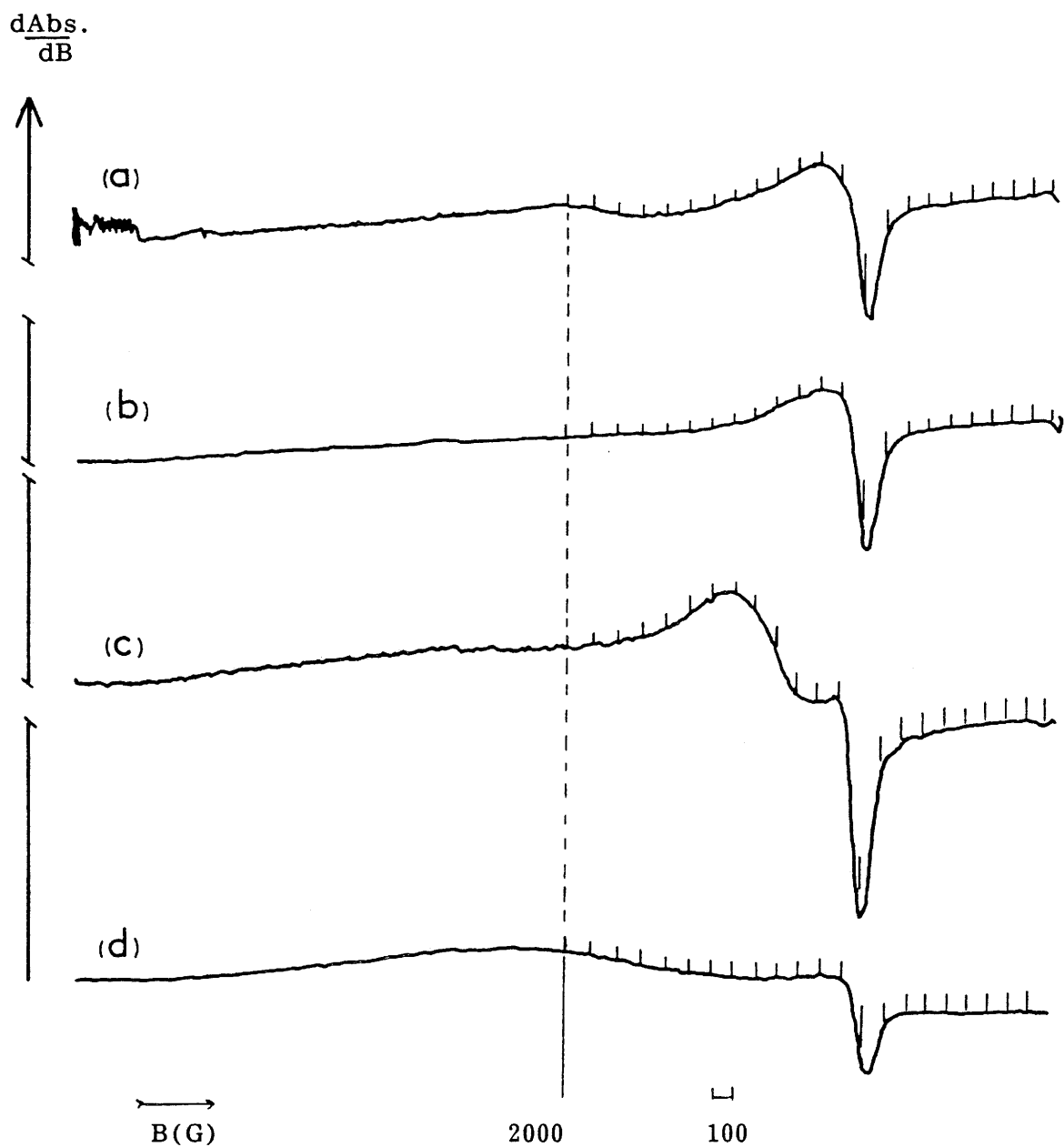
Le traitement sous pression d'azote (50 MPa, 1073 K), d'un échantillon de La_2CuO_4 préparé à l'air, conduit à un échantillon présentant une résistance très faible, mais non nulle à 4,2 K (Fig. 40).

Néanmoins, un tel traitement entraîne une diminution de la distorsion



-Figure 38-

Spectre de diffraction des rayons X de $\text{La}_2\text{Cu}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_4$ synthétisé à l'air.



-Figure 39-

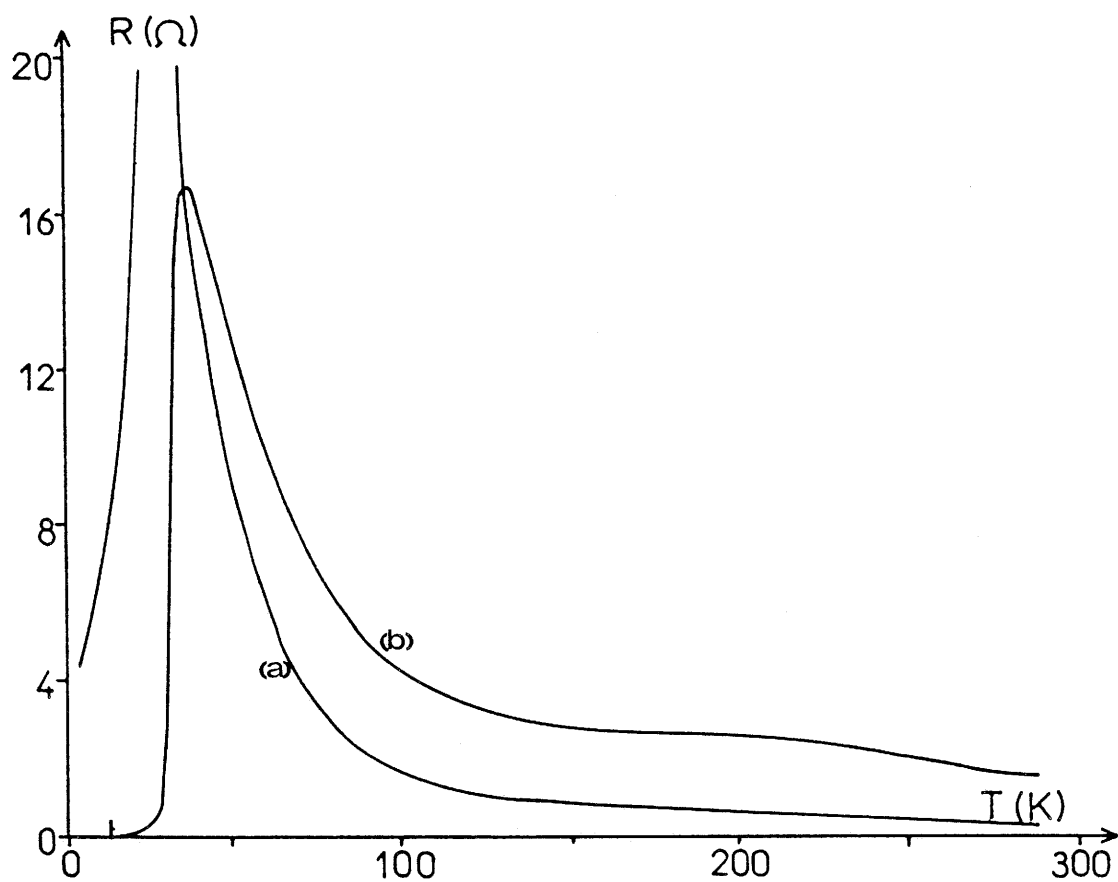
Spectres RPE à 4,2 K de $La_2Cu_{1-x}Ni_xO_{4+\delta}$ traités sous 50 MPa d'oxygène:

(a) $x = 0,005$,

(b) $x = 0,010$,

(c) $x = 0,050$,

(d) $x = 0,100$.



-Figure 40-

Evolution de la résistance en fonction de la température de La_2CuO_4 avant (a) et après (b) traitement sous 50 MPa d'azote.

orthorhombique ($b-a = 0,035 \text{ \AA}$) du matériau qui est du même ordre de grandeur que celle observée sous pression d'oxygène ($b-a = 0,034 \text{ \AA}$) à partir d'un même échantillon de départ caractérisé par une valeur de $b-a$ égale à $0,044 \text{ \AA}$.

Etant donné que généralement les effets de pression sont réversibles (dans la gamme utilisée), un tel comportement suggérerait que l'azote serait susceptible de s'insérer dans le réseau de La_2CuO_4 . Cependant l'existence d'une faible pression partielle d'oxygène au sein de l'azote utilisé pour ces expériences pourrait, de manière plus plausible, expliquer ce résultat.

II.9 / DISCUSSION DES RESULTATS.

II.9.1 / Rappels.

L'objectif de ce travail était de préciser le rôle de la pression d'oxygène lors de la transformation de La_2CuO_4 de l'état semi-conducteur à celui supraconducteur.

Cette étude globale nécessitait plusieurs étapes:

- (i) définition des conditions de synthèse des matériaux permettant d'atteindre des comportements physico-chimiques reproductibles,
- (ii) détermination du rôle de la pression d'oxygène sur le comportement structural et électrique des matériaux,
- (iii) étude de l'influence des substitutions cationiques sur la structure et les propriétés électriques des oxydes dérivés de La_2CuO_4 .

Lors de la première étape un procédé d'élaboration de La_2CuO_4 à pression ordinaire, conduisant à une reproductibilité des résultats a été mis au point.

Les conditions expérimentales étaient respectivement:

$T = 1273 \text{ K}$, durée = 72 heures, atmosphère: air, conteneur: nacelle d'alumine.

Le traitement sous pression d'oxygène a été réalisé à l'aide de deux techniques, l'une consistant à comprimer du gaz ($P_{\text{maximum}} = 150 \text{ MPa}$), l'autre résultant de la décomposition thermique du chlorate de potassium au sein d'une cellule réactionnelle d'une enceinte annulaire de type "Belt". Cette dernière technique permet d'atteindre des pressions beaucoup plus élevées.

Sous l'effet de la pression d'oxygène, la distorsion orthorhombique décroît, le paramètre de maille b diminue et tend vers a alors que c augmente légèrement. Il en résulte que le volume de la maille reste pratiquement inchangé.

Pour des pressions d'oxygène plus élevées, nous obtenons une phase quasiment quadratique (aux précisions près de la mesure des paramètres). Le volume de la maille diminue légèrement (de l'ordre de 0,5 % pour une pression voisine de 1,6 GPa).

L'étude radiocristallographique à basse température ($T \approx 4,2 \text{ K}$), a conduit à l'observation de deux doublets (200,020) ce qui laisserait supposer l'existence de deux phases de structures et de paramètres voisins.

Du point de vue électrique, le traitement sous pression d'oxygène provoque l'apparition d'un comportement supraconducteur caractérisé par une température critique (T_{cr}) proche de 30 K.

A pression d'oxygène croissante, T_{cr} ne varie sensiblement pas et la conductivité électronique avant la transition augmente.

Le volume supraconducteur, estimé à partir des mesures de susceptibilité magnétique et d'aimantation, croît avec la pression d'oxygène. Cette évolution est d'autant plus sensible que celle-ci est élevée.

Le rôle des substitutions cationiques a été étudié. Celles-ci ont été

réalisées d'une part sur le site de la terre-rare (substitution par $\text{In}^{(\text{III})}$), d'autre part sur celui du cuivre (remplacement de $\text{Cu}^{(\text{II})}$ par $\text{Ni}^{(\text{III})}$).

Le matériau substitué à l'indium, $\text{La}_{2-x}\text{In}_x\text{CuO}_4$, présente une distorsion structurale plus faible que celle de La_2CuO_4 .

Pour de faibles valeurs de x , nous observons un comportement supraconducteur à une température critique inférieure à celle mentionnée pour La_2CuO_4 . En outre, le caractère métallique avant T_{cr} de l'oxyde substitué est plus accentué.

Les mesures de susceptibilité alternative à champ faible montrent un gain d'un facteur 20 pour le volume supraconducteur.

L'oxyde $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ présente une distorsion structurale moins importante que celle de La_2CuO_4 . Malgré des taux très faibles de substitution, aucun comportement supraconducteur (correspondant à une résistance nulle) n'a été observé au dessus de 4,2 K. L'absence de supraconduction a été confirmée par résonance paramagnétique électronique pour des valeurs de x supérieures à 0,005.

II.9.2 / Interprétation des résultats.

Dans la mesure où le comportement supraconducteur des phases de type La_2CuO_4 était induit par un traitement sous pression d'oxygène, il était primordial de déterminer la stoechiométrie en oxygène des matériaux.

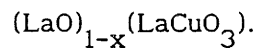
Les analyses thermogravimétriques n'ont pas permis de déceler des écarts de masse supérieurs à 0,5 % entre les matériaux semi-conducteurs et ceux supraconducteurs. En outre la stoechiométrie cationique de La_2CuO_4 tend à évoluer autour de la composition idéale. Ce facteur est principalement dépendant des conditions de synthèse. Un tel phénomène a été également observé pour d'autres oxydes de structure de type K_2NiF_4 ou dérivée (La_2CoO_4 [80],

La_2NiO_4 [81]).

Le comportement supraconducteur pourrait pouvoir être induit par un accroissement du degré d'oxydation moyen du cuivre (supérieur à +II).

Deux voies sont alors possibles:

- Soit l'insertion dans des sites anioniques particuliers d'oxygène comme proposé par C Chaillout et al. [64,65] et mis en évidence dans $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ [82] et $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [83].
- Soit une diminution du nombre de couches de type NaCl (LaO) par rapport au nombre de couches de type perovskite (LaCuO_3). Dans ce dernier cas la stoechiométrie globale du matériau pourrait s'écrire:



L'action de la pression d'oxygène serait alors double: accroître le degré d'oxydation moyen du cuivre et diminuer le nombre de couches (LaO).

La présence de défauts d'intercroissance de type $(\text{LaO})_1(\text{LaCuO}_3)_m$, avec $m > 1$, a été signalée par A.H. Davies et al. [84] et par J.B. Torrance et al. [85] dans des échantillons non supraconducteurs. Ce résultat suggère que leur rôle n'est pas critique dans l'induction de la supraconduction.

La température critique T_{cr} semble indépendante de la valeur de la pression d'oxygène ce qui impliquerait soit que les paramètres caractérisant la supraconduction sont indépendants de la stoechiométrie en oxygène, soit que la composition de la phase supraconductrice est constante (J.D. Jorgensen et al. [12]).

Il faut cependant remarquer que la valeur de T_{cr} est fortement dépendante du mode de préparation des poudres qui conditionnerait non seulement la stoechiométrie anionique, mais également cationique. Cette observation nous a conduit à étudier le rôle des substitutions cationiques.

Lorsque nous substituons $\text{In}^{(\text{III})}$ à $\text{La}^{(\text{III})}$, nous observons après traitement sous pression d'oxygène, une décroissance de la distorsion orthorhombique et une augmentation importante du volume supraconducteur.

L'indium de taille plus petite que le lanthane induirait un renforcement de la distorsion locale le long de Oz conduisant à deux phénomènes principaux.

Un phénomène chimique: -le renforcement de la liaison Cu-O dans le plan xOy pouvant conduire à accroissement des couplages dans les couches de type perovskite. Ce renforcement équivaut du point de vue de la liaison chimique à une augmentation locale du degré d'oxydation du cuivre.

Un phénomène stérique: -la décroissance de la taille de l'ion $\text{A}^{(\text{III})}$ en coordinence 9 de $\text{La}^{(\text{III})}$ à $\text{In}^{(\text{III})}$ serait susceptible de faciliter la diffusion de l'oxygène dans les sites interstitiels $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,24)$ définis par J.D. Jorgensen et al. [83] pour $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ et par C. Chaillout et al. [64,65] pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

Le premier phénomène pourrait être responsable de la modification de la température critique au sein de $\text{La}_{2-x}\text{In}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($T_{\text{cr.}} \approx 30 \text{ K}$ pour $x = 0$, $T_{\text{cr.}} \approx 20 \text{ K}$ pour $x = 0,05$).

L'effet stérique pourrait expliquer l'accroissement notable du volume supraconducteur [20 fois plus élevé pour $x = 0,05$ que pour $x = 0$, avec la même pression d'oxygène utilisée (50 MPa)].

Cette étude permet donc de souligner le rôle de la cristalochimie sur la modification des propriétés électroniques d'un oxyde tel que La_2CuO_4 .

Il était intéressant de comparer ces résultats à ceux d'autres travaux menés au laboratoire sur le comportement de La_2CuO_4 après divers traitements:

(i) une fluoration à basse température ($423 \text{ K} \leq T \leq 503 \text{ K}$) et basse pression ($P_{\text{F}_2} = 0,13 \text{ MPa}$) par B. Chevalier et al. [86,87],

(ii) une oxydation par voie électrochimique à température ambiante par A. Wattiaux et al. [88].

Dans le cas du traitement sous fluor, La_2CuO_4 se transforme en un oxyfluorure $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+\delta}$ qui est supraconducteur à une température voisine de 30 K. L'évolution des paramètres de maille en fonction de la température de fluoration indique une augmentation de la distorsion orthorhombique (a diminue tandis que b augmente). Le paramètre c est supérieur à celui de La_2CuO_4 . Il en résulte un accroissement de volume de l'ordre de 0,55 % pour une température de fluoration $T_{\text{fluor.}} = 493$ K. δ peut atteindre une valeur de 0,41. Le volume supraconducteur est supérieur à ceux des échantillons traités sous pression d'oxygène et est en accord avec une valeur de δ plus élevée.

La faible différence de taille entre F^- ($r_{\text{F}^-} = 1,33$ Å en coordinence 6 [77]) et O^{2-} ($r_{\text{O}^{2-}} = 1,40$ Å en coordinence 6 [77]) suggère que ces deux espèces pourraient occuper aussi bien des sites interstitiels identiques (cf C. Chaillout et al. [64,65]), que les sites normaux O_1 et O_2 (substitution de fluor à l'oxygène).

L'évolution structurale différente (diminution de la distorsion pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et augmentation pour $\text{La}_2\text{Cu}(\text{O},\text{F})_{4+\delta}$ lorsque δ augmente) suggère que la phase quadratique ($\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$) serait intermédiaire et correspondrait à une valeur de δ inférieure à celle observée dans le cas de la fluoration.

L'oxydation par voie électrochimique de La_2CuO_4 conduit aussi à un matériau supraconducteur à une température voisine de 32 K. Si le paramètre de maille a demeure proche de celui de La_2CuO_4 préparé à l'air, en revanche b et c augmentent. La distorsion orthorhombique et le volume de maille sont donc supérieurs à ceux des échantillons traités sous pression d'oxygène.

La comparaison des résultats issus de ces trois méthodes de préparation conduit à plusieurs remarques:

(i) les modifications structurales et physiques de La_2CuO_4 supraconducteur sont corrélées avec la quantité δ d'anions insérés (F^- , O^{2-} , ...),

(ii) il y a une spécificité du comportement liée à l'espèce insérée: l'évolution structurale n'est pas identique,

(iii) la différence de comportement structural entre La_2CuO_4 traité soit sous pression d'oxygène, soit par voie électrochimique peut indiquer: -que le taux d'oxygène δ inséré serait supérieur dans le cas de la seconde méthode; -que les espèces oxygénées ne seraient pas identiques ou que l'électrochimie générerait d'autres espèces,

(iv) un mécanisme de décomposition partielle sous pression ($\text{A}_2\text{BO}_4 \xrightarrow{\text{P}} \text{ABO}_3 + \text{AO}$) postulé dans le cas de la première méthode (P_{O_2}) pour la formation de défauts structuraux ne peut être invoqué dans le cas des deux autres méthodes (fluoration et voie électrochimique).

La nature différente des traitements conduisant à l'obtention d'un supraconducteur à partir d'un oxyde relativement simple - La_2CuO_4 - [89] suggère que les critères essentiels induisant le phénomène de supraconduction sont la nature bidimensionnelle de la structure et la valence mixte du cuivre.

CHAPITRE III

ETUDE DE $(\text{LaO})_1(\text{LaCuO})_m$ ($1 < m < 5$)

ET DE $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ ($x \leq 0,20$).

III.1 / INTRODUCTION.

L'oxyde de lanthane La_2CuO_4 a une structure bidimensionnelle de type K_2NiF_4 caractérisée par l'alternance de couches (LaO) et (LaCuO_3) . Semi-conducteur à large gap lorsqu'il est synthétisé à l'air, il devient supraconducteur lorsqu'il est recuit sous pression d'oxygène. Cette transformation s'accompagne d'un accroissement du degré d'oxydation moyen du cuivre.

L'étude de la famille des oxydes $(\text{LaO})_1(\text{LaCuO}_3)_m$ et en particulier de LaCuO_3 [70] correspondant à $m = \infty$ pouvait apporter quelques précisions sur le phénomène de supraconduction.

D'un point de vue formel, lorsque nous décrivons la série des phases de $m = 1$ à $m = \infty$, le degré d'oxydation moyen du cuivre varie de +II à +III, tandis que la dimensionalité D s'accroît ($D : 2 \rightarrow 3$). La_2CuO_4 est semi-conducteur alors que, selon G. Demazeau [69] et G.B. Goodenough et al. [90], LaCuO_3 est métallique.

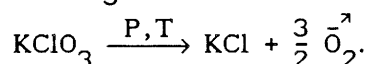
Le premier objectif de ce travail a été de réaliser la synthèse des phases avec $m = 2, 3$ et 4 , communément appelées "phases polytypes" intermédiaires entre La_2CuO_4 et LaCuO_3 . Le deuxième objectif a été d'étudier les propriétés physiques de matériaux de formulation $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$.

III.2 / RAPPELS SUR LaCuO_3 .

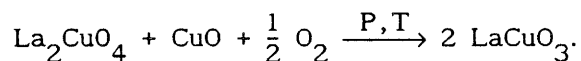
LaCuO_3 a été préparé pour la première fois par G. Demazeau et al. [70] à l'aide d'un appareillage générateur de hautes pressions de type "Belt" [69].

Un mélange en proportions stoechiométriques de La_2CuO_4 et CuO est comprimé en présence de KClO_3 , source d'oxygène, à 6,5 GPa puis est chauffé pendant 10 minutes à 1173 K. Ce traitement est suivi d'une trempe en température. La pression est ensuite diminuée progressivement afin d'éviter toute dégradation des équipements.

Les produits résultants sont LaCuO_3 et KCl issu de la décomposition de KClO_3 :



L'oxygène ainsi libéré réagit avec les oxydes de cuivre selon l'équation:



Du fait de sa grande solubilité, KCl peut être rapidement éliminé par lavage à l'eau.

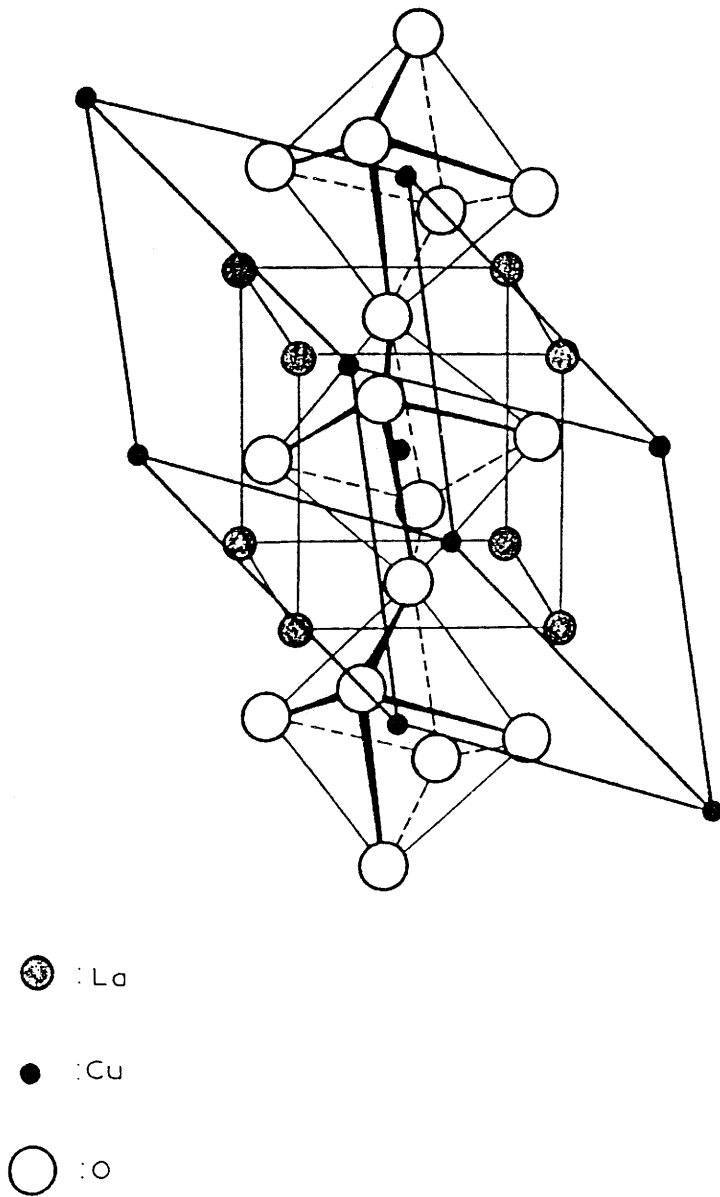
LaCuO_3 est de couleur noire-brune. Sa structure, isotype de celle de LaNiO_3 , représentée à la figure 41, correspond à une distorsion rhomboédrique de la perovskite cubique (groupe d'espace $D_{3d}^6 R\bar{3}c$).

La synthèse de LaCuO_3 à partir des oxydes La_2O_3 et CuO est difficile du fait du caractère hygroscopique de l'oxyde de lanthane. Elle conduit généralement à un mélange de phases LaCuO_3 , La_2CuO_4 , CuO et La(OH)_3 .

III.3 / LES POLYTYPES INTERMÉDIAIRES.

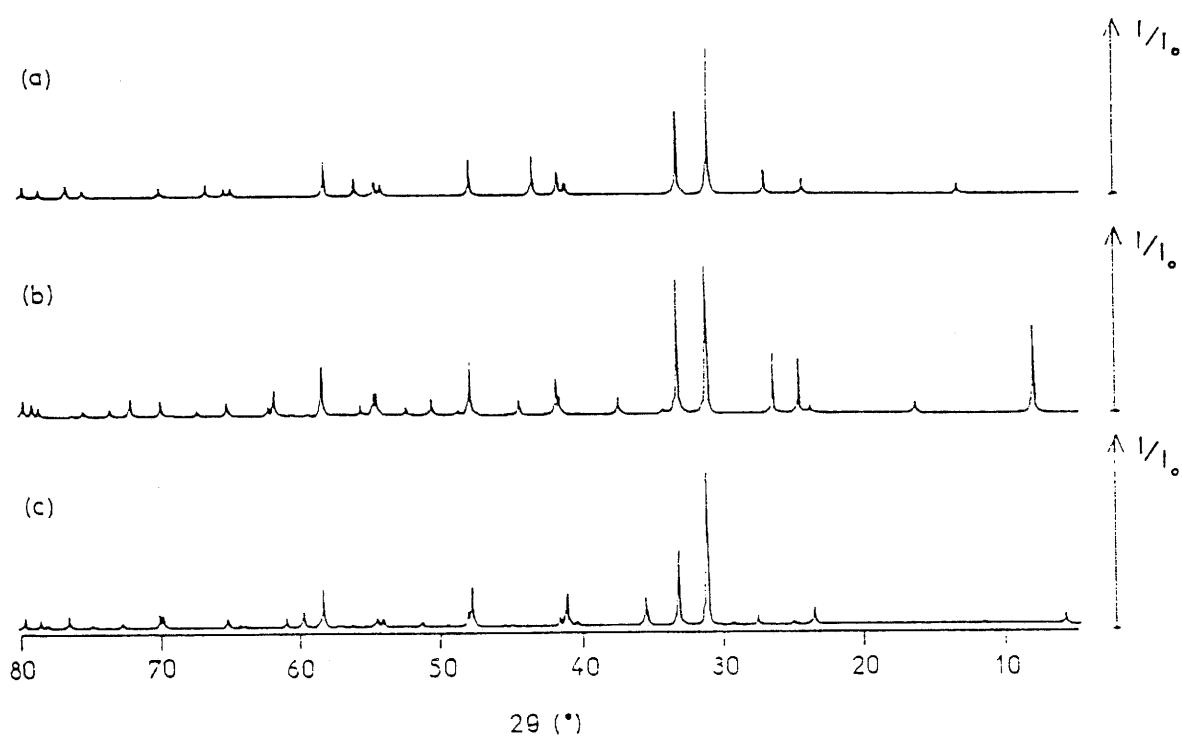
Des essais de synthèse des phases $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ et $\text{La}_5\text{Cu}_4\text{O}_{13}$ à des pressions inférieures à 6,5 GPa, en suivant le même protocole expérimental que celui décrit précédemment pour LaCuO_3 , ont été menés.

Afin de pouvoir identifier de telles phases dans les spectres de diffraction des rayons X des produits résultants, les spectres théoriques des premiers polytypes ont été calculés sans tenir compte d'une éventuelle distorsion structurale (Fig. 42).



-Figure 41-

Structure de LaCuO_3



-Figure 42-

Diffractogrammes théoriques des phases oxygénées supposées quadratiques:

- (a) La_2CuO_4 ,
- (b) $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$,
- (c) $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

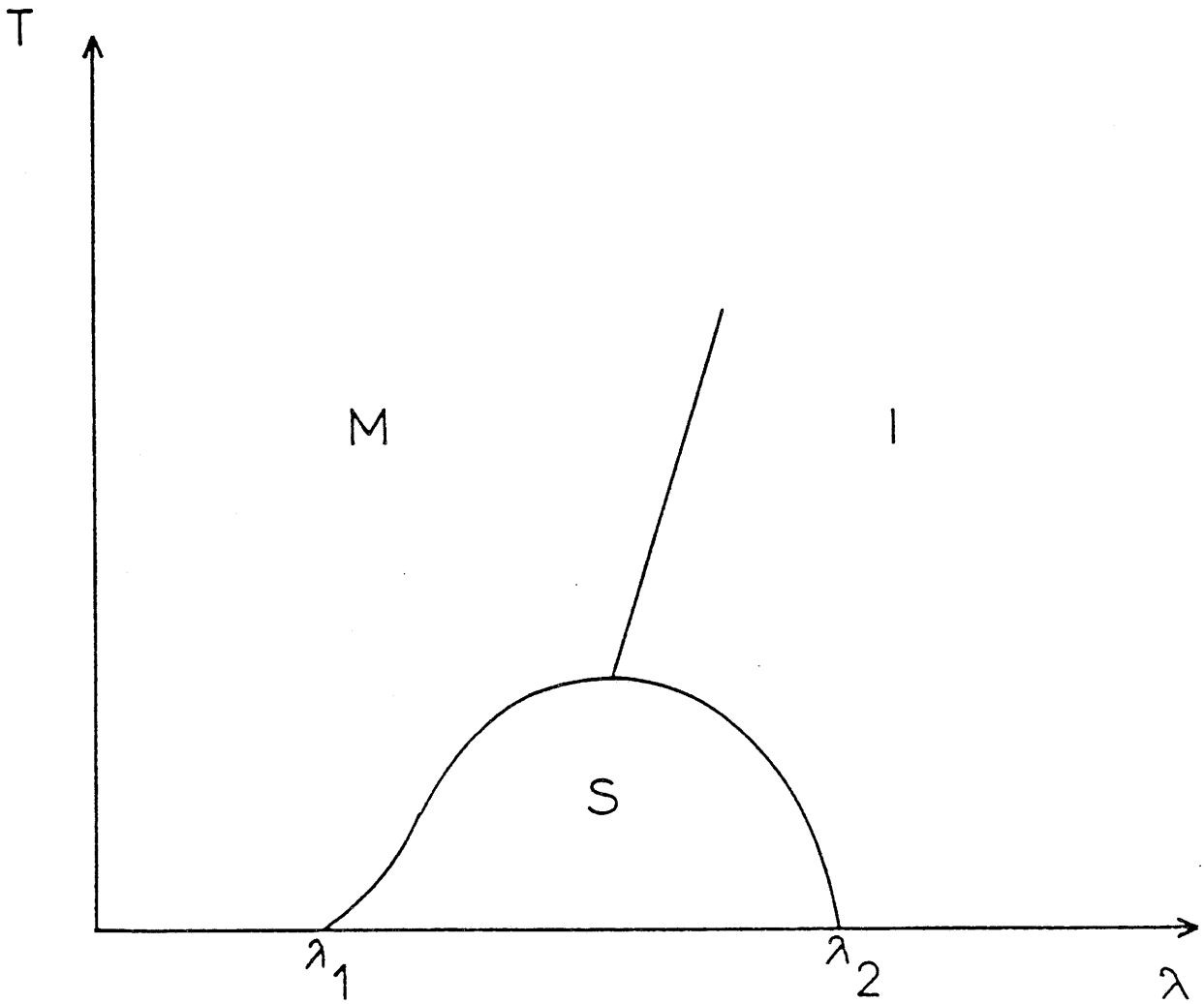
Dans de telles conditions expérimentales, seuls des mélanges biphasés de La_2CuO_4 et LaCuO_3 ont pu être obtenus. Ce résultat est en accord avec le fait que La_2CuO_4 se décompose, à des pressions supérieures à 2,0 GPa, à 1073 K et en présence de KClO_3 , en LaCuO_3 et La_2O_3 (cf chapitre II). Il semblerait donc que les phases polytypes intermédiaires $(\text{LaO})_1(\text{LaCuO}_3)_m$ avec $1 < m < 5$ puissent difficilement être stabilisées. De tels arrangements entre des couches LaO et LaCuO_3 ne seraient possibles qu'à l'échelle de défauts d'intercroissance [84,85]. Cependant, dans le système Sr-Ti-O étudié par S.N. Ruddlesden et P. Popper [66,67], G.J. McCarthy et al. [73] et R.J.D. Tilley [74], de telles phases ont pu être observées.

III.4 / ETUDE DE LaCuO_3 ET DE MATERIAUX SUBSTITUES.

En 1979-81, B.K. Chakraverty a proposé un modèle théorique pour les oxydes de métaux de transition où, dans le cas de forts couplages électrons-phonons, il suggérait un domaine supraconducteur [49,50] (Fig. 43).

En 1973, G. Demazeau [69] avait montré que dans le cas des composés LnNiO_3 (Ln = terres rares), lorsque la taille de la terre rare diminue, la distorsion orthorhombique augmente et de ce fait le recouvrement des orbitales 3d de $\text{Ni}^{(\text{III})}$ avec les orbitales 2p de $\text{O}^{(-\text{II})}$ décroît. Si LaNiO_3 présente un caractère métallique, en revanche LuNiO_3 est semi-conducteur.

LaCuO_3 présentant également un comportement métallique, la localisation électronique au sein de cette matrice oxygénée pouvait être accrue par substitution partielle au lanthane d'un élément moins volumineux et diamagnétique tel que l'yttrium.



M: métal I: isolant S: supraconducteur

-Figure 43-

Diagramme de phase "température (T)-constante de couplage électron-phonon (λ)", selon B.K. Chakraverty [49,50].

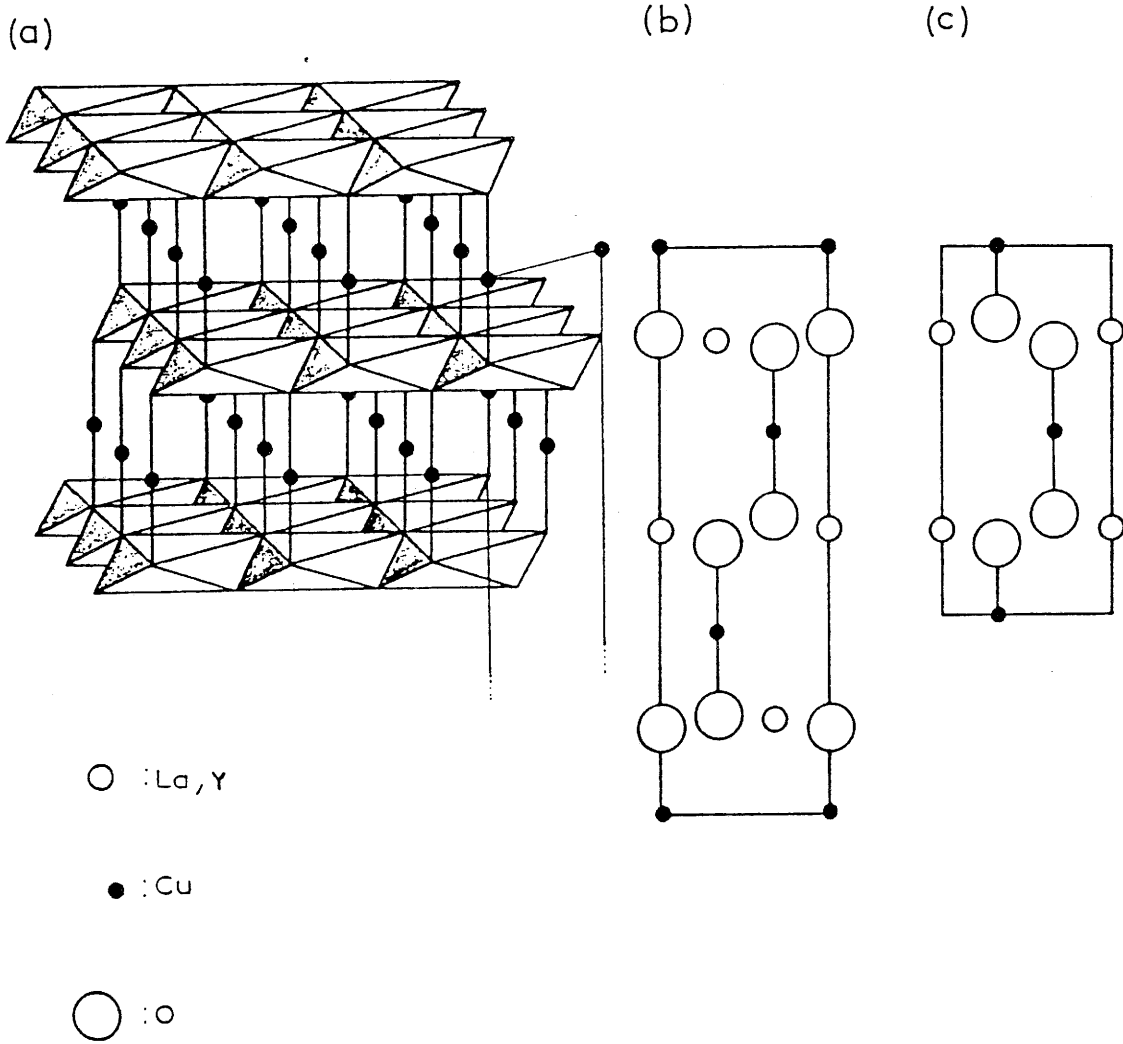
III.4.1 / SYNTHÈSE DES PHASES $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$.

L'oxyde YCuO_3 n'ayant pu être isolé, la préparation des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ nous a conduit à rechercher une nouvelle méthode de synthèse.

En effet, les éléments La et Cu nécessaires à la synthèse de LaCuO_3 étant, au niveau des réactifs initiaux, dans deux phases différentes, la synthèse de la perovskite était gouvernée par des mécanismes de diffusions cationiques et anioniques. Nous nous sommes proposés d'utiliser un oxyde de départ où le rapport Ln/Cu (Ln = Y, La) serait identique à celui du composé final. Les phases LaCuO_2 [72] et YCuO_2 [87] de structure delafossite (groupes d'espace respectifs $3R : R\bar{3}m$ et $2H : P_{3/mmc}^6$) (Fig. 44) ont été sélectionnées. L'existence d'une solution solide $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ s'étendant de $x = 0$ à 1 permettait en outre d'étudier au travers de cette nouvelle méthode de synthèse la substitution au lanthane de l'yttrium au sein du réseau perovskite. De plus, la structure delafossite [coordinences cationiques (c.c.) 6 et 2] étant moins compacte que celle de type K_2NiF_4 (c.c. 9 et 6) et à fortiori que la perovskite (c.c. 12 et 6), ce phénomène était susceptible de faciliter la synthèse de la phase de type perovskite.

III.4.1.1 / Préparation des phases de structure delafossite LnCuO_2 (Ln = Y/La).

Ces oxydes sont obtenus par réaction des oxydes de lanthane La_2O_3 , d'yttrium Y_2O_3 et de cuivre Cu_2O pris en proportions stoechiométriques. Ils sont mélangés dans un mortier d'agate avant d'être pastillés et introduits dans un tube de quartz maintenu sous vide dynamique primaire. L'échantillon est chauffé pendant 72 heures à environ 1300 K puis subit une trempe en



-Figure 44-

Structures de LaCuO_2 et YCuO_2 .

(a) arrangement des polyèdres de coordination de Cu et Ln,

(b) polytype 3R (LaCuO_2),(c) polytype 2H (YCuO_2).

température.

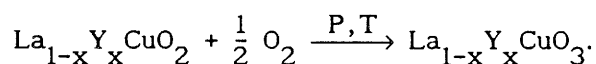
Les produits obtenus sont de couleur jaune-pâle.

Les spectres de diffraction des rayons X de ces matériaux en fonction du taux de substitution (x) sont donnés à la figure 45.

III.4.1.2 / Synthèse des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$.

Les réactifs initiaux de structure de type delafossite sont ensuite mélangés à du KClO_3 (20 % en masse) puis encapsulés dans des conteneurs de platine placés dans la cellule réactionnelle de l'appareillage de type "Belt". La pyrophyllite, utilisée comme milieu transmetteur de pression étant un silicate d'aluminium hydraté, le conteneur est entouré de La_2O_3 fraîchement calciné à 873 K (Fig. 46). L'oxy-hydroxyde LaOOH étant stable sous hautes pressions (7 GPa) jusqu'à 1300 K, La_2O_3 permet donc d'absorber la vapeur d'eau issue de la décomposition de la pyrophyllite, vapeur d'eau inhibant par réduction la formation de $\text{Cu}^{(\text{III})}$.

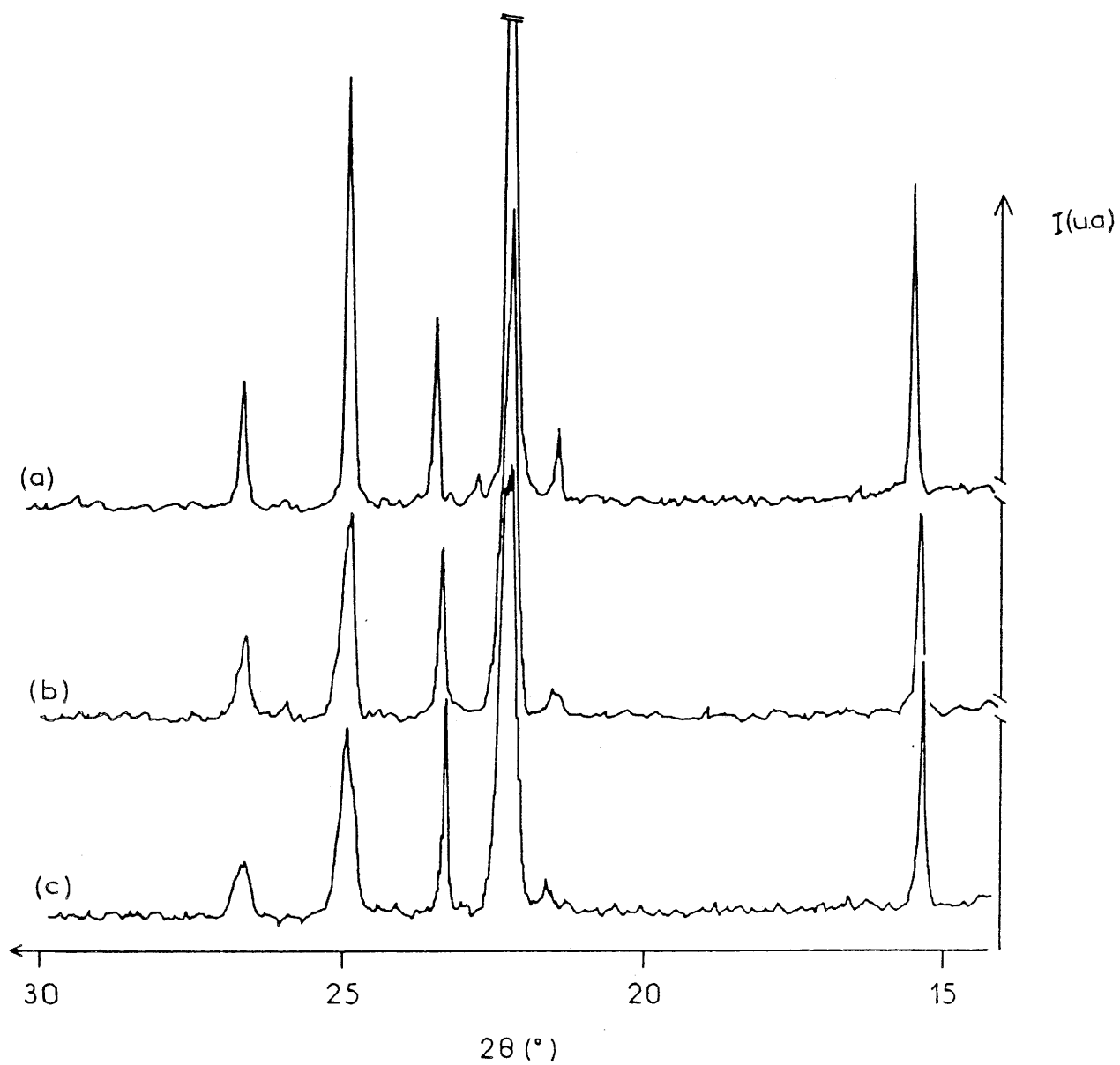
La réaction globale de synthèse peut être traduite par l'équation suivante :



Les échantillons sont ensuite comprimés à 7,0 GPa et soumis au traitement thermique en fonction du temps présenté à la figure 47. La température de 1623 K et les deux traitements thermiques suivants ont été optimisés en vue d'obtenir une phase pure.

III.4.2 / Caractérisation par diffraction des rayons X des produits obtenus.

Dans le cas de pressions allant jusqu'à 7,0 GPa, un système monophasé a



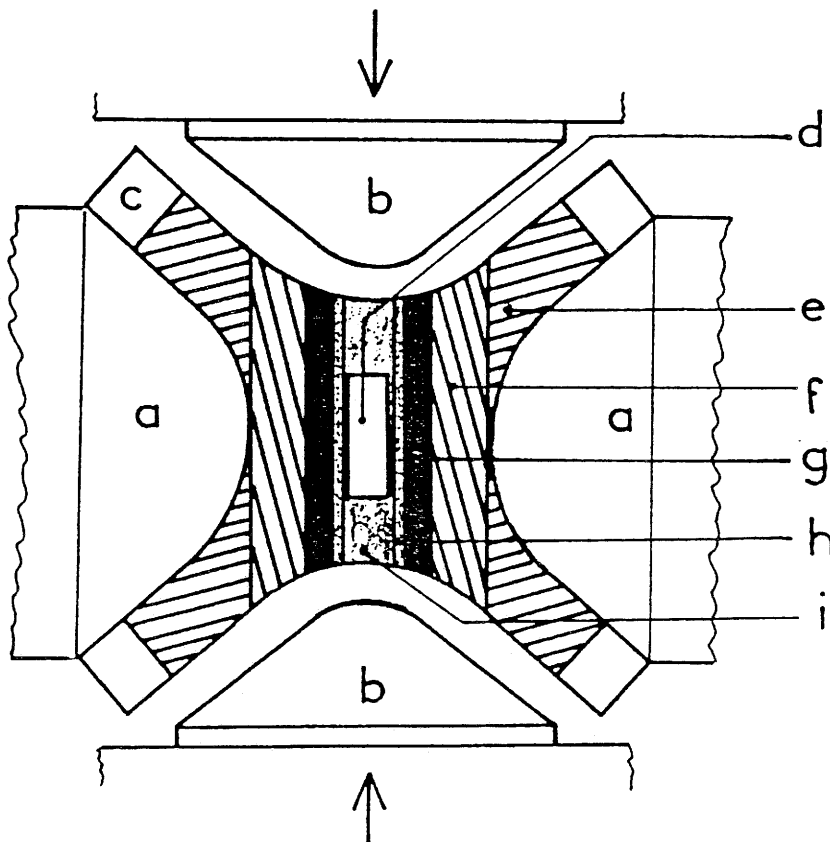
-Figure 45-

Evolution du diffractogramme de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ en fonction de x .

(a) $x = 0,00$,

(b) $x = 0,10$,

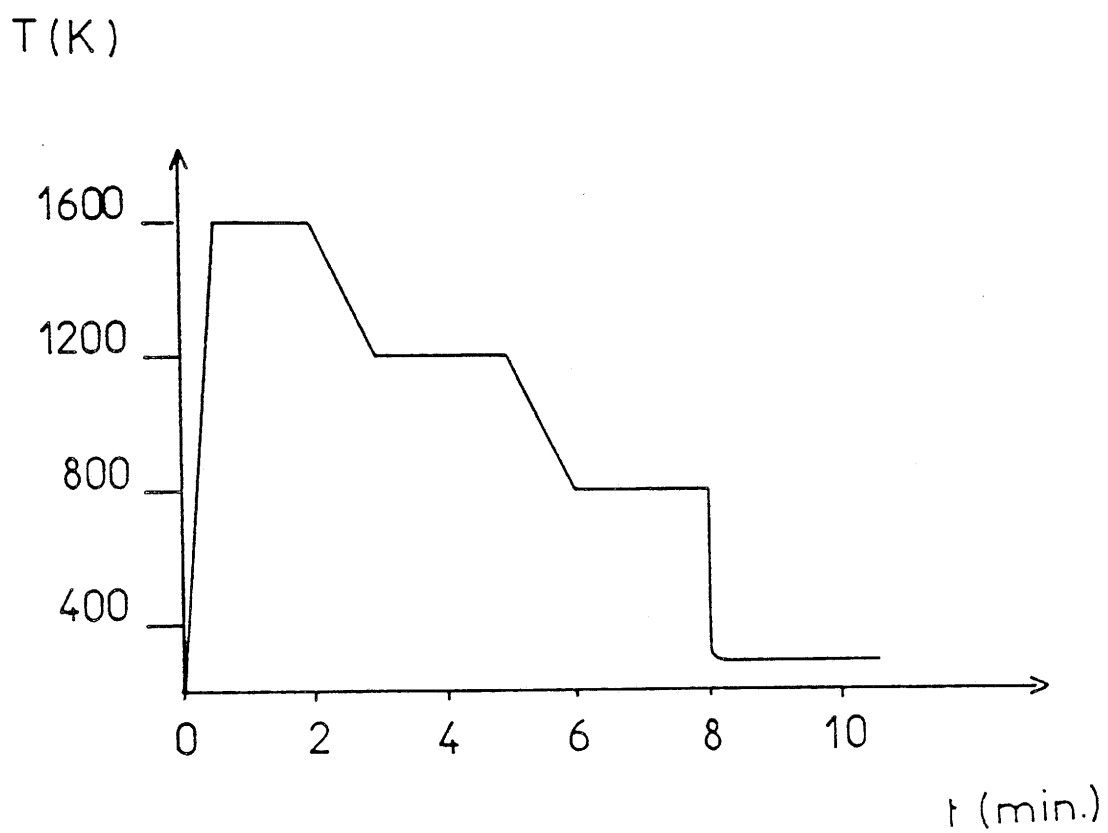
(c) $x = 0,20$.



-Figure 46-

Structure de l'enceinte réactionnelle au sein de l'enceinte annulaire de type "Belt".

- (a) enceinte annulaire en carbure de tungstène,
- (b) pistons de carbure de tungstène,
- (c) anneaux de téflon,
- (d) capsule en platine contenant $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ et KClO_3 ,
- (e) et (f) pièces en pyrophyllite,
- (g) micro-four en carbone,
- (h) tube en alumine biscuitée,
- (i) bouchons d'oxyde de lanthane.



-Figure 47-

Profil du traitement thermique sous pression utilisé pour la synthèse des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$.

été obtenu pour $x \leq 0,20$ (Fig. 48). Des pressions plus importantes seraient peut être nécessaires afin d'élargir ce domaine d'existence ($x > 0,20$). Dans le cas où $x = 1,0$, aucune phase pure n'a pu être obtenue en utilisant cette méthode de synthèse. Ce résultat pourrait s'expliquer par la faible taille de $Y^{(III)}$ ($r = 1,019 \text{ \AA}$ en coordinence 8, [77]) comparée à celle de $La^{(III)}$ ($r = 1,160 \text{ \AA}$ en coordinence 8, [77]), induisant du fait de la distorsion structurale du réseau perovskite, une destabilisation de $Cu^{(III)}$.

III.4.3 / Caractérisation physico-chimique des phases obtenues.

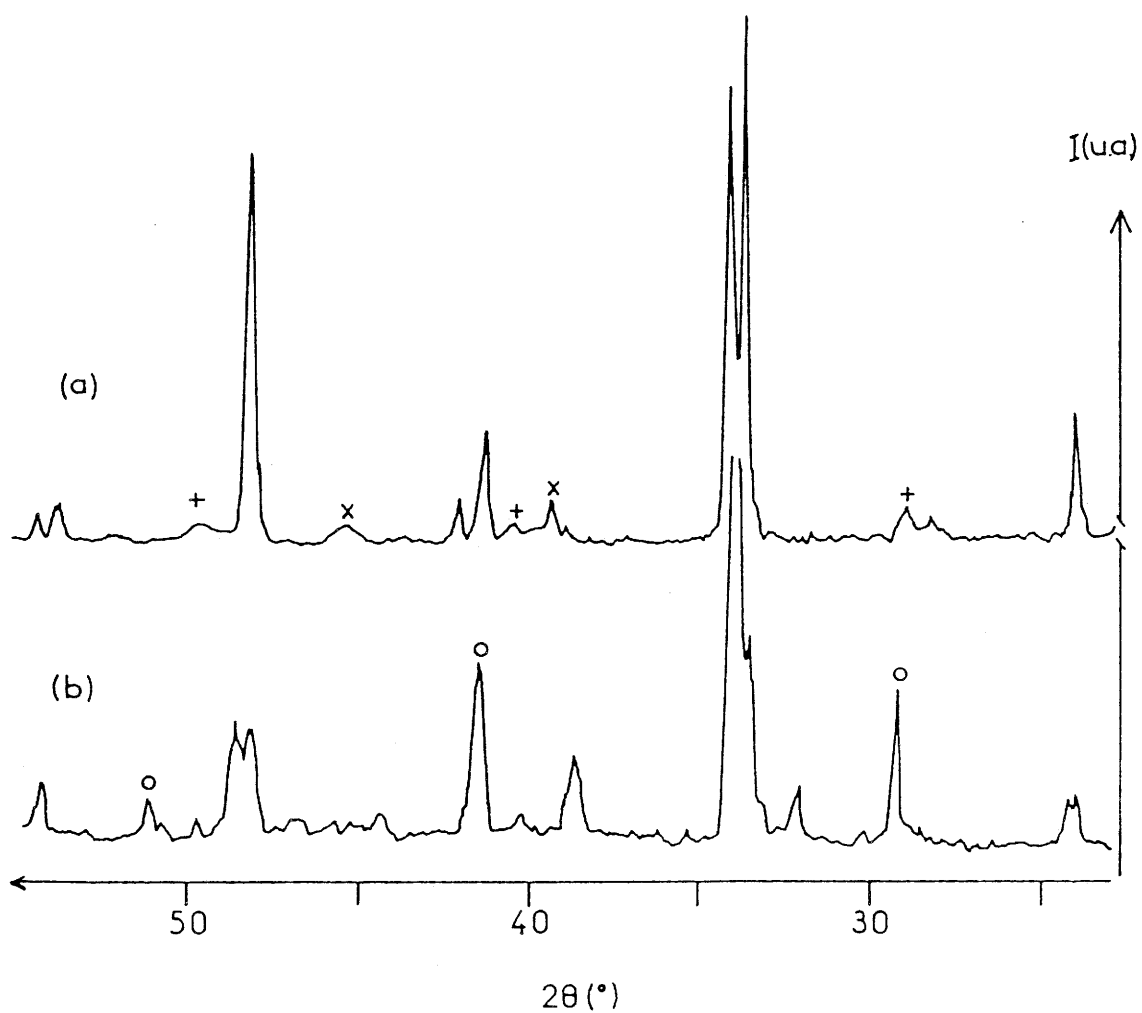
III.4.3.1 / Etude structurale.

La structure du matériau correspondant à $x \leq 0,10$ est isotype de celle de $LaCuO_3$. En revanche, pour des valeurs de x supérieures nous observons dans le diffractogramme l'apparition de raies supplémentaires conduisant, dans une première analyse, à une indexation dans le système de type $GdFeO_3$ (Fig. 49). Les paramètres de maille calculés à partir des données expérimentales sont rassemblés au tableau VI.

Cet accroissement de la distorsion structurale est en parfait accord avec la diminution du paramètre de Goldschmidt lié à la diminution de la taille de la terre rare. Ce phénomène entraîne notamment une diminution de l'angle Cu-O-Cu (calculé) et donc une réduction du recouvrement orbitalaire.

III.4.3.2 / Mesures de conductivité.

Les mesures de conductivité de 4,2 K à 300 K ont été réalisées par la méthode des quatre pointes sur des poudres compactées à froid (0,2 GPa), tout



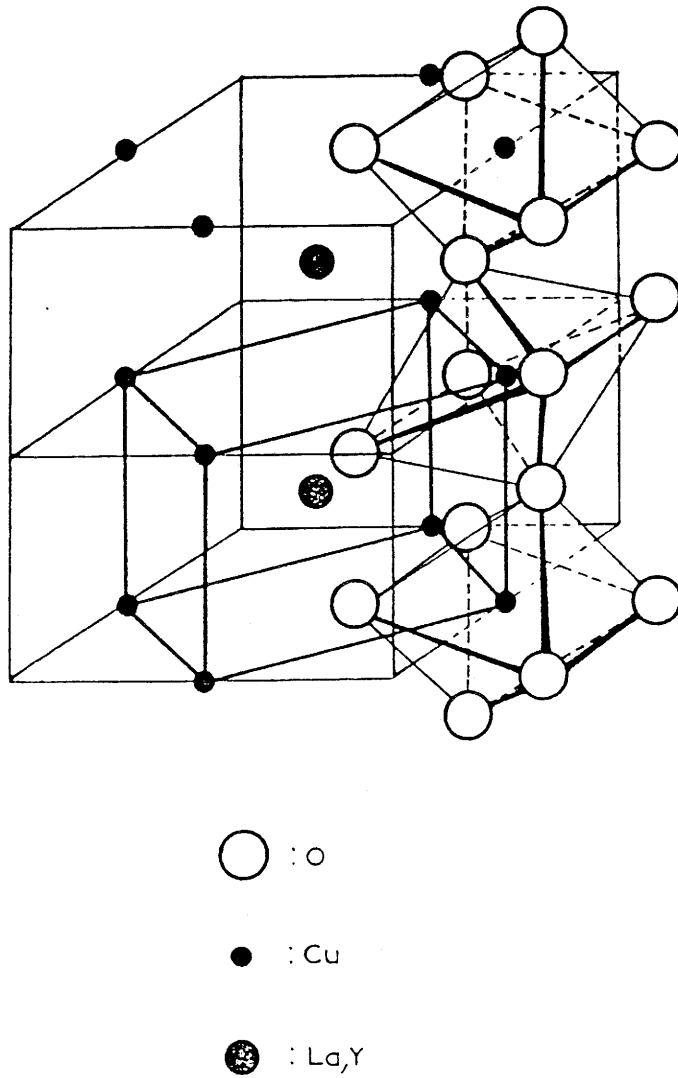
-Figure 48-

Diffractogrammes de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$.

(a) $x = 0,00$,

(b) $x = 0,15$.

o: KCL, +: La(OH)_3 , x: Al.



-Figure 49-

Structure de type GdFeO_3 pour les phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ ($0,10 \leq x \leq 0,20$).

Tableau VI

Paramètres de maille de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ pour différentes valeurs de x .

x	$a_{\text{rh.}} (\text{Å})$	$\alpha_{\text{rh.}} (^\circ)$	$a_{\text{hex.}} (\text{Å})$	$c_{\text{hex.}} (\text{Å})$
0,00	5,42(6)	60°52'	5,49(8)	13,20(2)
0,05	5,43(6)	60°51'	5,50(5)	13,22(9)
0,10	5,43(4)	60°48'	5,49(6)	13,23(9)
		$a_{\text{orth.}} (\text{Å})$	$b_{\text{orth.}} (\text{Å})$	$c_{\text{orth.}} (\text{Å})$
0,15		5,36(9)	5,36(9)	7,66(9)
0,20		5,3(9)	5,4(5)	7,7(3)

rh. = rhomboédrique, hex. = hexagonal, orth. = orthorhombique.

Les chiffres entre parenthèses correspondent à l'incertitude sur la dernière décimale.

frittage à haute température en absence de pression d'oxygène conduisant à des phases non-stoechiométriques en anions.

Les résultats présentés à la figure 50 montrent un accroissement relatif de la résistance lorsque x augmente.

Pour $x = 0$, la variation thermique de la résistance est faible et en accord avec un comportement métallique. Le léger accroissement de la résistance à basse température ($T < 20$ K) pourrait être attribué à la présence d'impuretés. Un frittage sous haute pression sans KClO_3 a conduit à un matériau présentant un caractère métallique de 4,2 K à 300 K.

Pour $x > 0$, la valeur de la résistance augmente et la dépendance thermique est caractéristique de celle d'un semi-conducteur.

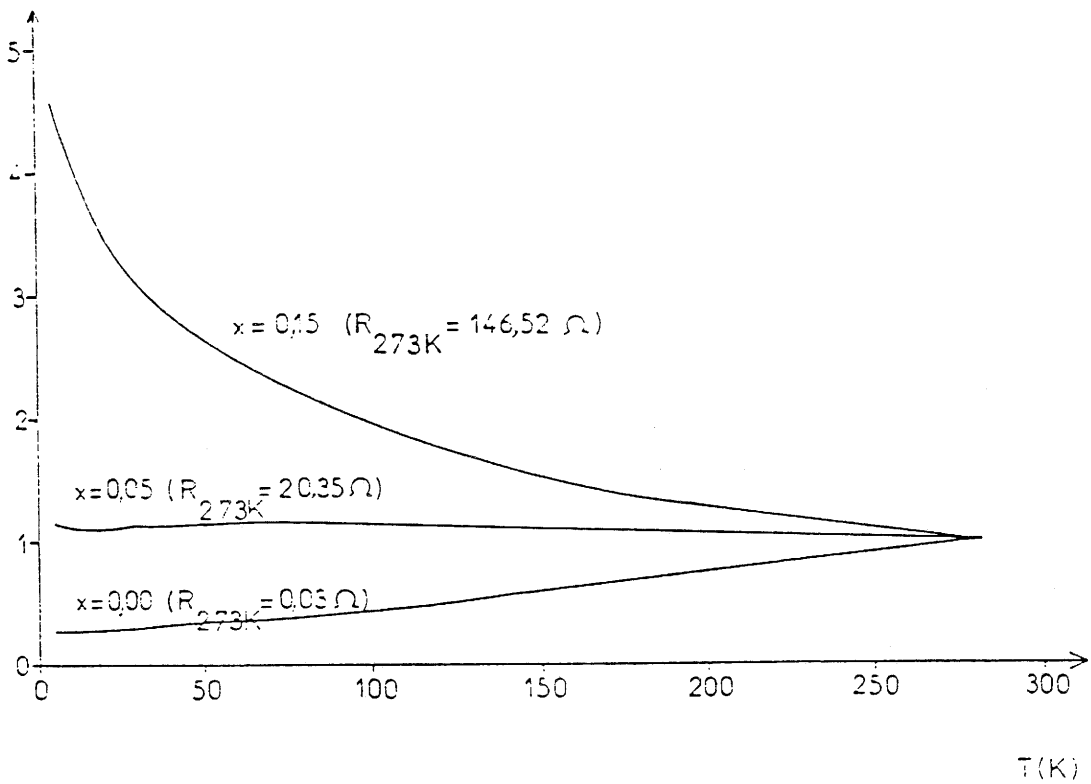
L'évolution d'une part de la valeur de la résistance des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ en fonction de x , et d'autre part du comportement thermique, traduit une localisation électronique lorsque x augmente. Ce phénomène est en accord avec l'accroissement de la distorsion structurale décrite précédemment.

III.4.3.3 / Etude magnétique.

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

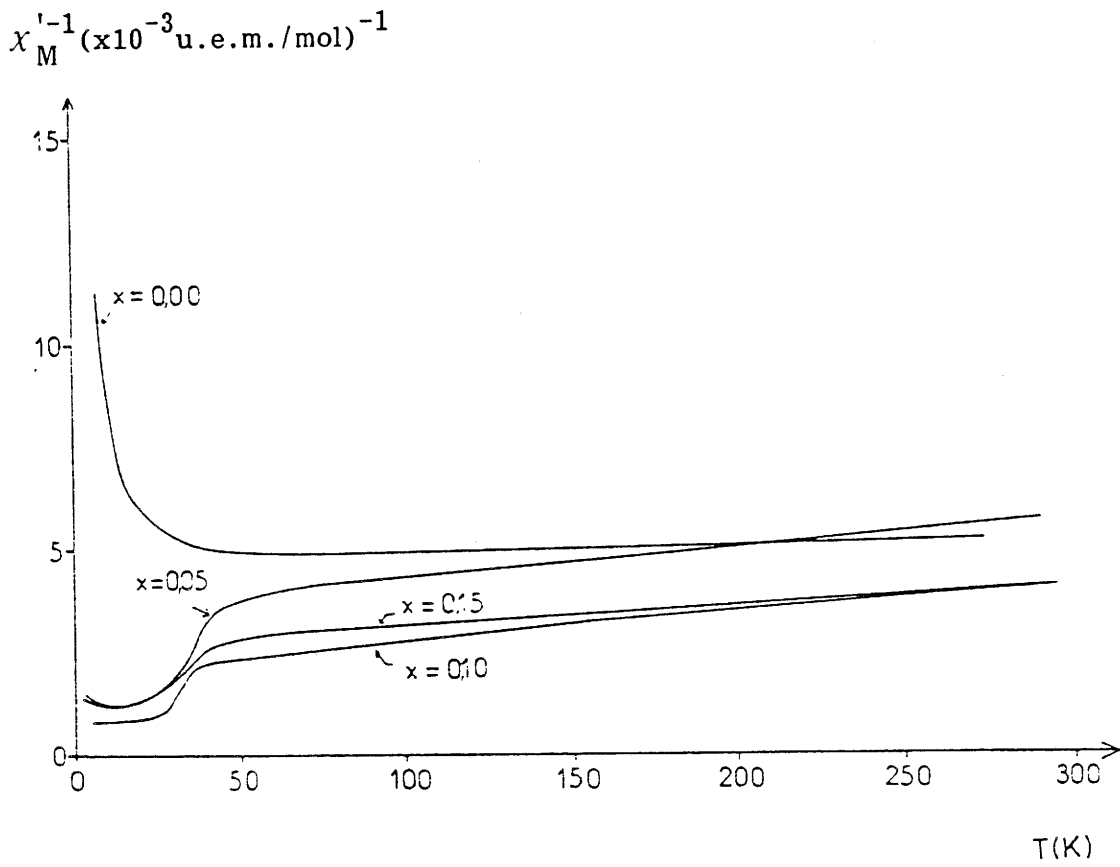
La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire $\chi_M'^{-1}$ pour diverses valeurs de x est donnée à la figure 51. Pour une même température $\chi_M'^{-1}$ diminue lorsque x augmente. Cette évolution caractérise également une localisation électronique accrue.

Pour les températures supérieures à 50 K, l'allure générale des courbes

$R/R_{273K} (\Omega)$


-Figure 50-

Evolution thermique de la résistivité normalisée à 273 K de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ pour différentes valeurs de x .



-Figure 51-

Evolution thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire pour différentes valeurs de x .

$\chi_M'^{-1} = f(T)$ est identique quel que soit x . La faible dépendance thermique traduit un comportement de type paramagnétisme de Pauli. L'augmentation de la température de Curie paramagnétique θ_c avec x confirmerait un léger accroissement de la localisation électronique.

Cependant pour des températures inférieures à 50 K, l'allure des courbes diffère en fonction de x .

Pour $x = 0$, l'augmentation de $\chi_M'^{-1}$ vers 20 K pourrait être attribué à l'amorce d'un comportement supraconducteur dû, soit à la phase LaCuO_3 , soit à quelques lacunes anioniques ($\text{LaCuO}_{3-\delta}$).

Pour $x > 0$, $\chi_M'^{-1}$ diminue rapidement vers 40 K. Ce phénomène corrobore le fait d'une localisation électronique.

Une étude plus précise des comportements magnétiques de ces phases à basse température impliquerait l'élaboration de monocristaux.

III.4.3.4 / Dosages chimiques.

La détermination du degré d'oxydation moyen du cuivre par titration de l'iode libéré lors de la réduction de $\text{Cu}^{(\text{III})}$ en $\text{Cu}^{(\text{II})}$, suivant la méthode mise au point par M. Walewski [59], conduit à des résultats dispersés autour de +2,95. Les faibles quantités utilisées ainsi que la difficulté de dissoudre les phases de structure perovskite peuvent expliquer la faible reproductibilité des dosages qui confirment néanmoins un degré d'oxydation proche de 3 pour le cuivre.

III.5 / CONCLUSION.

Ce travail a permis de préciser trois points concernant les oxydes mixtes

de lanthane et de cuivre.

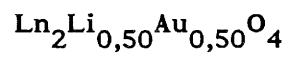
(i) Il apparait que dans le domaine de pressions et de températures exploré, il ne soit pas possible de réaliser la synthèse des phases polytypes intermédiaires entre LaCuO_3 et La_2CuO_4 .

(ii) Une nouvelle méthode de synthèse a permis d'obtenir $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ ($x < 0,20$) à partir de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$. Une telle méthode semble pouvoir être étendue à d'autres composés $\text{Ln}_{1-x}^1\text{Ln}_x^2\text{CuO}_3$ ($\text{Ln}^{1,2}$ = terres rares), dans la mesure où la valeur de leurs rayons ioniques permet de stabiliser une telle structure.

(iii) La substitution partielle au lanthane de l'yttrium dans $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ permet d'en modifier ses propriétés électriques et magnétiques. Le passage du caractère métallique au caractère isolant étant contrôlé par le taux de substitution x .

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DE Au^(III) DANS LES PHASES



(Ln = La, Nd, Eu, Sm, Gd).

IV.1 / INTRODUCTION.

Dans les oxydes mixtes de lithium et d'un métal de transition, le caractère ionique de la liaison Li-O renforce la covalence des liaisons concurrentielles qui partagent la même orbitale 2p de l'oxygène. C'est le cas de $\text{La}_2\text{LiFeO}_6$ [92] de structure de type perovskite et $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_4$ [93] de structure de type K_2NiF_4 où la stabilisation de $\text{Fe}^{(\text{V})}$ et de $\text{Ni}^{(\text{III})}$ est facilitée par l'accroissement de la covalence des liaisons métal-oxygène.

La stabilisation de degrés d'oxydation élevés des éléments de transition au sein de divers réseaux oxygénés permet d'étudier l'évolution des propriétés physiques de tels matériaux en fonction de la force de la liaison métal-oxygène [55].

Si de nombreux degrés d'oxydation inusuels de la première famille des éléments de transition (3d) ont été caractérisés au sein d'oxydes tels que $\text{Fe}^{(\text{IV})}$ dans $\text{La}_{1,50}\text{A}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}^{(\text{IV})}\text{O}_4$ (A = Ca, Sr, Ba) [94], $\text{Fe}^{(\text{V})}$ dans $\text{La}_2\text{LiFe}^{(\text{V})}\text{O}_6$ [92], $\text{Co}^{(\text{III})}$ dans $\text{LnCo}^{(\text{III})}\text{O}_3$ [95,96,97,98] ($\text{Ln}^{(\text{III})}$ = terres rares), $\text{LaLi}_{0,50}\text{Co}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$ [99] et $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50-x}^{(\text{III})}\text{Co}_x^{(\text{III})}\text{O}_4$ [92], $\text{Co}^{(\text{IV})}$ dans $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Co}_{0,50}^{(\text{IV})}\text{O}_4$ [92], $\text{Ni}^{(\text{III})}$ dans $\text{LnNi}^{(\text{III})}\text{O}_3$ [69,100,101,102] et $\text{SrLnNi}^{(\text{III})}\text{O}_4$ [103] ($\text{Ln}^{(\text{III})}$ = terres rares), $\text{Cu}^{(\text{III})}$ dans $\text{LaCu}^{(\text{III})}\text{O}_3$ [70], $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$ [70] et $\text{SrLaCu}^{(\text{III})}\text{O}_4$ [104], en revanche peu d'éléments de transition des seconde (4d) et troisième (5d) familles ont été étudiés. Citons cependant $\text{Ru}^{(\text{V})}$ dans $\text{La}_2\text{LiRu}^{(\text{V})}\text{O}_6$ [105], $\text{Pd}^{(\text{IV})}$ dans $\text{Zn}_2\text{Pd}^{(\text{IV})}\text{O}_4$ [106], $\text{Ir}^{(\text{V})}$ dans $\text{La}_2\text{LiIr}^{(\text{V})}\text{O}_6$ [107,108] et $\text{Pt}^{(\text{IV})}$ dans $\text{Mg}_2\text{Pt}^{(\text{IV})}\text{O}_4$ [109].

Les oxydes supraconducteurs sont en particulier caractérisés par

l'existence d'une valence mixte d'une part et de structures renfermant des polyèdres de coordinations variables d'autre part. La stabilisation et l'étude d'éléments de transition dans différents environnements oxygénés est donc susceptible de mener à une meilleure compréhension du phénomène de supraconduction.

Le cuivre $\text{Cu}^{(\text{II})}$ (d^9) et le cuivre $\text{Cu}^{(\text{III})}$ (d^8) peuvent adopter des coordinences variables:

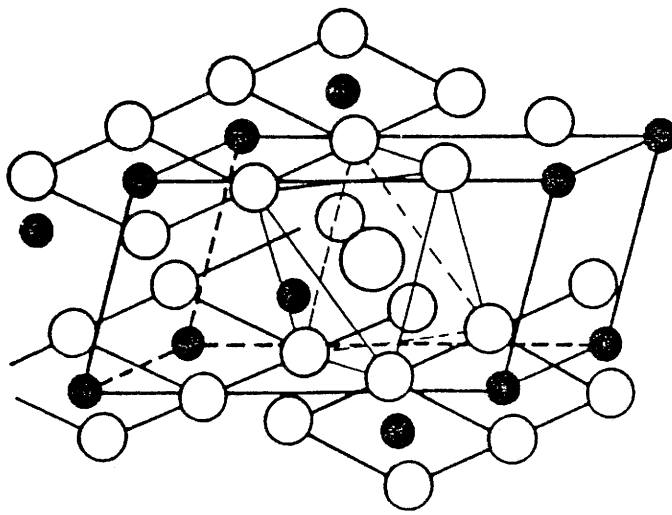
- (i) octaédrique plus ou moins déformée (La_2CuO_4 [10] et $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}\text{O}_4$ [69]),
- (ii) plan-carré (Nd_2CuO_4 [19]),
- (iii) pyramidale à base carrée ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [2], $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ [18]).

L'or et l'argent appartiennent à la même colonne du tableau périodique que le cuivre. Ils s'en différencient par la faible stabilité du degré d'oxydation +II.

Dans le cas de Au notamment, les degrés d'oxydation +I (d^{10}) et +III (d^8) sont plus stables. La stabilisation du degré +III pouvait être induite par l'adoption de la configuration électronique d^8 à spin faible d'autant plus aisée que la covalence de la liaison $\text{M}^{(\text{III})}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) s'accroît fortement de la première à la troisième série des éléments de transition.

Peu de réseaux oxygénés renfermant $\text{Au}^{(\text{III})}$ ont été préparés, citons cependant les oxydes AAuO_2 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [106]. Au sein de ceux-ci $\text{Au}^{(\text{III})}$ est localisé dans des couches de plans carrés $(\text{AuO}_4)^{(-\text{V})}$ liés par les arêtes (Fig. 52).

Nous nous sommes proposés d'étudier $\text{Au}^{(\text{III})}$ dans les phases $\text{Ln}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Gd}$) avant de rechercher un oxyde susceptible de contenir à la fois $\text{Au}^{(\text{I})}$ et $\text{Au}^{(\text{III})}$ dans des environnements oxygénés proches.



○ : Cs, Rb

○ : O

● : Au

-Figure 52-

Environnement plan-carré $(AuO_4)^{-V}$ au sein de $RbAu^{(III)}O_2$ et $CsAu^{(III)}O_2$,

selon H.-D. Wasel-Nielen et R. Hoppe [106].

Dans la mesure où ces matériaux adoptent une structure en couche, nous pouvons imaginer deux types de répartition pour Au^(III):

- (i) soit des couches renfermant Li^(I) et Au^(III) avec un ordre 1/1, séparées par des plans LnO,
- (ii) soit l'alternance de couches de plans-carrés (AuO₄) et d'octaèdres (LiO₆) séparées par des plans LnO.

IV.2 / SYNTHÈSE DES ÉCHANTILLONS.

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour la synthèse des phases $\text{Ln}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.

IV.2.1 / Synthèse directe sous pression d'oxygène.

La première, développée au laboratoire par A. Harimbola [111], consiste à mélanger les oxydes Ln_2O_3 et $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \approx 2$) en présence d'un excès de 300 % massique de Li_2O_2 en évitant la décomposition de l'oxyde d'or sous l'action mécanique du pilon dans le mortier d'agate. Le lithium est utilisé en excès en raison de la sublimation à pression ordinaire de Li_2O dès 923 K.

La poudre obtenue est ensuite portée à 1023 K dans un conteneur en or sous une pression d'oxygène de 70 MPa pendant 12 heures.

Dans ces conditions, seules les phases $\text{Ln}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ avec Ln = La, Nd, et Sm ont pu être obtenues. Des tentatives de synthèse des oxydes $\text{Eu}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ et $\text{Gd}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$, d'une part dans des conditions expérimentales identiques à celles utilisées pour les autres terres rares, et d'autre part au moyen de très hautes pressions d'oxygène en milieu solide (décomposition de KClO_3 au sein de la cellule de réaction de l'enceinte

annulaire de type "Belt" à $P = 5$ GPa et $T = 1023$ K), n'ont pas abouti.

L'excès de lithium présent sous forme de $\text{LiOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peut être éliminé en rinçant les produits obtenus avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH soit voisin de 7.

IV.2.2 / Synthèse à l'air et recuit sous pression d'oxygène.

La deuxième méthode de synthèse, utilisée uniquement pour $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$, comporte deux étapes successives. La première consiste en un traitement thermique à l'air des oxydes de lanthane et d'or et du peroxyde de lithium (excès de 1200 % massique) à 1023 K pendant 15 heures dans une nacelle d'alumine. L'excès de lithium est éliminé à l'aide d'un lavage à l'eau distillée comme lors de la première méthode.

Le produit est ensuite soumis à un premier traitement thermique ($T \approx 400$ K) pendant 5 heures suivi d'un second traitement sous une pression d'oxygène de 80 MPa à 773 K pendant 15 heures au sein d'un tube d'or non scellé.

Cette seconde méthode, un peu plus longue, permet néanmoins d'obtenir des produits mieux cristallisés. La présence de LaLiO_2 dans certaines préparations réalisées à des températures plus élevées semble indiquer une réduction partielle de l'oxyde d'or, créant ainsi un déficit de cet élément dans la phase.

IV.3 / RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les phases obtenues, de couleur jaune pâle, sont isolantes et diamagnétiques à température ambiante. Ce caractère diamagnétique traduit que tous les électrons d sont appariés ce qui impliquerait une configuration

électronique d^8 à spin faible de $Au^{(III)}$.

IV.3.1 / Détermination du degré d'oxydation de l'or.

Le dosage du degré d'oxydation moyen de l'or par la méthode décrite au chapitre II conduit à des résultats assez dispersés qui confirment néanmoins une valeur voisine de +3.

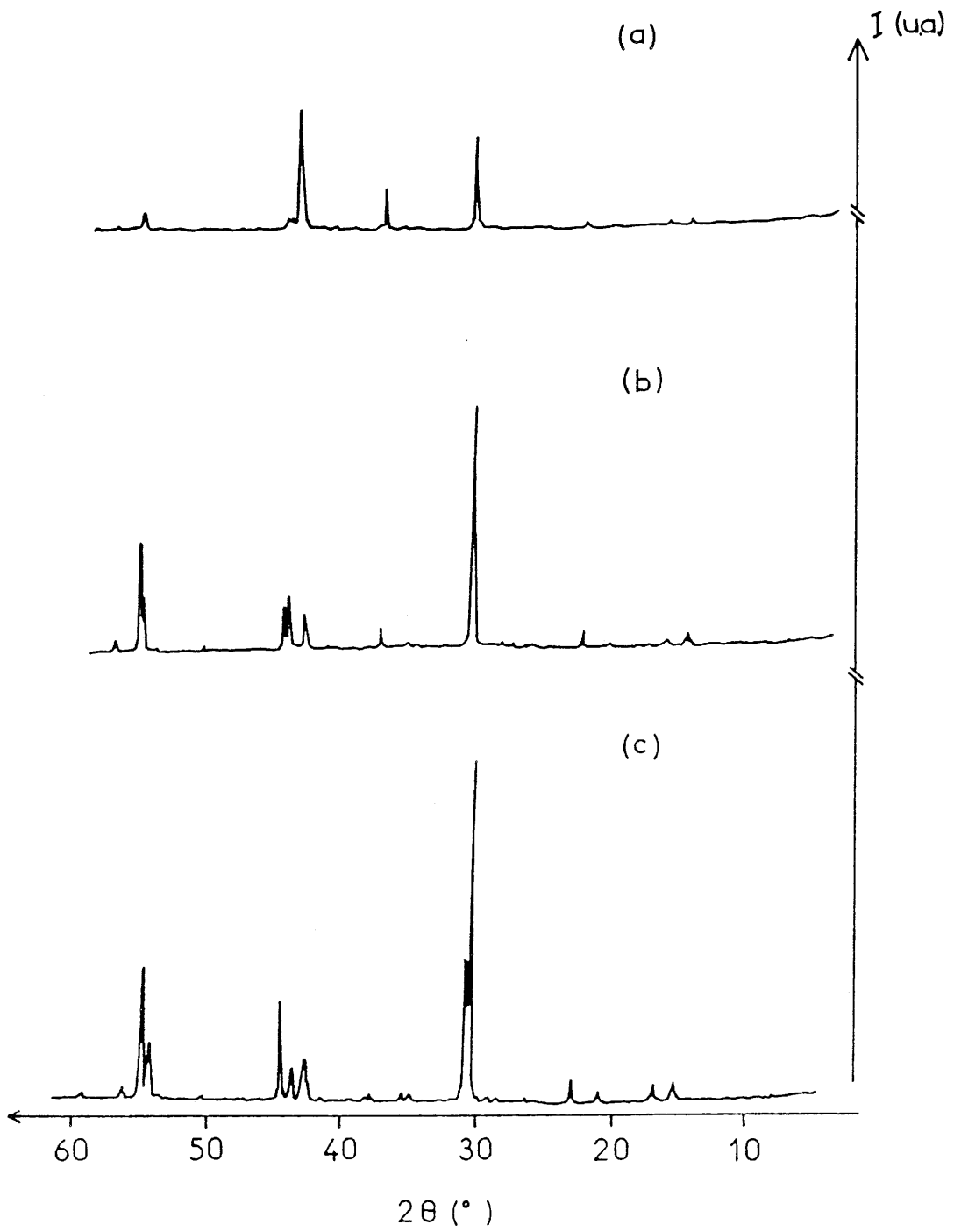
IV.3.2 / Etude radiocristallographique.

Les diffractogrammes de $La_2Li_{0,50}Au_{0,50}O_4$, $Nd_2Li_{0,50}Au_{0,50}O_4$, et $Sm_2Li_{0,50}Au_{0,50}O_4$ sont reproduits à la figure 53. Les deux premiers ont pu être indexés dans le groupe d'espace Cmmm proposé par F. Abbattista et al. [112] pour le composé contenant du lanthane. Les auteurs ont retenu une maille de paramètres a , b , et c tels que $a = c = a_0\sqrt{2}$ et $b = c_0$, a_0 et b_0 étant les paramètres de la maille quadratique de type K_2NiF_4 , qui ne permet pas de décrire l'ordre intra-plan $Li^{(I)}/Au^{(III)}$ probablement imposé par la différence de charge importante entre les deux cations.

Le diffractogramme de $Sm_2Li_{0,50}Au_{0,50}O_4$ s'apparenterait aussi à celui d'une structure dérivée de celle de K_2NiF_4 , mais le groupe d'espace correspondant n'a pu être déterminé.

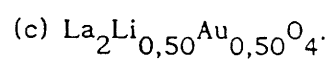
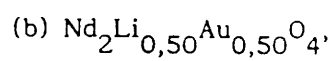
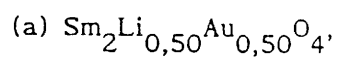
Les paramètres de maille des trois phases sont donnés au tableau VII. Le rapport c_0/a_0 est voisin de 3,05 pour les phases contenant le lanthane ou le néodyme, et de 3,10 pour la phase contenant le samarium.

Dans les structures à couches, notamment celles dérivées de K_2NiF_4 , le rapport c_0/a_0 est un bon indice de la distorsion structurale locale des polyèdres de coordination.



-Figure 53-

Diffractogrammes de:



-Tableau VII-

Paramètres de maille des phases $\text{Ln}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ (Ln = La, Nd, Sm).

	a_o (Å)	c_o (Å)	c_o/a_o
$\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$	4,07	12,41	3,05
$\text{Nd}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$	3,98	12,11	3,04
$\text{Sm}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$	3,92	12,18	3,11

$$\vec{a} = \vec{a}_o + \vec{b}_o, \vec{b} = \vec{c}_o, \text{ et } \vec{c} = \vec{a}_o - \vec{b}_o, \text{ avec } |\vec{a}| = \sqrt{2} \cdot |\vec{a}_o| \text{ et } |\vec{a}_o| = |\vec{b}_o|.$$

a_o et c_o sont les paramètres de la maille de type K_2NiF_4 , a et b sont les paramètres de la maille élémentaire décrivant l'ordre Li/Au.

Il faut remarquer que la valeur de c_o/a_o observée pour ces trois phases est bien inférieure à celles rencontrées pour les oxydes de structure K_2NiF_4 quadratique. Dans le cas où l'ion de transition présente une configuration électronique isotrope, c_o/a_o avoisine $3,30 \pm 0,05$ [$SrLaFe^{(III)}O_4$ ($Fe^{(III)}$, $t_{2g}^3 e_g^2$, $c_o/a_o = 3,28$ [113]), ou $La_2Li_{0,50}Co_{0,50}^{(III)}O_4$ (où à basse température $Co^{(III)}$ est à spin faible, $t_{2g}^6 e_g^0$, $c_o/a_o = 3,34$)]. Lorsque l'ion de transition présente une configuration électronique anisotrope deux cas peuvent se présenter: soit la différence de population électronique entre les deux orbitales de type e_g est de un électron (ion Jahn Teller) [par exemple $La_2Li_{0,50}Ni_{0,50}^{(III)}O_4$ [103] ($Ni^{(III)}$ à spin faible, $t_{2g}^6 d_{z^2}^1$, $c_o/a_o \approx 3,43$), $Sr_{0,50}La_{1,50}Li_{0,50}Fe_{0,50}^{(IV)}O_4$ [90] ($Fe^{(IV)}$ à spin fort, $t_{2g}^3 d_{z^2}^1$, $c_o/a_o \approx 3,46$)], soit elle est de deux électrons [cas de $La_2Li_{0,50}Cu_{0,50}^{(III)}O_4$ [70] ($Cu^{(III)}$ d^8 à spin faible, $t_{2g}^6 d_{z^2}^2$, $c_o/a_o \approx 3,54$)] (Tableau VIII).

Cette faible valeur est à rapprocher de celle observée dans le cas de Nd_2CuO_4 [19] ($c_o/a_o \approx 3,08$) où les couches renfermant $Cu^{(II)}$ ($t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^1$) sont constituées de plans carrés (CuO_4) liés par les sommets (Fig. 54).

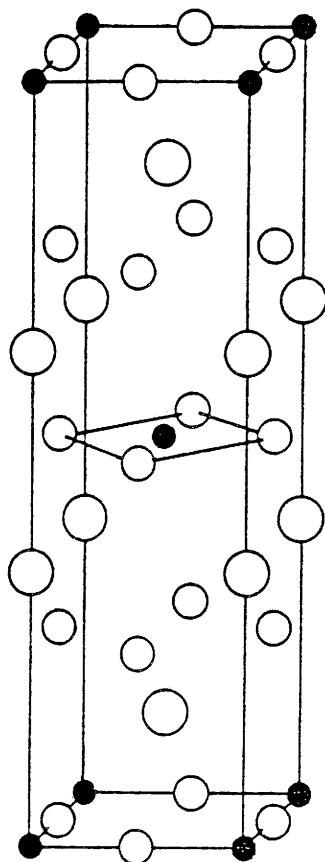
Si comme il a été suggéré par mesure de susceptibilité magnétique $Au^{(III)}$ adopte une configuration d^8 à spin faible, une valeur aussi faible du rapport c_o/a_o pour les phases $Ln_2Li_{0,50}Au_{0,50}O_4$ ($Ln = La, Nd, Sm$) est difficilement compatible avec une très forte élongation du polyèdre de coordination (MO_6) comme observé pour $La_2Li_{0,50}Cu_{0,50}O_4$ ($c_o/a_o \approx 3,54$) où un ordre Li/Cu est postulé au sein des couches de type perovskite. En revanche les valeurs voisines de c_o/a_o observées pour $La_2Li_{0,50}Au_{0,50}O_4$ et Nd_2CuO_4 impliqueraient que $Au^{(III)}$ soit en coordinence plan-carré.

Afin de vérifier, d'une part le degré d'oxydation de l'or et d'autre part son environnement oxygéné, une étude par spectroscopie Mössbauer a été entreprise.

-Tableau VIII-

phases	c_o/a_o	conf. élec.	réf.
$K_2Ni^{(II)}F_4$	3,26	d^8	[110]
$La_2Li_{0,50}Al^{(III)}_{0,50}O_4$	3,38	d^0	[111]
$La_2Li_{0,50}Mn^{(III)}_{0,50}O_4$	3,42	d^4	[112]
$La_{1,75}Li_{0,75}Fe^{(IV)}_{0,5}O_4$	3,43	d^4	[113]
$La_2Li_{0,50}Co^{(III)}_{0,50}O_4$	3,34	d^6	[95]
$La_2Li_{0,50}Ni^{(III)}_{0,50}O_4$	3,43	d^7	[89]
$La_2Li_{0,50}Cu^{(III)}_{0,50}O_4$	3,54	d^8	[70]

Rapport c_o/a_o pour différentes phases de type K_2NiF_4 .



○ : Nd

● : Cu

○ : O

-Figure 54-

Structure Nd_2CuO_4 .

IV.3.3 / Etude par spectroscopie Mössbauer.

Cette étude a porté sur la résonance Mössbauer de ^{197}Au à 4,2 K dans la phase $\text{Nd}_{2}\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ (collaboration avec J.P. Sanchez du C.E.N.G. de Grenoble). La source utilisée était ^{195}Pt .

Le spectre représenté à la figure 55 peut être déconvolué en un doublet, présentant un éclatement quadripolaire, ainsi qu'en un singulet.

Le doublet est caractérisé par un déplacement chimique $\delta = 3,75 \pm 0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ (mesuré par rapport à l'or métallique) et une valeur de l'éclatement quadripolaire Δ proche de $3,28 \pm 0,01 \text{ mm.s}^{-1}$ (Tableau IX). Ces valeurs de δ et Δ comparées aux valeurs de divers matériaux renfermant de l'or (tableau X) conduisent à proposer pour celui-ci un degré d'oxydation de +III et une coordinence 4 plan-carré.

Dans un tel environnement, du fait de la covalence importante des liaisons $\text{Au}^{(\text{III})}-\text{O}$, $\text{Au}^{(\text{III})}$ adopte la configuration électronique d^8 à spin faible ($t_{2g}^6 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^0$).

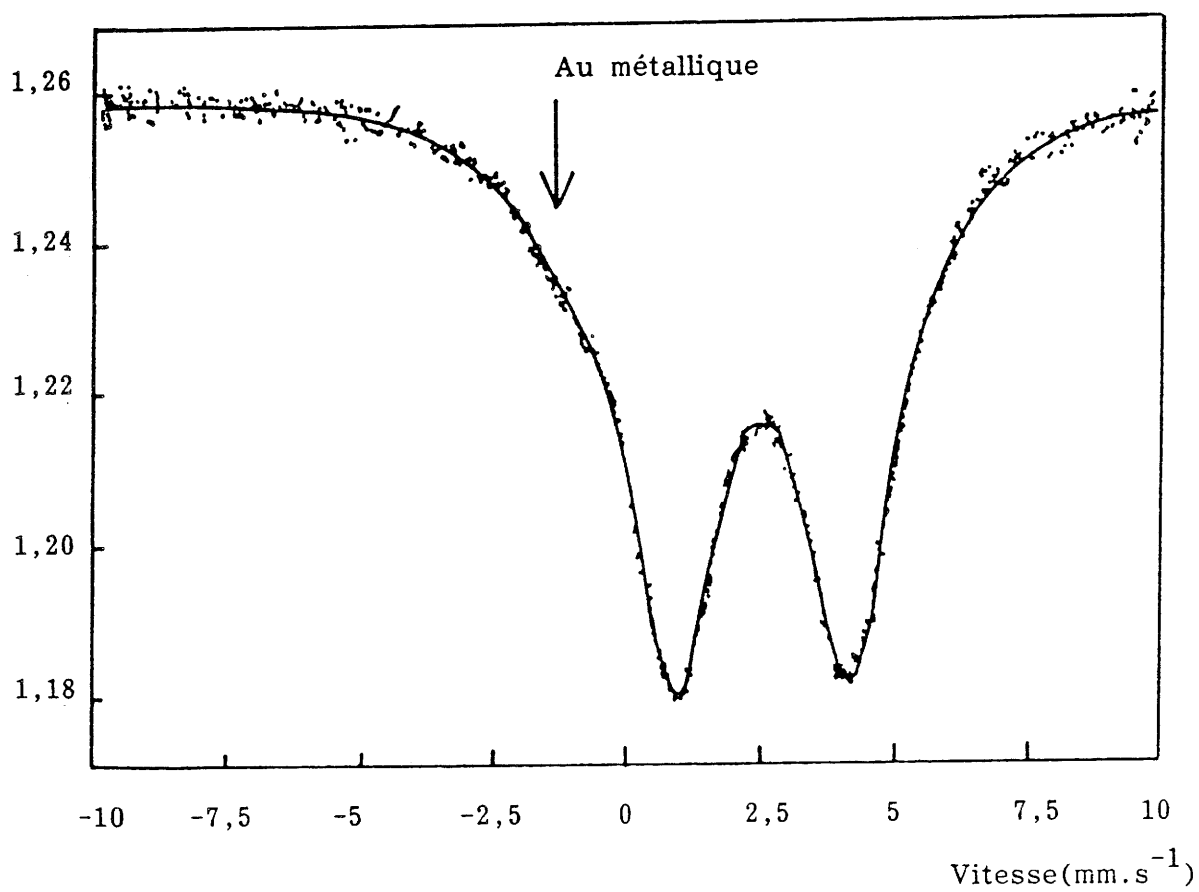
Le singulet indique la présence d'environ 5 à 6 % d'or métallique induit probablement par la décomposition de l'oxyde thermiquement peu stable.

Le spectre de résonance Mössbauer de l'euporium (^{152}Eu) dans la phase isotype $\text{Nd}_{1,50}\text{Eu}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ a été réalisé à 293 K au laboratoire par L. Fournès. La source utilisée était $^{151}\text{SmF}_3$. Le signal présenté à la figure 56 est étalonné par rapport à EuF_3 . Il comporte un singulet caractérisé par un déplacement chimique δ de $0,9 \pm 0,02 \text{ mm.s}^{-1}$.

IV.3.4 / Etude RMN ^7Li de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.

Une étude par résonance magnétique nucléaire a été menée au laboratoire

coups par canal



-Figure 55-

Spectre de résonance Mössbauer de ^{197}Au dans la phase $\text{Nd}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.

-Tableau IX-

	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	Γ (%)
Au ^(III)	3,75	3,21	94
Au ⁽⁰⁾	0	0	6

Données Mössbauer de ¹⁹⁷Au dans Nd₂Li_{0,5}Au_{0,5}O₄.

-Tableau X-

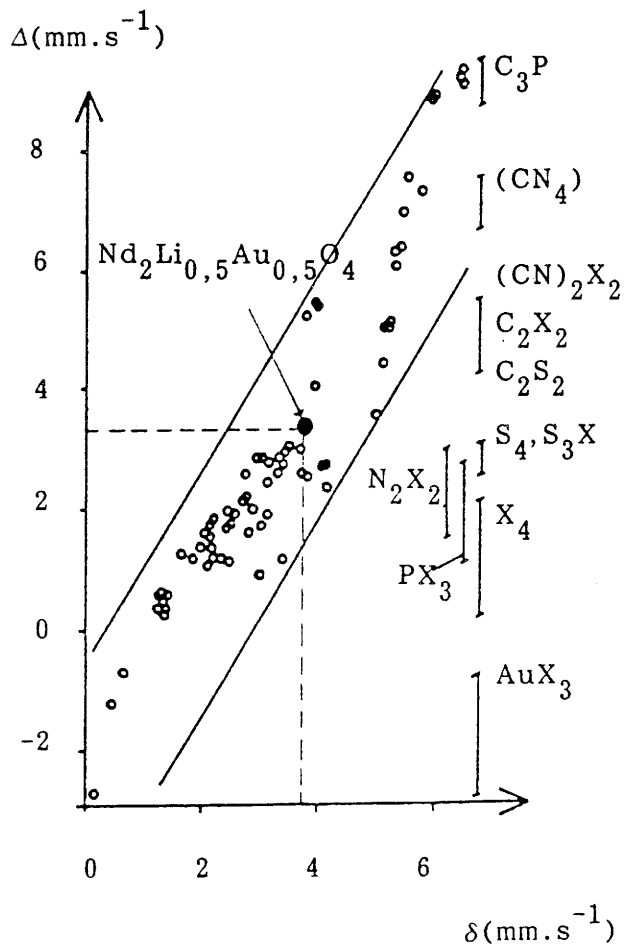
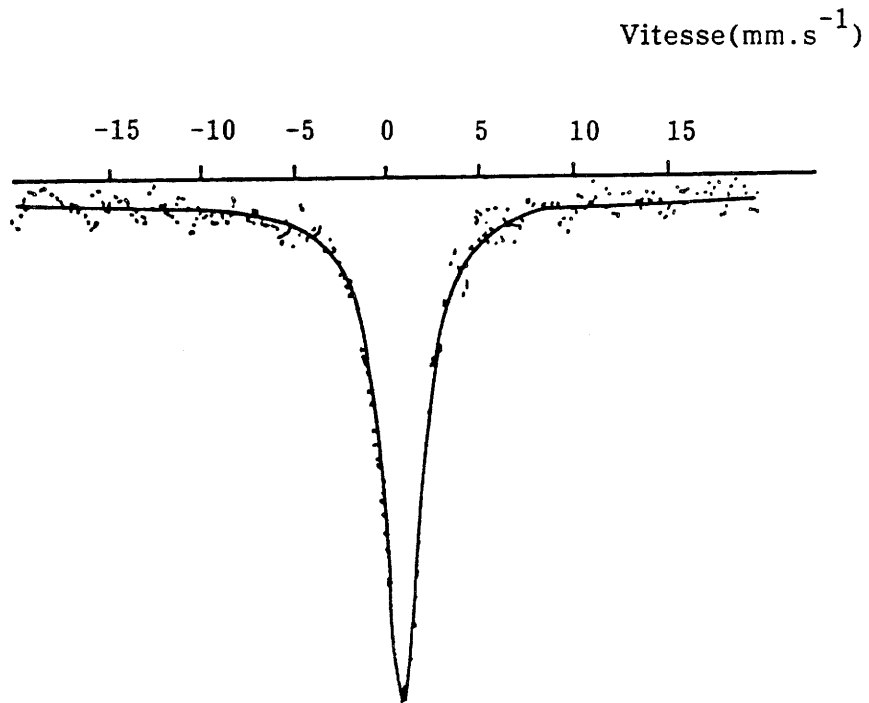
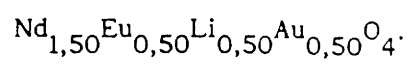


Diagramme de corrélation des paramètres Mössbauer de divers matériaux renfermant Au dans différents environnements.



-Figure 56-

Spectre de résonance Mössbauer de ^{152}Eu dans la phase



en collaboration avec G. Villeneuve et K.S. Suh sur la phase $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ dans le but de préciser l'environnement du lithium.

Le noyau de ${}^7\text{Li}$ ($I = 3/2$) dans les oxydes $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{M}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) [118] est sensible à l'environnement électrostatique et donc à la symétrie des sites proches voisins ($\text{M}^{(\text{III})}\text{O}_6$) au travers de l'interaction de son moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique.

Les spectres de résonance en fonction de la température ont été enregistrés à 77,727 MHz à l'aide d'un spectromètre Brücker MSL 200. Représentés à la figure 57, ceux-ci sont caractérisés par trois facteurs:

- (i) l'absence d'éclatement quadripolaire ou bien un éclatement quadripolaire de valeur supérieure à 100 KHz (largeur de la fenêtre utilisée),
- (ii) une raie simple -symétrique et étroite à température ambiante- dont la largeur à mi-hauteur n'excède pas 750 Hz,
- (iii) un élargissement de cette raie à température décroissante.

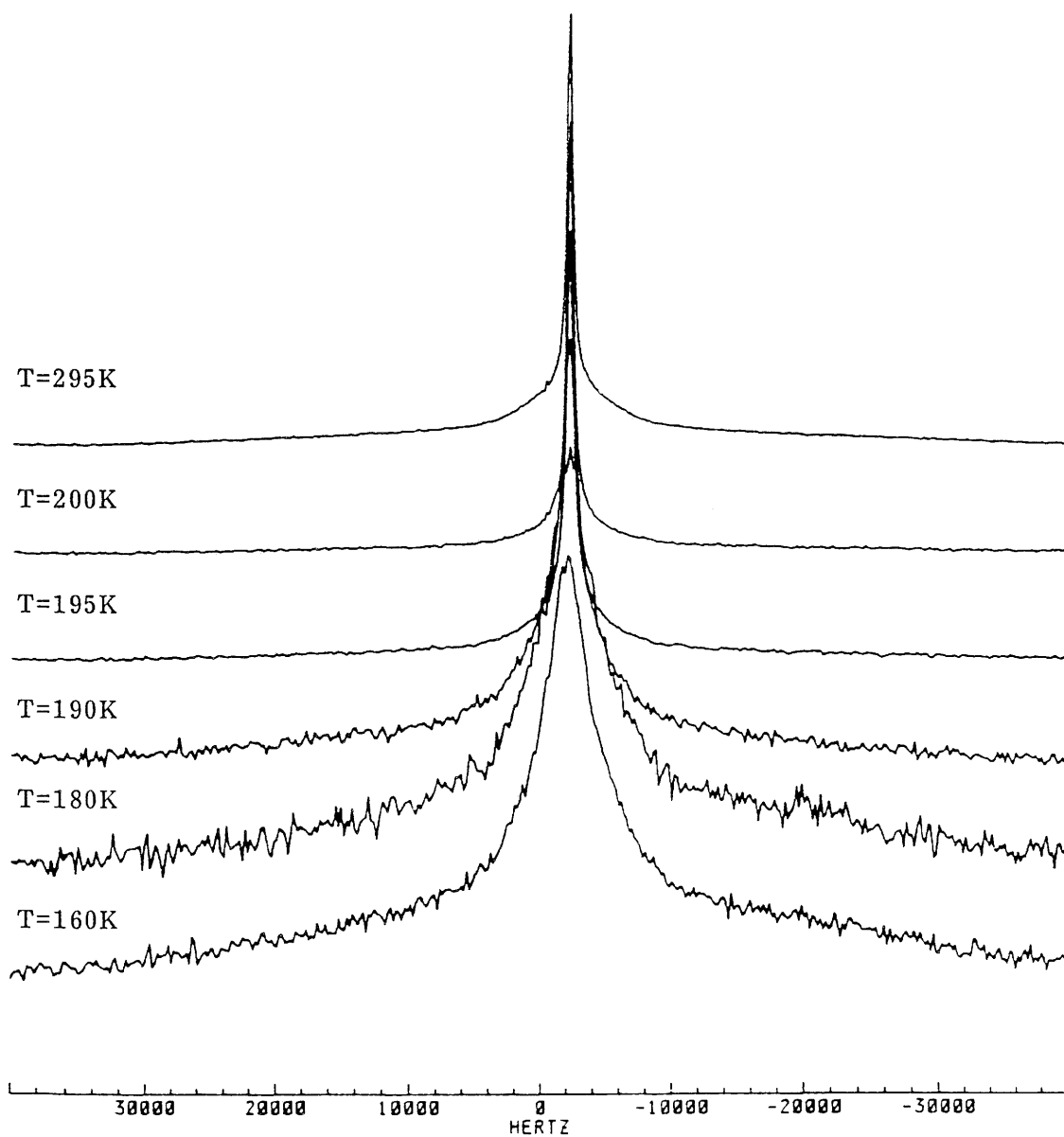
Ces résultats diffèrent de ceux trouvés pour les phases $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{M}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) [114] où le lithium était caractérisé par un moment quadripolaire de l'ordre de 45 à 50 KHz, valeur rendant compte de l'élongation du site octaédrique voisin du cation $\text{M}^{(\text{III})}$ (soit du fait de la distorsion de type Jahn Teller dans le cas de $\text{Ni}^{(\text{III})}$, soit induit par la configuration d^8 à spin faible de $\text{Cu}^{(\text{III})}$).

Une telle déformation du site renfermant le cation $\text{M}^{(\text{III})}$ s'accroît de $\text{Co}^{(\text{III})}$ à $\text{Cu}^{(\text{III})}$ et peut donc être reliée à la configuration électronique de $\text{M}^{(\text{III})}$ à 293 K: $\text{Co}^{(\text{III})} t_{2g}^6 e_g^0$, $\text{Ni}^{(\text{III})} t_{2g}^6 d_z^1$, et $\text{Cu}^{(\text{III})} t_{2g}^6 d_z^2$.

Pour la phase $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$, l'examen de la raie de RMN de ${}^7\text{Li}$ à 293 K peut amener deux types d'informations.

La très faible largeur de la raie de résonance (≈ 750 Hz comparée à 1500 Hz dans le cas de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$ [114]) pourrait être due soit à

${}^7\text{Li}$ < LA2 LI.5 AU.5 O4 > : 295-200-195-190-180-160 K



-Figure 57-

Spectres RMN de ${}^7\text{Li}$ dans $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Au}_{0.5}\text{O}_4$ en fonction de la température.

l'environnement du lithium différent de celui octaédrique, soit à une certaine mobilité de cet ion. L'absence de conductivité ionique détectable sur une pastille réalisée à partir du matériau $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ impliquerait au sein de cet oxyde un polyèdre particulier pour $\text{Li}^{(I)}$.

La symétrie de la raie de résonance conduit à admettre que ce site est régulier.

Aucune transition structurale n'ayant été observée par diffraction des rayons X entre 293 et 77 K, l'évolution thermique de la largeur de cette raie ne peut être corrélée à des modifications importantes d'environnement (par exemple passage d'un environnement octaédrique à celui plan-carré).

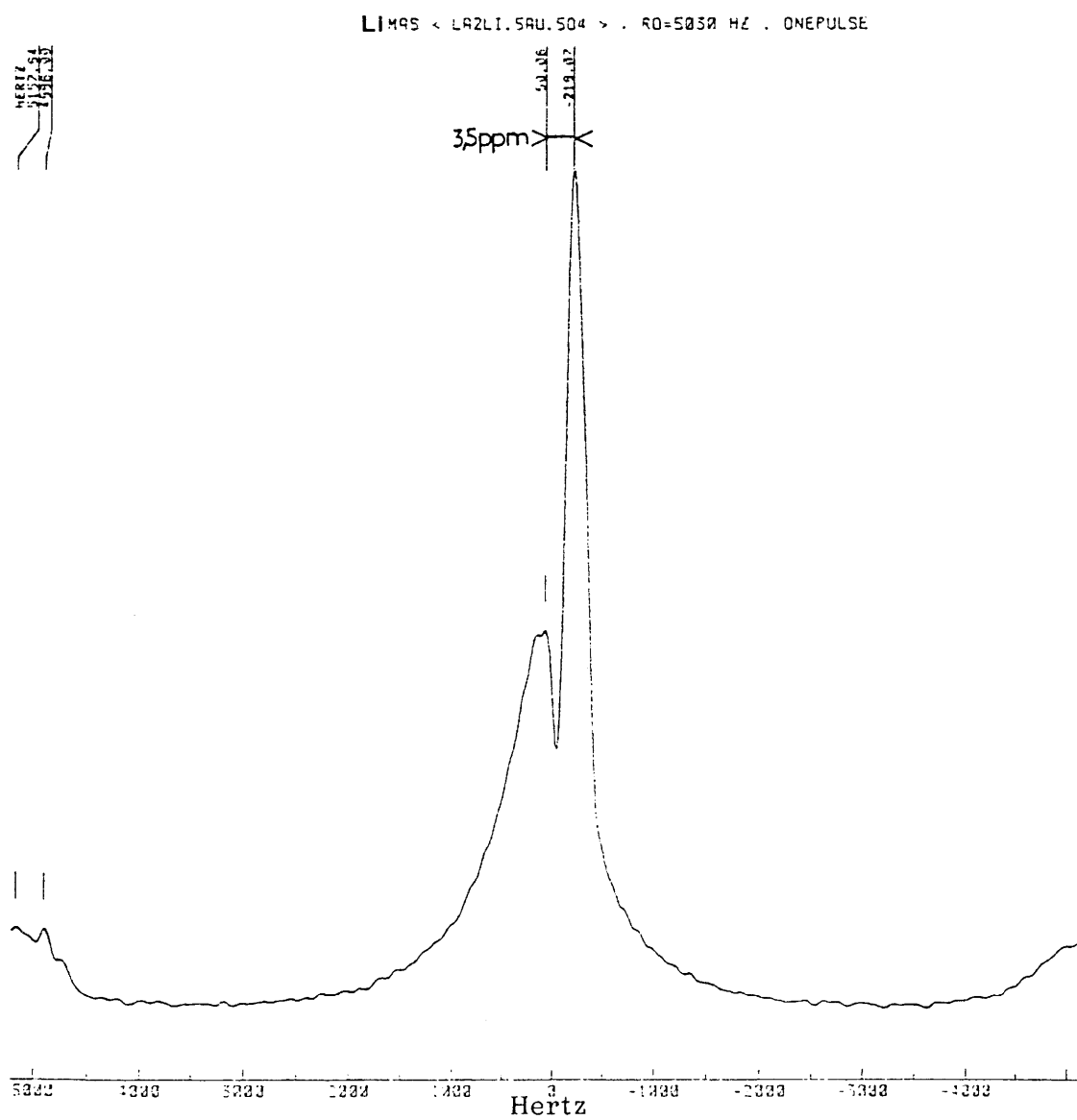
Une étude en RMN de haute résolution du ^7Li par la technique de rotation à l'angle magique (technique M.A.S., fréquence de rotation ≈ 5 KHz) a été entreprise afin de préciser la symétrie de l'environnement du lithium à température ambiante.

Le spectre est donné à la figure 58. Il indique la présence de deux sites distincts mais assez proches pour le lithium (écart de 3,5 ppm environ) dans un rapport voisin de 1/1. Ceci est confirmé par la forme des bandes de rotation. En outre l'intensité significative des deux raies exclue la possibilité d'une contribution due à des phases additionnelles non décelées sur les spectres de diffraction des rayons X.

L'existence de deux sites cationiques dans des structures à couches de type K_2NiF_4 a déjà été postulée lors de l'étude par résonance Mössbauer de $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}^{(IV)}\text{O}_4$ [94].

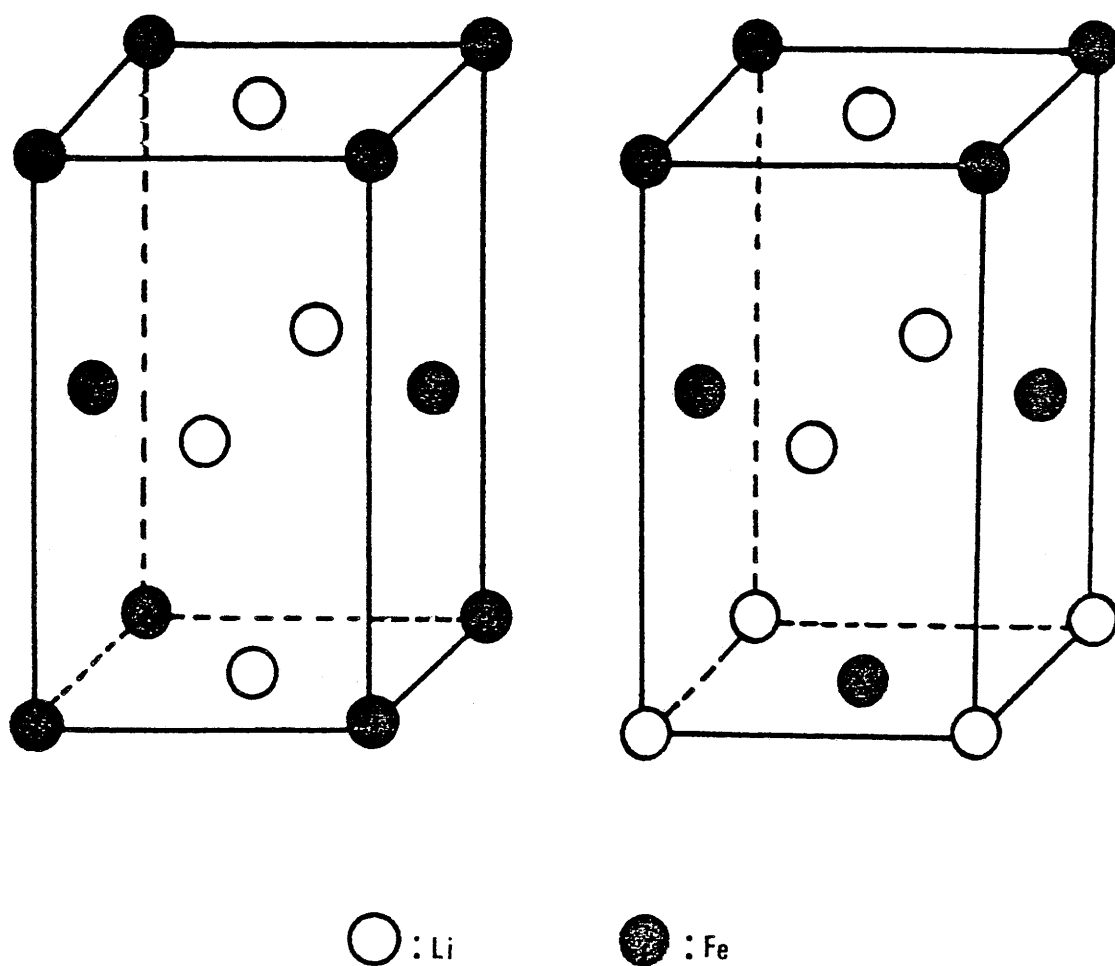
Ces deux sites sont induits par les défauts d'empilement des couches contenant les éléments $\text{Li}^{(I)}$ et $\text{Fe}^{(IV)}$ le long de l'axe c (Fig. 59).

Dans le cas de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}^{(III)}\text{O}_4$ deux types de couches peuvent être envisagées:



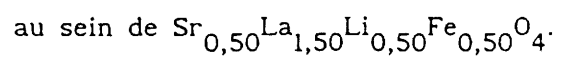
-Figure 58-

Spectre RMN M.A.S. de ${}^7\text{Li}$ dans $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.



-Figure 59-

Représentation schématique des deux arrangements possibles des couches (Li/Fe)



- soit nous avons des couches de composition mixte $\text{Li}^{(I)}$, $\text{Au}^{(III)}$,
- soit nous observons des couches contenant uniquement soit $\text{Au}^{(III)}$ soit $\text{Li}^{(I)}$.

Dans la mesure où nous admettons une probabilité de 50 % qu'un $\text{Li}^{(I)}$ ou qu'un $\text{Au}^{(III)}$ soit au dessus d'un ion $\text{Li}^{(I)}$ pris comme référence, l'une ou l'autre répartition conduit à deux types de sites [cas identique à $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_4$ (Fig. 59)].

IV.3.5 / Discussion.

Au travers des diverses caractérisations physico-chimiques de la phase $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$, il est possible d'admettre les points suivants:

- L'or est au degré d'oxydation +III (dosage et résonance Mössbauer).
- L'environnement de $\text{Au}^{(III)}$ est plan-carré (étude Mössbauer). Un polyèdre de coordination (AuO_6) très étiré le long de l'axe Oz est à exclure du fait de la très faible valeur de c_o/a_o observée (3,05 au lieu de 3,54 pour $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Cu}^{(III)}_{0,50}\text{O}_4$).
- Le lithium occupe deux types de sites (très voisins sur le plan cristallographique) ce qui est en accord avec la structure à couches (quelle que soit la répartition de $\text{Li}^{(I)}$ et $\text{Au}^{(III)}$ dans les couches) (RMN haute résolution de ^7Li).

Il n'est pas possible de trancher sur la nature de l'environnement de $\text{Li}^{(I)}$, en effet aucune conclusion ne peut être tirée de la valeur de l'éclatement quadripolaire. Une étude RMN avec une largeur de fenêtre plus importante pourrait permettre de lever cette ambiguïté.

Cependant la faible largeur de la raie de résonance suggérerait un site régulier et probablement différent de l'octaèdre.

La combinaison de ces diverses données pouvait conduire à trois hypothèses concernant la structure en couches de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.

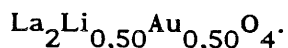
(1) $\text{Au}^{(\text{III})}$ et $\text{Li}^{(\text{I})}$ sont ordonnés (ordre 1/1) dans les mêmes couches et présentent un environnement de type plan-carré. Dans ce cas nous observerions une structure proche de celle de Nd_2CuO_4 mais ordonnée.

(2) $\text{Au}^{(\text{III})}$ et $\text{Li}^{(\text{I})}$ sont toujours ordonnés dans les mêmes couches, mais si $\text{Au}^{(\text{III})}$ conserve la coordinence plan-carré, $\text{Li}^{(\text{I})}$ adopterait une coordinence tétraédrique. La structure ainsi induite serait un peu plus compliquée. Il serait en particulier nécessaire de postuler que l'octaèdre (LiO_6) se transforme en tétraèdre (LiO_4) au travers de la création de deux lacunes d'oxygène [119].

(3) Les cations $\text{Li}^{(\text{I})}$ et $\text{Au}^{(\text{III})}$ sont dans deux types de couches différentes: enchainement de plans-carrés AuO_4 d'une part et de couches formées d'octaèdres (LiO_6) ou de tétraèdres (LiO_4), d'autre part.

Sur la base de ces diverses hypothèses, une analyse par la méthode Rietveld du spectre de poudre a été entreprise pour $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.

IV.3.6 / Analyse par la méthode Rietveld du spectre de poudre de



Afin de préciser la structure, une analyse par la méthode de Rietveld [63] du spectre de poudre de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ a été entreprise à partir de diverses hypothèses de répartition des cations Li et Au.

La technique d'analyse par la méthode Rietveld des spectres de diffraction X sur poudre exige un certain nombre de précautions lors de la préparation des enregistrements. L'existence d'orientations préférentielles pouvant modifier totalement l'interprétation des spectres, nous avons observé en microscopie

électronique à balayage la morphologie des grains de nos échantillons. Les clichés de la figure 60 montrent des agglomérats de cristaux ne présentant pas de développements préférentiels de l'une ou plusieurs de leurs dimensions.

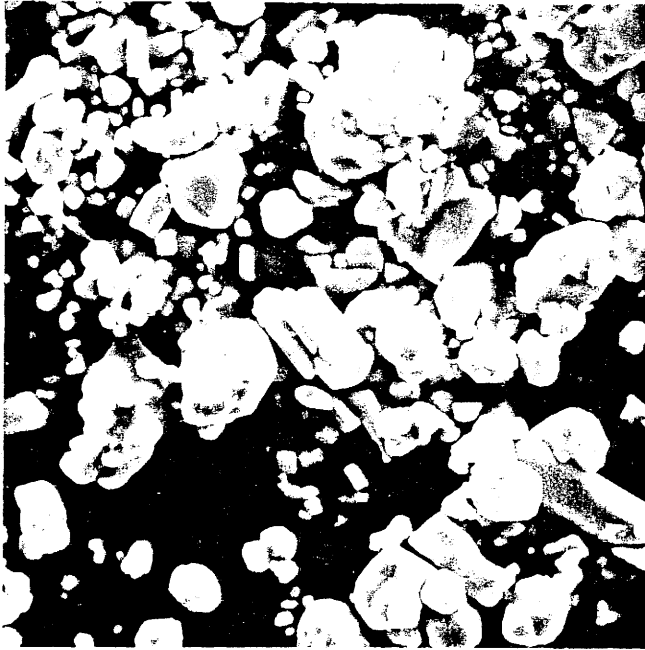
Le porte-échantillon a été rempli en tamisant la poudre sans la tasser. Le spectre de diffraction des rayons X enregistré à 293 K est présenté à la figure 61.

Les trois hypothèses structurales formulées au paragraphe IV.3.5 ont été confrontées à celle de F. Abbattista et al. [112] qui postulait un ordre Li/Au en lieu du site de Ni au sein de la structure de type K_2NiF_4 . Le groupe d'espace est Cmmm et les paramètres de maille retenus sont $a = c = 5,76 \text{ \AA}$ et $b = 12,47 \text{ \AA}$. a et c sont dirigés suivant les directions diagonales à a_0 du plan xOy de la maille de K_2NiF_4 .

Le critère de comparaison retenu est le coefficient de corrélation R_{Bragg} . Il vaut 25 % pour la structure proposée par ces derniers auteurs.

Pour chaque hypothèse les variables sont libérées dans l'ordre qui suit: le facteur d'échelle, les paramètres de profil de raie, les paramètres de maille, les positions atomiques du lanthane et de l'or, les positions atomiques du lithium et de l'oxygène, les taux d'occupation des sites et les facteurs d'agitation thermique isotropes.

La structure correspondant à la première hypothèse peut être décrite dans le groupe d'espace Pmmm à partir de celle de Nd_2CuO_4 ($Z = 2$) [19]. Le lanthane et l'oxygène occupent les positions respectives de Nd et O tandis que le lithium et l'or, tous les deux en coordinence 4 (plan-carré) sont à la place de Cu (Fig. 62a). L'ordre 1/1 entre ces deux cations impose un choix de paramètres identique à celui de F. Abbattista et al. [112] pour décrire la maille: $a = c = a_0 \cdot \sqrt{2}$, $Z = 4$ (a_0 étant le plus petit paramètre de la maille de



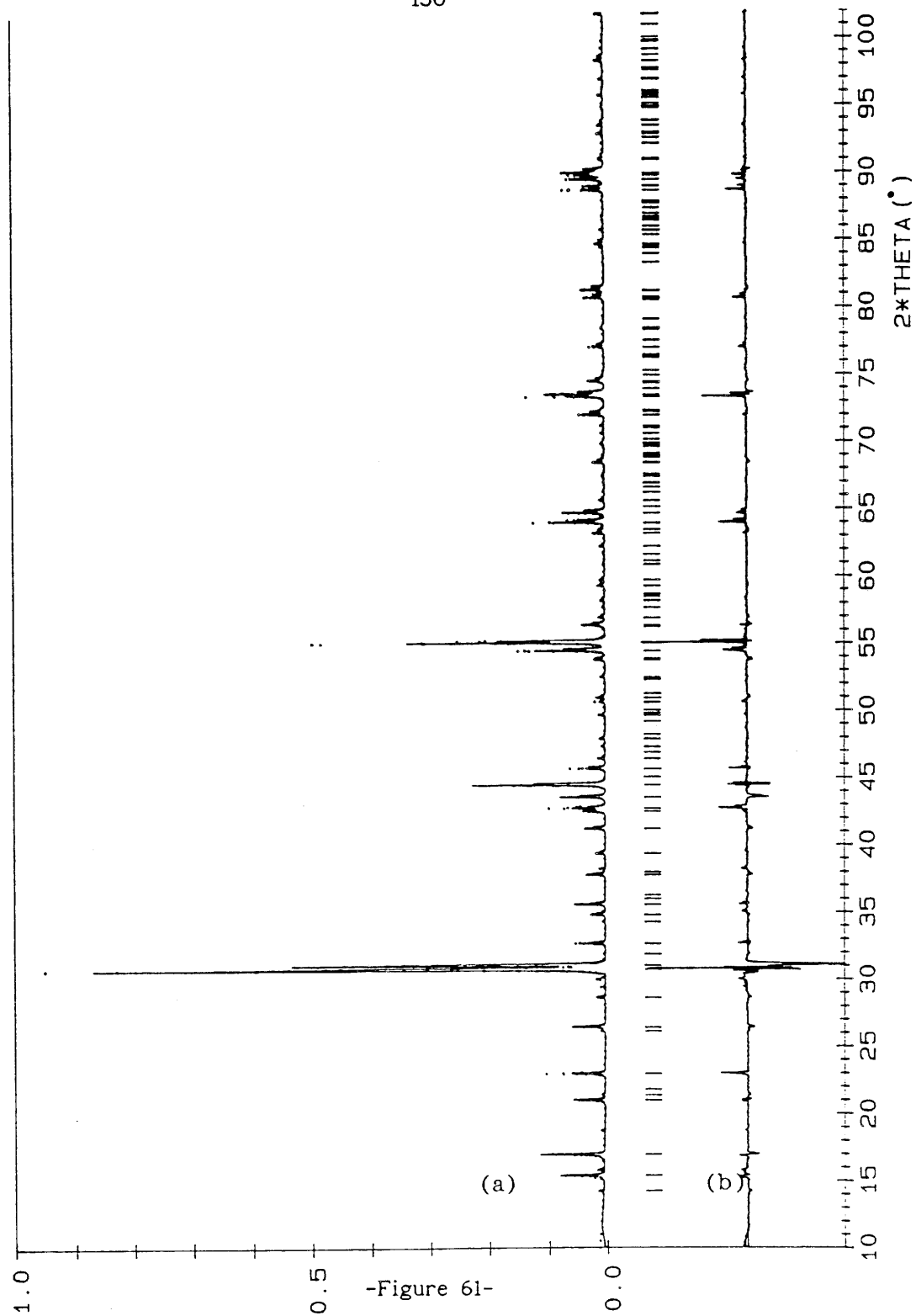
— 10 micromètres.



— 1 micromètre.

-Figure 60-

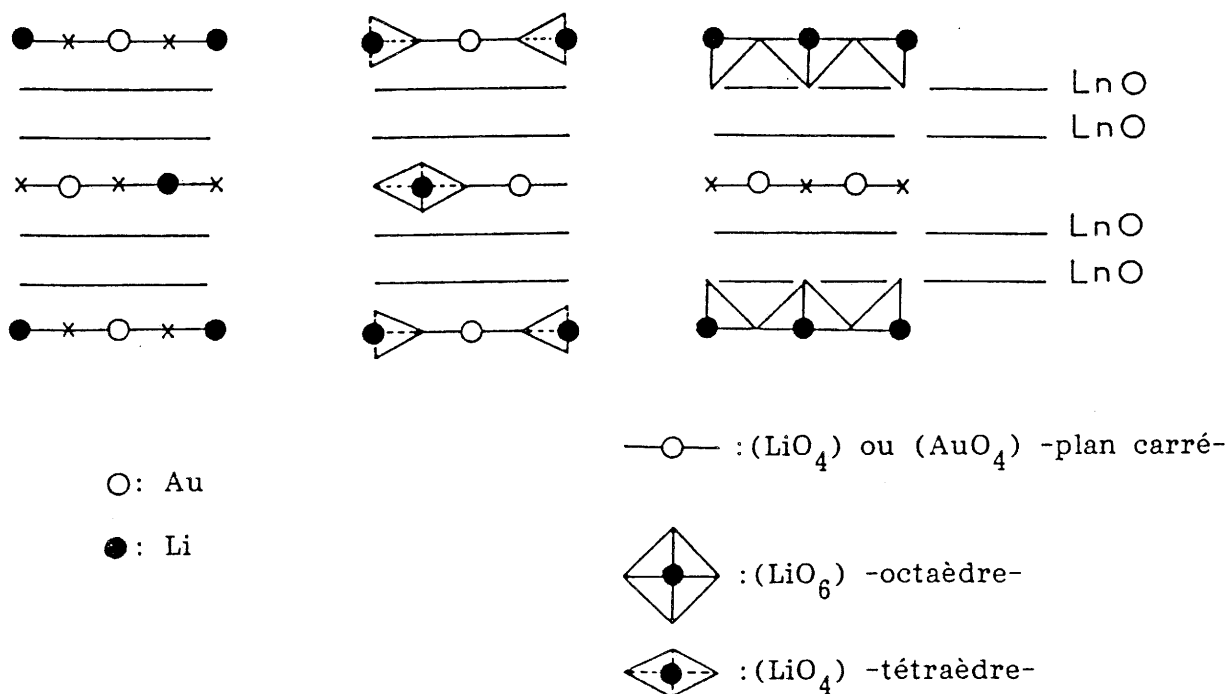
Clichés de microscopie électronique à balayage de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.



(a) Pointillés: diffractogramme expérimental de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.

Trait continu: spectre calculé d'après les données de F. Abbattista et al. [108].

(b) Spectre-différence ($I_{\text{exp.}} - I_{\text{calc.}}$).



-Figure 62-

Représentations schématiques des diverses hypothèses structurales:

- (a) structure de type Nd_2CuO_4 avec un ordre 1/1 entre $\text{Li}^{(\text{I})}$ et $\text{Au}^{(\text{III})}$.
- (b) structure hypothétique avec un ordre 1/1 entre $\text{Li}^{(\text{I})}$ en coordination 4 tétraédrique et $\text{Au}^{(\text{III})}$ en coordination 4 plan-carré.
- (c) structure hypothétique avec une alternance de couches d'octaèdres (LiO_6) et de couches de plans-carrés (AuO_4).

type Nd_2CuO_4).

Cette disposition conduit à une valeur de R_{Bragg} de 17 %.

La seconde hypothèse: alternance de plans-carrés (AuO_4) et de tétraèdres (LiO_4) au sein d'une même couche (Fig. 62b), a été construite dans le groupe d'espace Pmmm à partir des positions atomiques correspondant à la maille de Nd_2CuO_4 . Dans ce cas, l'ordre $\text{Li}^{(\text{I})}/\text{Au}^{(\text{III})}$ impose aussi un choix de paramètres particuliers ($a = c = a_0 \cdot \sqrt{2}$, $Z = 4$).

Un tel arrangement ne permet pas d'affiner la structure et le calcul de R_{Bragg} diverge.

Finalement, la troisième hypothèse qui postule une alternance de couches de plans-carrés (AuO_4) et de couches d'octaèdres (LiO_6) (Fig. 62c), formulée suivant le groupe d'espace Pmm2 ($a = a_0$, $Z = 2$) ne conduit pas à une convergence de R_{Bragg} .

Ces résultats suggèrent que Au est effectivement en coordinence 4 plan-carré car l'hypothèse basée sur la structure de type Nd_2CuO_4 décrit mieux celle de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$, confirmant ainsi les mesures de résonance Mössbauer sur l'or. En revanche, la valeur élevée de R_{Bragg} montre que cette hypothèse ne décrit pas parfaitement la structure. La faiblesse des facteurs de diffusion atomiques de Li et O devant ceux de La et Au et le manque d'informations sur l'environnement oxygéné du lithium rendent difficile l'étude structurale par diffraction des rayons X.

IV.4 / CONCLUSION.

L'étude entreprise sur la phase $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ apporte quelques informations sur la stabilisation de Au au sein d'un réseau oxygéné.

Le spectre de résonance Mössbauer de ^{197}Au et le dosage chimique indique un degré d'oxydation de +III pour cet ion.

Il adopte une configuration électronique d^8 à spin faible (résonance Mössbauer) dans un environnement régulier plan-carré (valeur de c_o/a_o relativement faible).

En outre, le lithium ne présente probablement pas le même type d'environnement qu'au sein des phases $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{M}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) (octaèdre allongé le long de Oz).

Le spectre RMN de haute résolution de ^7Li révèle deux environnements proches pour Li qui pourraient être dû à un désordre statistique dans l'alternance des couches contenant Li et Au.

L'affinement de la structure de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ est rendu très difficile du fait de la différence importante des facteurs de diffusion de Li ($Z = 3$) et de Au ($Z = 79$).

La détermination de la structure du matériau par la méthode Rietveld pourrait être complétée en développant un travail plus systématique en RMN de haute résolution du ^7Li sur des oxydes de type $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{M}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$ de structures connues dans le but de préciser l'éventuelle relation entre les caractéristiques structurales de l'environnement du lithium et celles du spectre de RMN (déplacement chimique et éclatement quadripolaire), ainsi que par une étude par diffraction des neutrons.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de tenter de définir le rôle de quelques paramètres dans l'induction de la supraconduction dans les oxydes de cuivre.

L'analyse des caractéristiques structurales et chimiques communes des divers oxydes de cuivre supraconducteurs nous a permis de retenir l'un d'entre-eux: La_2CuO_4 . Sa formulation chimique relativement simple limitant le nombre de paramètres à prendre en compte, son étude a été entreprise.

L'utilisation de hautes pressions d'oxygène nous a conduit à préciser les relations entre la stoechiométrie en oxygène, les modifications structurales, et l'évolution des propriétés électroniques du matériau. L'augmentation de la pression d'oxygène lors du traitement enrichit La_2CuO_4 en oxygène, conduit à une diminution de la distorsion orthorhombique à température ambiante, à un accroissement de son volume supraconducteur mais ne modifie pas sa température critique (T_{cr}). A basse température, l'effet d'un tel traitement peut être interprété sur le plan structural comme l'enrichissement en une phase supraconductrice $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ d'un mélange biphasé de composition moyenne $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta < \delta'$). Les atomes d'oxygène excédentaires viennent probablement se placer en position interstitielle entre les couches La-O (voir la figure 16b page 54). En outre, le traitement sous pression d'oxygène minimise les défauts liés à une non stoechiométrie en lanthane.

La variation des propriétés électroniques de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ est importante et dépend de la stoechiométrie en oxygène (semi-conducteur pour $\delta \approx 0$, supraconducteur pour $\delta > 0$), mais aussi de la nature des cations pouvant remplacer partiellement le lanthane ou le cuivre. La substitution au lanthane

de l'indium qui présente le même degré d'oxydation modifie la structure et la température critique du composé.

La disparition de la supraconduction pour de très faibles taux de substitution du cuivre par le nickel souligne l'importance de la liaison Cu-O dans le phénomène de supraconduction.

En étendant nos investigations au système La-Cu-O, nous avons montré que l'emploi de la pression d'oxygène ne permettait pas de synthétiser les phases $(\text{LaO})_1(\text{LaCuO}_3)_m$ avec $1 < m < 5$, mais conduisait plutôt à un mélange des phases $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ et LaCuO_3 .

Une étude de la substitution au lanthane de l'yttrium au sein de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ nous a permis de moduler les propriétés électroniques de tels matériaux. Lorsque x augmente de 0 à 0,20, le matériau initialement métallique devient isolant. Un état supraconducteur n'a pu être mis en évidence.

Enfin en tentant d'élargir cette étude à un autre métal de transition, la caractérisation de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}^{(\text{III})}\text{O}_4$ a apporté quelques informations sur l'environnement oxygéné des atomes de lithium et d'or. Ce dernier travail est un point de départ pour la recherche de structures susceptibles de recevoir des métaux de transition présentant une valence mixte.

Si l'intense effort mené sur les oxydes de cuivre a permis la découverte de nouveaux supraconducteurs, la complexité croissante de leurs formulations nous engage à rechercher la supraconduction dans d'autres systèmes oxygénés ne contenant pas de cuivre. Il y a quatre ans les oxydes supraconducteurs apparaissaient comme des cas isolés, il est actuellement intéressant de constater que ce n'est plus vrai. Si la notion de valence mixte ne suffit pas à expliquer la supraconduction dans les oxydes, celle-ci apparaît néanmoins primordiale. La synthèse de phases possédant un métal de transition présentant deux états de valence au sein d'un même site est une des orientations à donner

aux recherches. Une autre orientation, déjà abordée, consiste à modéliser les matériaux existant en vue d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés physiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller
Z. Phys. B-Condensed Matter **64**, 189-193 (1986)

- [2] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L.Gao,
Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu
Phys. Rev. Lett. **58** (9), 908-910 (1987)

- [3] C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost,
B. Raveau
Z. Phys. B-Condensed Matter **68**, 421-423 (1988)

- [4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano
Jap. J. of Applied Physics **27**, L209-210 (1988)

- [5] Z.Z Sheng, A.M. Hermann
Nature **332**, L55-58 (1988)

- [6] J. Akimitsu, S. Suzuki, M. Watanabe, H. Sawa
Jap. J. of Applied Physics **27**, L1859-1860 (1988)

- [7] R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, L.W. Rupp, L.F. Schneemeyer,
T. Siegrist, R.B. van Dover, P. Marsh, W.F. Peck, P.K. Gallagher,
S.H. Glarum, J.H. Marshall, R.C. Farrow, J.V. Wasczack, R. Hull,
P. Trevor
Nature **336**, 211 (1988)

- [8] K. Yvon, M. François
Z. Phys. B-Condensed Matter 76, 413-444 (1989)
- [9] J.M. Longo, P.M. Raccach
J. of Solid State Chem. 6, 526-531 (1973)
- [10] Von B. Grande, Hk. Müller-Buschbaum, M. Schweizer
Z. anorg. allg. Chem. 428, 120-124 (1977)
- [11] P. Lehudé, M. Darie
C. R. Acad. Sc. Paris t. 276, série C, 1011-1013 (1973)
- [12] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyou Pei, D.G. Hinks, L. Soderholm,
B. Morosin, J.E. Schirber, E.L. Venturini, D.S. Ginley
Phys. Rev. B 38 (16), 11337-11345 (1988)
- [13] M. Tanaka, K. Tsuda, K. Yamada, Y. Endoh, Y. Hidaka, M. Oda, M. Suzuki,
T. Murakami
Jap. J. of Applied Physics 26 (9), L1502-1504 (1987)
- [14] K. Yamada, E. Kudo, Y. Endoh, K. Tsuda, M. Tanaka, K. Kokusho, H. Asano,
F. Izumi, M. Oda, Y. Hidaka, M. Suzuki, T. Murakami
Jap. J. of Applied Physics 27 (7), 1132-1137 (1988)
- [15] T. Roy, T.E. Mitchell
Materials Letters 6 (10), 336-341 (1988)

- [16] J.B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller
J. of Solid State Chem. **8**, 325-330 (1973)
- [17] C. Michel, B. Raveau
Rev. Chim. Minér. **21**, 407-425 (1984)
- [18] H. Sawa, S. Suzuki, M. Watanabe, J. Akimitsu, H. Matsubara, H. Watabe,
S. Uchida, K. Kokusho, H. Asano, F. Izumi, E. Takayama-Muromachi
Nature **337**, 347-348 (1989)
- [19] Von Hk. Müller-Buschbaum, W. Wollschläger
Z. anorg. allg. Chem. **414**, 76-80 (1975)
- [20] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida
Nature **337**, 345-347 (1989)
- [21] Y. Lepage, W.R. McKinnon, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull,
D.M. Hwang
Phys. Rev. B **35** (13), 7245-7248 (1987)
- [22] M.A. Beno, L. Soderholm, D.W. Capone, D.G. Hinks, J.D. Jorgensen,
J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang
Appl. Phys. Lett. **51**, 57 (1987)
- [23] J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen,
B. Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L. Tholence, R. Tournier
Europhys. Lett. **3** (12), 1301-1307 (1987)

- [24] F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida,
N. Watanabe
Jap. J. of Applied Physics 26 (7), L1193-1196 (1987)
- [25] M. Hervieu, B. Domengès, B. Raveau, M. Post, W.R. McKinnon, J.M. Tarascon
Materials Letters 8 (3,4), 73-82 (1989)
- [26] J. Zaanen, A.T. Paxton, O. Jepsen, O.K. Anderson
Phys. Rev. Lett. 60 (25), 2685-2688 (1988)
- [27] A.W. Hewat
Neutron News 2 (1), 28-38 (1990)
- [28] P. Marsh, R.M. Fleming, M.L. Mandich, A.M. DeSantolo, J. Kwo, M. Hong,
L.J. Martinez-Miranda
Nature 334, L141-143 (1988)
- [29] J. Karpinski, C. Beeli, E. Kaldis, A. Wisard, E. Jilek
Physica C 153-155, 830-831 (1988)
- [30] C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan,
E.M. McCarron, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry,
A.W. Sleight
Phys. Rev. B 38 (1), 225-231 (1988)

- [31] B. Morosin, D.S. Ginley, P.F. Hlava, M.J. Carr, R.J. Baughman,
J.E. Schirber, E.L. Venturini
Physica C **152**, 413-423 (1988)
- [32] R.M. Hazen, L.W. Finger, R.J. Angel, C.T. Prewitt, N.L. Ross,
C.G. Hadidiacos, P.J. Heaney, D.R. Veblen, Z.Z. Sheng, A. El Ali,
A.M. Hermann
Phys. Rev. Lett. **60** (16), 1657-1660 (1988)
- [33] C. Martin, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, B. Raveau
C. R. Acad. Sc. Paris t. 307, série II, 27-32 (1988)
- [34] S. Iijima, T. Ichibashi, Y. Shimakawa, T. Manako, Y. Kubo
Jap. J. of Applied Physics **27**, L1054-1057 (1988)
- [35] C.C. Torardi, M.A. Subramanian, J.C. Calabrese, J. Gopalakrishnan,
E.M. McCarron, K.J. Morrissey, T.R. Askew, R.B. Flippen, U. Chowdhry,
A.W. Sleight
Science **240**, 631-634 (1988)
- [36] C. Michel, L. Er-Rakho, B. Raveau
J. Phys. Chem. Solids **49** (4), 451-455 (1988)
- [37] F. Izumi, E. Takayama-Muromachi, Y. Nakai, H. Asano
Physica C **157**, 89-92 (1989)

- [38] L. Er-Rakho, C. Michel, B. Raveau
J. of Solid State Chem. **73**, 514-519 (1988)
- [39] J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzal, S.S.P. Parkin
Phys. Rev. Lett. **60** (6), 542-545 (1988)
- [40] N. Nguyen, L. Er-Rakho, C. Michel, J. Choisnet, B. Raveau,
Mat. Res. Bull. **15**, 891-897 (1980)
- [41] R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, J.J. Krajewski, J.V. Wasczack,
R.M. Fleming, W.F. Peck Jr, L.W. Rupp Jr, P.Marsh, A.C.W.P. James,
L.F. Schneemeyer
Nature **345**, L602-604 (1990)
- [42] D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen, R. Viswanathan
Mat. Res. Bull. **8**, 777-784 (1973)
- [43] L.J. de Jongh
Physica C **152**, 171-216 (1988)
- [44] J.F. Schooley, W.R. Hosler, M.L. Cohen
Phys. Rev. Lett. **12** (17), 474-475 (1964)
- [45] A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Bierstedt
Solid State Comm. **17**, 27 (1975)

- [46] L.F. Mattheiss, E.M. Gyorgy, D.W. Johnson Jr
Phys. Rev. B **37**, 3745 (1988)
- [47] M. Pouchard, J.C. Grenier, J.P. Doumerc
C. R. Acad. Sc. Paris t. **305**, série II, 571-576 (1987)
- [48] L.J. de Jongh
Eur. J. Solid State Inorg. Chem. **27**, 221-308 (1990)
- [49] B.K. Chakraverty
J. Physique **40**, L99-100 (1979)
- [50] B.K. Chakraverty
J. Physique **42** (9), 1351-1356 (1981)
- [51] J. Beille, R. Cabanel, C. Chaillout, B. Chevalier, G. Demazeau,
F. Deslandes, J. Etourneau, P. Lejay, C. Michel, J. Provost, B. Raveau,
A. Sulpice, J.L. Tholence, R. Tournier
C. R. Acad. Sc. Paris t. **304** (18), série II, 1097-1101 (1987)
- [52] H. Kikuchi, Y. Ajiro
J. of the Phys. Soc. of Jap. **57** (8), 2628-2631 (1988)
- [53] W. Kang, G. Collin, M. Ribault, J. Friedel, D. Jérôme, J.M. Bassat,
J.P. Coutures, Ph. Odier
J. Physique **48**, 1181-1186 (1987)

- [54] J.B. Torrance, Y. Tokura, A.I. Nazzal, A. Bezinge, T.C. Huang,
S.S.P. Parkin
Phys. Rev. Lett. **61** (9), 1127-1130 (1988)
- [55] "High Pressure Chemical Synthesis" ed. par J. Jurczak et B. Baranowski
Chap. 5, "Synthesis under oxygen of oxides with unusual oxidation state
or electronic configuration of transition elements." par G. Demazeau,
101-133, éditions ELSEVIER Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1989).
- [56] P. Poix
J. of Solid State Chem. **31**, 95-102 (1980)
- [57] A. Manthiram, J.B. Goodenough
J. of Solid State Chem. **87**, 402-407 (1990)
- [58] Service Central d'Analyses
C.N.R.S.
BP 22 / 69390 Vernaison
- [59] M. Walewski
Thèse de l'Université Bordeaux I, No d'ordre **140**, 2-3 (1982)
- [60] Y. Llabador
Le Courrier du C.N.R.S., Image de la Chimie, suppl. **56**, 89-94 (1983-84)
- [61] S.A.E. Johanson
La Recherche **21** (222), 722-729 (1990)

- [62] G. Demazeau, F. Tresse, Th. Plante, B. Chevalier, J. Etourneau,
C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier
Physica C 153-155, 824-825 (1988)
- [63] H.M. Rietveld
J. Appl. Cryst. 2, 65-71 (1969)
- [64] C. Chaillout, S.W. Cheong, Z. Fisk, M.S. Lehmann, M. Marezio,
B. Morosin, J.E. Schirber
Physica C 158, 183-191 (1989)
- [65] C. Chaillout, J. Chenavas, S.W. Cheong, Z. Fisk, M. Marezio, B. Morosin,
J.E. Schirber
Physica C 170, 87-94 (1990)
- [66] S.N. Ruddlesden, P. Popper
Acta Cryst. 10, 538-539 (1957)
- [67] S.N. Ruddlesden, P. Popper
Acta Cryst. 11, 54-55 (1958)
- [68] M. Hervieu
I.S.M.Ra., Université de Caen
communication privée
- [69] G. Demazeau
Thèse de l'Université Bordeaux I, No d'ordre 419, (1973)

- [70] G. Demazeau, C. Parent, M. Pouchard, P. Hagenmuller
Mat. Res. Bull. 7, 913 (1972)
- [71] J. Zhou, S. Sinha, J.B. Goodenough
Phys. Rev. B 39 (16), 12331-12333 (1989)
- [72] H. von Haas, E. Kordes
Z. Krist. 129, 259-270 (1969)
- [73] G.J. McCarthy, W.B. White, R. Roy
J. of the Amer. Ceram. Soc. 52 (9), 463-467 (1969)
- [74] R.J.D. Tilley
J. of Solid State Chem. 21, 293-301 (1977)
- [75] A.W. Webb, E.F. Skelton, S.B. Qadri, E.R. Carpenter Jr, M.S. Osofsky,
R.J. Soulen, V. LeTourneau
Physica C 162-164, 899-900 (1989)
- [76] J.F. Bringley, B.A. Scott, S.J. La Placa, R.F. Boehme, T.M. Shaw,
M.W. McElfresh, S.S. Trail, D.E. Cox
Nature 347, 263-265 (1990)
- [77] R.D. Shannon
Acta Cryst. A32, 751 (1976)

- [78] P. Ganguly
Thèse de l'université Bordeaux I, No d'ordre 152 (1984)
- [79] J. Stankowski, J. Pichet, C.P. Poole, T. Datta, P.K. Kahol, H.S. Dalal,
J.S. Moodera, J.E. Drum Heller, S.L. Hutton, R.S. Rubins
Ferroelectrics 78, 231-240 (1988)
- [80] J.T. Lewandowski, R. Beyerlein, J.M. Longo, R.A. McCauley
J.of the Amer. Ceram. Soc. 69 (9), 699-703 (1986)
- [81] J. Choisnet, J.M. Bassat, H. Pillière, P. Odier, M. Leblanc
Solid State Comm. 66 (12), 1245-1249 (1988)
- [82] R.A. Mohan Ram, P. Ganguly, C.N.R. Rao, J.M. Honig
Mat. Res. Bull. 23, 501-505 (1988)
- [83] J.D. Jorgensen, B. Dabrowski, Shiyou Pei, D.R. Richard, D.G. Hinks
Phys. Rev B 40, No 4, 2187-2199 (1989)
- [84] A.H. Davies, R.J.D. Tilley
Nature 326, 859-861 (1987)
- [85] J.B. Torrance, Y. Tokura, A. Nazzal
Chemtronics 2, 12à-125 (1987)

- [86] B. Chevalier, A. Tressaud, B. Lépine, K. Amine, J.M. Dance,
L. Lozano, E. Hickey, J. Etourneau
Physica C 167, 97-101 (1990)
- [87] B. Chevalier, A. Tressaud, B. Lépine, C. Robin, J. Etourneau
J. Less Common Met. 164-165, 832-839 (1990)
- [88] A. Wattiaux, J.C. Park, J.C. Grenier, M. Pouchard
C. R. Acad. Sc. Paris 310, série II, 1407-1052 (1990)
- [89] J. Etourneau, B. Chevalier, J.C. Grenier, B. Lépine, J.C. Park,
M. Pouchard, A. Tressaud, A. Wattiaux
Proceedings "23 Reunion Bienal de la Real Societat Espanola de
Quimica", Salamanca, Espagne (1990)
- [90] G.B. Goodenough, N.F. Mott, M. Pouchard, G. Demazeau, P. Hagenmuller
Mat. Res. Bull. 8, 647 (1973)
- [91] T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato
J. Ceram. Soc. Japan 92, 25 (1984)
- [92] B. Buffat
Thèse de l'université Bordeaux I, No d'ordre 802 (1984)
- [93] G. Demazeau, J.L. Marty, M. Pouchard, T. Rojo, J.M. Dance, P. Hagenmuller
Mat. Res. Bull. 16, 47 (1981)

- [94] G. Demazeau, N. Chevreau, L. Fournès, J.L. Soubeyroux, Y. Takeda,
M. Thomas, M. Pouchard
Rev. Chim. Minérale 20, 155 (1983)
- [95] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller
J. of Solid State Chem. 9, 202 (1974)
- [96] P.M. Raccach, J.B. Goodenough
Phys. Rev. 155, 932 (1967)
- [97] V.G. Bhide, D.S. Rajoria, Y.S. Reddy, G. Rama Rao, C.N.R. Rao
Phys. Rev. B 8, 5028 (1973)
- [98] D.S. Rajoria, V.G. Bhide, G. Rama Rao, C.N.R. Rao
J. C. S. Faraday II 70, 512 (1974)
- [99] G. Demazeau, M. Pouchard, M. Thomas, J.F. Colombet, J.C. Grenier,
L. Fournès, J.L. Soubeyroux, P. Hagenmuller
Mat. Res. Bull. 15, 451 (1980) et id. 16, 533 (1981)
- [100] F. Bertaut, F. Forrat
J. Phys. Radium 17, 129 (1956)
- [101] A. Wold, B. Post, E. Banks
J. of the Amer. Chem. Soc. 79, 4911 (1957)

- [102] M. Foex, A. Mancheron, M. Line
C. R. Acad. Sc. 250, 3027 (1960)
- [103] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagemuller
J. of Solid State Chem. 18, 159 (1976)
- [104] J.B. Goodenough, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagemuller
J. of Solid State Chem. 8, 325 (1973)
- [105] K. Hayashi, G. Demazeau, M. Pouchard
C. R. Acad. Sc. 292, 1433 (1981)
- [106] G. Demazeau, I. Omeran, M. Pouchard
Mat. Res. Bull. 11, 1449 (1976)
- [107] K. Hayashi, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagemuller
Mat. Res. Bull. 15, 461 (1980)
- [108] J. Darriet, G. Demazeau, M. Pouchard
Mat. Res. Bull. 16, 1013 (1981)
- [109] O. Muller, R. Roy
Mat. Res. Bull. 4, 39 (1969)
- [110] H.-D. Wasel-Nielen, R. Hoppe
Z. anorg. allg. Chem. 375, 43 (1970)

- [111] A. Harimbola
rapport de stage de maîtrise de Chimie-Physique effectué au
L.C.S.-C.N.R.S. (1988)
- [112] F. Abbattista, M. Vallino, D. Mazza
J. of less Common Metals **110**, 391-396 (1985)
- [113] G. Blasse
J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 2683 (1965)
- [114] D. Baly, K. Plieth
Z. Electrochem. Ber. Bun. Physik. Chem. **59**, 55 (1955)
- [115] F. Abbattista, M. Vallino
Inorg. Chem. Acta **140**, 147-149 (1985)
- [116] F. Abbattista, M. Vallino
Atti. Accad. Sci. Torino **116**, 89 (1983)
- [117] F. Abbattista, M. Vallino
Mat. Res. Bull. **20**, 293 (1985)
- [118] G. Villeneuve, T. Rojo, G. Demazeau, P. Hagenmuller
Mat. Res. Bull. **23**, 1787-1796 (1988)
- [119] E. Oh. Kim
Thèse de l'université Bordeaux I, No d'ordre 911, 73-78 (1987)

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE

	pages
INTRODUCTION.	2-4
CHAPITRE I: Les critères de choix d'un matériau	
pour l'étude des propriétés de supraconduction.	5-30
I.1 / Introduction.	6
I.2 / La structure des oxydes de cuivre supraconducteurs.	6-21
I.2.1 / Les oxydes $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba).	7-11
I.2.2 / Les oxydes $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Ce}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-\delta}$ et $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (Ln = Pr, Nd, Sm).	11-12
I.2.3 / Les oxydes supraconducteurs dans le système Y-Ba-Cu-O.	12-16
I.2.4 / Les supraconducteurs des systèmes Tl-Ba-Ca-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O et Pb-Sr-Nd-Cu-O.	16-19
I.2.5 / Analyse des facteurs structuraux et chimiques communs à ces matériaux.	19-21
I.3 / Sur quelques oxydes de cuivre non supraconducteurs.	21-24
I.3.1 / L'oxyde $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$.	21-22
I.3.2 / Les oxydes $\text{La}_2\text{SrCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ et $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_6$.	22-24
I.3.3 / La spécificité des critères structuraux et chimiques.	24
I.4 / Quelques oxydes supraconducteurs sans cuivre.	24-27
I.5 / Conclusion.	27-28
Tableau I	29-30
CHAPITRE II: Effets de hautes pressions d'oxygène sur La_2CuO_4.	31-102
II.1 / Introduction.	32-33

II.2 / Rappels sur l'oxyde La_2CuO_4 .	33-35
II.3 / Synthèse des échantillons de La_2CuO_4 .	35-36
II.3.1 / Synthèse des composés de départ.	35
II.3.2 / Traitements des composés sous pression d'oxygène.	35-36
II.4 / Caractérisation des échantillons.	36-39
II.4.1 / Analyses radiocristallographiques.	36-38
II.4.2 / Mesures électriques.	38
II.4.3 / Mesures magnétiques.	38
II.4.4 / Analyses thermogravimétriques.	39
II.4.5 / Mesures de masses spécifiques.	39
II.4.6 / Dosages chimiques.	39
II.5 / Etude de quelques paramètres physiques liés aux conditions expérimentales sur les modifications des propriétés structurales et physiques de La_2CuO_4 .	40-45
II.5.1 / Etude de la synthèse à l'air des échantillons de départ.	40-43
II.5.2 / Etude de la synthèse sous pression d'oxygène.	43-45
II.6 / Etude du rôle du paramètre pression d'oxygène sur les modifications des propriétés structurales et physiques de La_2CuO_4 .	45-64
II.6.1 / Préparation des échantillons.	45
II.6.2 / Résultats expérimentaux.	46-64
II.6.2.1 / Etude structurale.	46-56
II.6.2.1.1 / Etude par diffraction des rayons X.	46
II.6.2.1.2 / Etude par diffraction de neutrons.	46-55
II.6.2.1.3 / Etude par microscopie électronique de haute résolution.	55-56

II.6.2.2 /	Conductivité électrique.	56-60
II.6.2.3 /	Etude magnétique.	60
II.6.2.4 /	Etude thermogravimétrique.	60-64
II.6.2.5 /	Etude de la densité.	64
II.6.3 /	Conclusions partielles.	64
II.7 /	Traitements sous très hautes pressions d'oxygène en phase solide.	64-80
II.7.1 /	L'oxydation de La_2CuO_4 en milieu solide.	65-66
II.7.2 /	Caractérisation des échantillons.	67-77
II.7.2.1 /	Etude structurale et chimique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.	67-73
II.7.2.2 /	Mesures électriques.	73-77
II.7.2.3 /	Mesures magnétiques.	77
II.7.3 /	Conclusions partielles.	77-80
II.8 /	Influence des paramètres chimiques.	80-96
II.8.1 /	Rôle de la non stoechiométrie cationique.	80-88
II.8.1.1 /	Cas où le rapport La/Cu est supérieur à 2.	80-81
II.8.1.2 /	Cas où le rapport La/Cu est inférieur ou égal à 2.	81-88
II.8.1.2.1 /	Etude des phases de rapport initial La/Cu < 2.	81-82
II.8.1.2.2 /	Traitement sous pression d'oxygène des phases de rapport initial La/Cu < 2.	82-88
II.8.2 /	Les substitutions cationiques.	88-92
II.8.2.1 /	Substitution partielle au lanthane de l'indium.	88-90
II.8.2.2 /	Substitution partielle au cuivre du nickel.	90-92

II.8.3 / Utilisation de la pression d'azote.	92-96
II.9 / Discussion des résultats.	96-102
II.9.1 / Rappels.	96-98
II.9.2 / Interprétation des résultats.	98-102
CHAPITRE III: Etude de $(\text{LaO})_1(\text{LaCuO}_3)_m$ ($1 < m < 5$) et de	
$\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ ($x \leq 0,20$).	103-125
III.1 / Introduction.	104
III.2 / Rappels sur LaCuO_3 .	104-105
III.3 / Les polytypes intermédiaires	105-108
III.4 / Etude de LaCuO_3 et de matériaux substitués.	108-123
III.4.1 / Synthèse des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$.	110-112
III.4.1.1 / Préparation des phases de structure delafossite LnCuO_2 ($\text{Ln} = \text{Y/La}$).	110-112
III.4.1.2 / Synthèse des oxydes $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$.	112
III.4.2 / Caractérisation par diffraction des rayons X des produits obtenus.	112-116
III.4.3 / Caractérisation physico-chimique des phases obtenues.	117-123
III.4.3.1 / Etude structurale.	117
III.4.3.2 / Mesures de conductivité.	117-120
III.4.3.3 / Etude magnétique.	120-123
III.4.3.4 / Dosages chimiques.	123
III.5 / Conclusion.	123-125

CHAPITRE IV: Etude de l'environnement de Au^(III) dans les phases	
$\text{Ln}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ (Ln = La, Nd, Eu, Sm, Gd).	125-153
IV.1 / Introduction.	127-129
IV.2 / Synthèse des échantillons.	129-130
IV.2.1 / Synthèse directe sous pression d'oxygène.	129-130
IV.4.2 / Synthèse à l'air et recuit sous pression d'oxygène.	130
IV.3 / Résultats expérimentaux.	130-152
IV.3.1 / Détermination du degré d'oxydation de l'or.	131
IV.3.2 / Etude radiocristallographique.	131-136
IV.3.3 / Etude par spectroscopie Mössbauer.	137
IV.3.4 / Etude RMN ⁷ Li de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.	137-146
IV.3.5 / Discussion.	146-147
IV.3.6 / Analyse par la méthode Rietveld du spectre de poudre de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.	147-152
IV.4 / Conclusion.	152-153
CONCLUSION GENERALE.	154-157
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	158-173
TABLE DES MATIERES.	174-189
Sommaire.	175-180
Liste des tableaux et figures.	181-189

LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES

Tableau I: Résumé des compositions des principaux oxydes de cuivre supraconducteurs.	pages 29-30
Tableau II: Données cristallographiques sur La_2CuO_4 .	34
Tableau III: Evolution de T_{cr} et ΔT_{cr} en fonction de la durée de calcination à l'air de La_2CuO_4 .	42
Tableau IV: Données cristallographiques issues du dépouillement des spectres de diffraction de neutrons.	52-53
Tableau V: Comparaison des paramètres de maille a et b déterminés à 4,2 K avec ceux de la littérature.	75
Tableau VI: Evolution des paramètres de maille de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ en fonction de x.	119
Tableau VII: Paramètres de maille des phases $\text{Ln}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$ (Ln = La, Nd, Sm).	133
Tableau VIII: Rapport c_0/a_0 pour différentes phases de type K_2NiF_4 .	135
Tableau IX: Données Mössbauer de ^{197}Au dans $\text{Nd}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$.	139
Tableau X: Diagramme de corrélation des paramètres Mössbauer de divers matériaux renfermant de l'or.	139

- Figure 1: (a) Structure de $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (A = Ca, Sr, Ba).
 (b) Structure de $\text{Nd}_{2-x-y}\text{Sr}_x\text{Ce}_y\text{CuO}_{4-\delta}$.
 (c) Structure de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. 8
- Figure 2: Représentation du basculement des octaédres de cuivre
 (CuO_6) au sein de La_2CuO_4 . 9
- Figure 3: (a) Structure de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.
 (b) Structure de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. 13
- Figure 4: Evolution de T_{cr} en fonction de δ pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. 15
- Figure 5: Représentations schématiques des supraconducteurs du
 système Y-Ba-Cu-O. 17
- Figure 6: Représentations schématiques des supraconducteurs du
 système Tl-Ba-Ca-Cu-O. 18
- Figure 7: Représentation schématique de $\text{Pb}_2\text{Sr}_2\text{NdCu}_3\text{O}_8$. 20
- Figure 8: Projection sur le plan (100) du réseau oxygéné de
 $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20}$. 23
- Figure 9: Représentations schématiques de $\text{La}_2\text{ACu}_2\text{O}_{6+\delta}$
 (A = Sr, Ca) et $\text{La}_{1,9}\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_2\text{O}_6$. 23

- Figure 10: (a) arrangement des tétraèdres de titane dans LiTi_2O_4 .
(b) ordre $\text{Bi}^{(\text{III})}/\text{Bi}^{(\text{V})}$ au sein de BaBiO_3 . 26
- Figure 11: Appareillage de pression d'oxygène. 37
- Figure 12: Spectres PIXE de fluorescence X d'éclats de nacelles
d'alumine. 44
- Figure 13: Evolution de la distorsion orthorhombique (e) de
 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction de la pression d'oxygène (P_{O_2}). 47
- Figure 14: Evolution des paramètres de maille de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$
en fonction de la pression d'oxygène. 48
- Figure 15: Modification de diffractogramme de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en
fonction de la pression d'oxygène. 49
- Figure 16: Modèles structuraux possibles de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. 54
- Figure 17: Clichés de diffraction électronique de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. 57
- Figure 18: Schéma illustrant la superposition possible de
réseaux F et B. 58
- Figure 19: Evolution de la résistivité en fonction de la température
pour divers traitements sous pression d'oxygène. 59

- Figure 20: Evolution de la résistance avant et après traitement sous pression d'oxygène. 61
- Figure 21: Evolution du diamagnétisme de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction de la pression d'oxygène. 62
- Figure 22: Thermogrammes de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ pour $\delta = 0$ et $\delta > 0$. 63
- Figure 23: Schéma de la cellule réactionnelle de l'appareillage de type "Belt". 66
- Figure 24: Diffractogrammes de La_2CuO_4 avant et après traitement sous pression en présence de KClO_3 . 68
- Figure 25: Evolution des paramètres de maille de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction de la température. 69
- Figure 26: Thermogrammes de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ traité sous pression en présence de KClO_3 . 70
- Figure 27: Evolution à température ambiante des paramètres de maille de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ recuit à l'air à différentes températures. 72
- Figure 28: Evolution du diffractogramme de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction de la température. 74

- Figure 29: Evolution de la résistivité de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction de la température. 76
- Figure 30: Spectres RPE de $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ en fonction du traitement sous pression. 78
- Figure 31: Variation de M en fonction de H à 4,2 K pour $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. 79
- Figure 32: Diffractogrammes de La_2CuO_4 et de $\text{La}_{1,85}\text{CuO}_{4-\delta}$ synthétisés à l'air. 83
- Figure 33: Evolution du diffractogramme de $\text{La}_{2-x}\text{CuO}_{4-\delta}$ traité sous P_{O_2} en fonction de x. 85
- Figure 34: Diffractogrammes théoriques de La_2CuO_4 , $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$, et $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. 86
- Figure 35: Evolution du diffractogramme de $\text{LaCuO}_{3-\delta}$ en fonction de δ . 87
- Figure 36: Spectres de Guinier de La_2CuO_4 et $\text{La}_{1,95}\text{In}_{0,05}\text{CuO}_4$. 89
- Figure 37: Variation de la résistivité normalisée de La_2CuO_4 et de $\text{La}_{1,85}\text{In}_{0,05}\text{CuO}_4$ traités sous P_{O_2} . 91
- Figure 38: Diffractogramme de $\text{La}_2\text{Cu}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_4$. 93

- Figure 39: Evolution à 4,2 K des spectres RPE de $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ en fonction de x . 94
- Figure 40: Evolution de la résistance en fonction de la température de La_2CuO_4 traité sous pression d'azote. 95
- Figure 41: Structure de LaCuO_3 . 106
- Figure 42: Diffractogrammes théoriques de La_2CuO_4 , $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$, et $\text{La}_4\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. 107
- Figure 43: Diagramme de phase $T = f(\lambda)$. 109
- Figure 44: Structures de LaCuO_2 et YCuO_2 . 111
- Figure 45: Evolution du diffractogramme de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_2$ en fonction de x . 113
- Figure 46: Schéma de l'enceinte réactionnelle au sein de l'enceinte annulaire de type "Belt". 114
- Figure 47: Profil du traitement thermique sous pression utilisé pour la synthèse des phases $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$. 115
- Figure 48: Diffractogrammes de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$. 117
- Figure 49: Structure de type GdFeO_3 . 118

- Figure 50: Evolution thermique de la résistivité normalisée
de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ pour différentes valeurs de x . 121
- Figure 51: Evolution thermique de la susceptibilité molaire
inverse de $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{CuO}_3$ pour différentes valeurs de x . 122
- Figure 52: Environnement plan-carré de $\text{Au}^{(\text{III})}$ au sein de RbAuO_2
et de CsAuO_2 . 128
- Figure 53: Diffractogrammes de $\text{Ln}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$
(Ln = La, Nd, Sm). 132
- Figure 54: Structure de Nd_2CuO_4 . 136
- Figure 55: Spectre de résonance Mössbauer de ^{197}Au dans
la phase $\text{Nd}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$. 138
- Figure 56: Spectre de résonance Mössbauer de ^{152}Eu dans la
phase $\text{Nd}_{1,50}\text{Eu}_{0,50}\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$. 140
- Figure 57: Spectres RMN du ^7Li dans $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$
en fonction de la température. 142
- Figure 58: Spectre RMN M.A.S. du ^7Li dans $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$. 144

- Figure 59: Représentation schématique des deux arrangements possibles des couches (Li/Fe) au sein de $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_4$. 145
- Figure 60: Clichés de microscopie électronique à balayage de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$. 149
- Figure 61: Diffractogrammes expérimental et théorique de $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$. 150
- Figure 62: Représentations schématiques des diverses hypothèses structurales pouvant décrire $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Au}_{0,50}\text{O}_4$. 151

Vu et approuvé

TALENCE, le